UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**AVALIAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DAS FONTES POLUENTES PARA A
ASSINATURA ISOTÓPICA DE Pb, Zn e Cu DO AEROSSOL ATMOSFÉRICO
DA CIDADE DE SÃO PAULO**

Carlos Eduardo Souto de Oliveira

Orientadora: Profa. Dra. Marly Babinski

TESE DE DOUTORAMENTO
Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

Versão Corrigida

SÃO PAULO

2017

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**AVALIAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DAS FONTES POLUENTES PARA A
ASSINATURA ISOTÓPICA DE Pb, Zn e Cu DO AEROSSOL ATMOSFÉRICO
DA CIDADE DE SÃO PAULO**

Carlos Eduardo Souto de Oliveira

Orientadora: Profa. Dra. Marly Babinski

Tese de Doutorado apresentada junto ao
Instituto de Geociências da Universidade
de São Paulo na área de Geoquímica dos
Processos Exógenos para a obtenção do
título de Doutor em Ciências.

SÃO PAULO

2017

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha catalográfica preparada pelo Serviço de Biblioteca e Documentação do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Souto-Oliveira, Carlos Eduardo

Avaliação da contribuição das fontes poluentes para a assinatura isotópica de Pb, Zn e Cu do aerossol atmosférico da cidade de São Paulo / Carlos Eduardo Souto de Oliveira. – São Paulo, 2017.

186 p.

Tese (Doutorado): IGc/USP
Orient.: Babinski, Marly

1. Poluição do ar 2. Aerossol urbano 3. Megacidades 4. Isótopos de Pb, Zn e Cu 5. Separação por troca iônica

**Aos meus filhos Alice e Vitório
fontes de intensa energia
E à minha companheira Fabiane
que sempre me incentivou**

Agradecimentos

Aos meus pais e avós que cultivaram o terreno para que eu pudesse plantar e colher meus sonhos. Agradeço à minha sogra Neusa que diariamente me ajuda nos afazeres da vida.

Esse trabalho não seria possível sem a orientação e incentivo da Profa. Dra. Marly Babinski que forneceu todos os meios para o desenvolvimento dessa pesquisa. Aprendi muito com sua seriedade em orientar e pesquisar.

À Profa. Dra. Maria de Fátima Andrade pela oportunidade do estágio na *University of Surrey* e também pelo aprendizado na área de ciências atmosféricas e a troca de idéias durante o trabalho.

Ao amigo Dr. Daniel F. Araújo que me ajudou muito no desenvolvimento do procedimento para as análises isotópicas e também na compreensão dos conceitos relacionados aos isótopos de Zn e Cu.

Ao auxílio técnico dos profissionais do CPGeo que foi essencial para as análises isotópicas, em especial à Dra. Izabel R. Ruiz, Dra. Giselle M. Enrich, os químicos Rodrigo Azzi da Silva e Liliane A. Petronilho e à farmacêutica Helem M. Sonoki.

Às alunas de iniciação científica Aline Moraes, Bianca Leite, Vanessa Polon e Noemi Fernandes, que ajudaram muito nas etapas de coleta das amostras e preparo dos materiais para análise.

Durante a etapa de coleta e análises por fluorescência de Raios-X foi muito importante a ajuda dos técnicos Rosana Astolfo e Cássio Kitazato do Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos (LAPAt) do IAG. Agradeço também aos técnicos Ana Lucia M. Loureiro, Fernando G. Moraes e Alcides Ribeiro do Laboratório de Física Atmosférica (LFA) do Instituto de Física da USP.

À CETESB, em nome da Gerente da Divisão de Qualidade do Ar Dra. Maria Helena Martins e da química Maria Lúcia G. Guardani, por disponibilizar a estação de monitoramento da Vila Parisi para as coletas de material particulado em Cubatão. Agradeço também ao apoio dos técnicos do Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente (CEPEMA) pelo apoio durante as coletas em Cubatão.

Ao Prof. Dr. Prashant Kumar da *University of Surrey* pela oportunidade de estágio e também pela colaboração no artigo de CCN e aos colegas da mesma universidade, Farhad Za, Anju, Abdullah e Vikas, por me receberem. Ao Prof. Dr. Dominik Weiss do *Imperial College* pelas colaborações no artigo de metodologia analítica e por fornecer os padrões internacionais de Zn e Cu.

À Profa. Dra. Pérola Vasconcelos do Instituto de Química da USP por fornecer as amostras de material particulado dos túneis.

Ao Prof. Dr. Henrique Barbosa do Instituto de Física (IF) da USP pelas sugestões no artigo de CCN.

Aos amigos e professores do projeto NUANCE, em especial à Profa. Dra. Adalgiza Fornaro (IAG) e aos professores Dr. Américo Kerr (IF) e Dr. Eduardo Landulfo (IPEN) e aos amigos Beatriz Oyama, Fábio Lopes, Bruna Segalin, Angel Vara-Vela, Yann Marien e Ana Paula Mendes.

Aos amigos do Instituto de Geociências pelo convívio e troca de idéias, em especial ao Rodrigo Iriarte, Antomat, Ezequiel e às professoras Dra. Maria Helena Hollanda, Dra. Christine Bourrote, Dra. Veridiana Martins e Dra. Ana Góes.

Aos professores e amigos do UNIFIEO pela convivência e ajuda durante minhas ausências.

Aos meus familiares, em especial ao meu irmão e cunhada pelos bons momentos.

“...O primeiro ar da manhã chama os cheiros da cidade que desperta, aroma de pão recém-dourado, aroma do café recém-moído, e os aromas do ar entram e do ar se apoderam...”

Eduardo Galeano
(As chamadas – Livro do Abraços)

RESUMO

As altas concentrações de aerossol fino e ultrafino observadas na atmosfera de áreas urbanas possuem um importante papel no clima local e global, devido sua interação com a radiação solar e também pela característica de formação dos núcleos de condensação de nuvens (CCN). Essas altas concentrações de partículas são responsáveis pela poluição do ar, atualmente considerada como o principal problema ambiental para a saúde pública no mundo, sendo relacionada ao câncer, doenças respiratórias, cardiovasculares e o mal de Alzheimer. Nesse contexto, o presente trabalho almejou a caracterização e discriminação de fontes poluentes para o aerossol atmosférico da cidade de São Paulo, utilizando os isótopos de Pb, Zn e Cu simultaneamente. Além disso, nesse estudo também foi realizada a avaliação do efeito das fontes locais e remotas para a ativação do CCN na atmosfera dessa região. São Paulo é a maior cidade da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), que por sua vez é a maior megacidade da América do Sul, e está entre as dez maiores do mundo. Amostras de aerossol urbano foram coletadas no inverno de 2013 e verão de 2014 na cidade de São Paulo. Ao mesmo tempo foram coletadas, em São Paulo e Cubatão, amostras de fontes poluentes importantes para a RMSP, como aquelas relacionadas ao tráfego veicular (combustíveis, pneu, poeira de rua e aerossol de túnel), construção civil (cimento) e à área industrial de Cubatão (aerossol). Adicionalmente, foram medidas no inverno de 2014 a concentrações de CCN, a distribuição por tamanho e a concentração em número das partículas. As determinações das composições isotópicas de Pb, Zn e Cu foram realizadas com um novo procedimento analítico, desenvolvido para a separação sequencial e purificação desses elementos, a partir de uma mesma solubilização de amostra, seguida pelas análises por espectrometria de massas empregando MC-ICP-MS e TIMS. A validação da exatidão e precisão desse procedimento foi realizada pela análise de amostras de materiais de referência, aerossol e fontes poluentes. Com base nos dados isotópicos das fontes poluentes, o tráfego veicular foi diferenciado da área industrial de Cubatão utilizando as assinaturas isotópicas de Pb dessas fontes, que demonstraram grande reprodutibilidade quando comparadas com estudos anteriores. Adicionalmente, as assinaturas isotópicas da poeira de rua e dos pneus foram discriminadas das emissões veiculares em um diagrama $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. As assinaturas isotópicas de Zn e Cu da poeira de rua, emissões veiculares e cimento foram discriminadas em um diagrama $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$ vs $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$. As contribuições das fontes para as composições isotópicas de Pb e Zn, determinadas no aerossol da cidade de São Paulo, foram quantificadas utilizando modelos de mistura ternária. Nesses modelos o tráfego veicular (57 a 66%) foi predominante, seguido pela fonte não-caracterizada (25 a 32%), que mostrou uma assinatura isotópica de Pb e Zn específica observada nas duas campanhas. A área industrial de Cubatão apresentou contribuições de 11 a 17%, enquanto a poeira de rua contribuiu em até 18% para as assinaturas de Pb e Zn no aerossol. No inverno de 2014, o tráfego veicular local, o sal marinho e a queima de biomassa foram identificadas nas amostras de aerossol por análises de PMF, trajetórias de massas de ar e pelo sistema lidar. Também foram observados eventos de formação de aerossol secundário em 35% dos dias de medição. A ativação de CCN foi menor durante o dia em relação ao período noturno, sendo esse padrão associado principalmente as emissões do tráfego veicular local. Comparando os dias com contribuições das fontes remotas, pôde-se concluir que o material particulado proveniente do tráfego veicular durante o dia mostrou o maior efeito

nos parâmetros de ativação de CCN em comparação com as fontes remotas de sal marinho e queima de biomassa.

Palavras Chaves: Poluição do ar, Aerossol urbano, Fontes poluentes, Megacidades, isótopos Pb, Zn e Cu, Núcleos de condensação de nuvens, Aerossol secundário.

ABSTRACT

Fine and ultrafine aerosol particles in high concentrations found in the atmosphere of urban areas, play an important role in local and global climate through interaction with solar radiation and cloud condensation nuclei (CCN) formation. These high concentrations of particles are related to the air pollution, which is the major environmental problem to the public health in the world, related with cancer, cardiovascular, respiratory and Alzheimer diseases. In this context, this study reports the simultaneous use of Pb, Zn and Cu to characterize and discriminate pollutant sources of the atmospheric aerosol from São Paulo City and evaluate the effect of local and remote sources to CCN activation in the atmosphere of this area. São Paulo is the main city of Metropolitan Area of São Paulo (MASP), which is the largest megacity in South America and rank among the ten most populous in the world. Urban aerosol samples were collected during winter of 2013 and summer of 2014 in the São Paulo city. At the same time, samples of the main pollutant sources of MASP, were sampled in São Paulo and Cubatão, such as vehicular traffic (fuels, tyres, road dust and tunnel aerosol), construction (cement) and aerosol from Cubatão industrial area. In addition, CCN concentrations, particle number concentrations and size distributions were measured during the winter of 2014 in the same sampling site. The Pb, Zn and Cu isotopic composition were determined by a new analytical procedure, developed to sequential separation of these elements, using a unique sample dissolution, followed by mass spectrometry analysis by MC-ICP-MS and TIMS. Analytical procedure validation of Accuracy and precision was carried with reference materials, aerosol and pollutant source samples. Based on isotopic data obtained on the pollutant sources, vehicular traffic was differentiated from Cubatão industrial area, using Pb isotopic fingerprints of this sources, which showed long term reproducibility when compared with previous studies. In addition, road dust and tyre isotopic signatures were discriminated from vehicular emissions in a $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ four isotope plot. Interestingly, Zn and Cu isotopic fingerprints of road dust, vehicular emission and cement was distinguished in a $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$ vs $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ four isotope plot. In order to quantify contributions of sources to Pb and Zn isotopic compositions determined in aerosol from São Paulo city, ternary mixing models were performed. In these models, vehicular traffic accounted to the main contribution (57 to 66%), followed by non-characterized source (25 to 32%), with a specific Pb and Zn isotopic signature identified in aerosol during the two campaigns. Cubatão industrial area showed contributions of 11 to 17%, whereas road dust contributed 18% to Pb and Zn isotopes in aerosol. In the winter of 2014, local vehicular traffic, sea salt and biomass burning were identified in aerosol by PMF, air masses trajectories and lidar analysis. Some new particle formation (NPF) events were identified on 35% of the sampling days. CCN activation was lower during the daytime compared to nighttime periods, a pattern that was found to be associated mainly with local road-traffic emissions. Comparing the days with remote sources events, we concluded that particulate matter from local vehicular emissions during the daytime have a greater

effect on CCN activation parameters than that from sea salt and biomass burning remote sources.

Keywords: Air pollution, Urban aerosol, Pollutant sources, Megacities, Pb, Cu, Zn isotopes, Cloud Condensation Nuclei.

1 INTRODUÇÃO

O material particulado (MP) atmosférico pode ser proveniente de fontes primárias, emitidas diretamente por atividades antrópicas ou processos naturais, ou ainda ser formado na atmosfera como aerossol secundário, por processos de nucleação a partir de gases precursores. As altas concentrações e o tamanho do material particulado na atmosfera têm um importante impacto no clima, uma vez que a interação entre a radiação solar e o aerossol, por processos de absorção e espalhamento, apresenta um papel considerável na temperatura e balanço energético da Terra. Outra característica central do aerossol está relacionada à formação dos núcleos de condensação de nuvens (CCN, *cloud condensation nuclei*), que por sua vez, tem grande relevância nos sistemas climáticos, visto o efeito direto das nuvens no fluxo da luz solar e aquecimento do planeta. Além disso, as nuvens são fundamentais no ciclo hidrológico e apresentam um poderoso sistema de convecção ascendente que transporta energia, umidade, gases e partículas da superfície terrestre para elevadas altitudes da atmosfera (IPCC, 2013).

Apesar da grande relevância dos CCNs para o clima, poucos trabalhos avaliaram o impacto da poluição atmosférica das megacidades na formação dos mesmos (Bulkart et al., 2011; Yue et al., 2011; Leng et al., 2013; Zhang et al., 2014). Na América Latina, existe apenas dois estudos, um realizado na Cidade do México (Baumgardner et al., 2004; Wang et al., 2010) e outro na cidade de São Paulo (Almeida et al., 2014) que mostraram a importância da formação do aerossol secundário e a composição química, respectivamente, na modelagem das concentrações de CCN. Portanto, a necessidade de trabalhos que avaliem o impacto da contribuição das principais fontes locais e remotas na ativação de CCN em grandes centros urbanos fica evidente.

Atualmente a poluição do ar é considerada o maior problema ambiental relacionado à saúde pública no mundo, que atinge principalmente populações de grandes cidades, devido aos altos índices de poluentes. A Organização Mundial da Saúde (OMS, *World Health Organization*) estima que mais de 80% da população mundial que vive em centros urbanos, nos quais a qualidade do ar é monitorada, respiram ar com quantidades de partículas acima dos níveis recomendados (WHO, 2016). Em 2013, foram estimadas cerca de 7 milhões de mortes prematuras no mundo e 3,7 milhões de mortes relacionadas à poluição do ar (WHO, 2016). Essas mortes normalmente estão relacionadas às doenças cardiovasculares e pulmonares (Trippetta et al., 2015). Um estudo realizado

recentemente, associou a maior incidência do mal de Alzheimer a populações expostas à poluição por tráfego veicular (Maher et al., 2016).

Esse cenário tem motivado a realização de grandes projetos, envolvendo equipes multidisciplinares, que avaliem o impacto da poluição atmosférica das grandes cidades na saúde pública e no clima regional e global. Um desses projetos foi realizado na Cidade do México (MILAGRO, *Impact on Regional and Global Environments field experiment*, Paredes-Miranda et al., 2009) e outro está em andamento em cidades da Europa (iSCAPE - *Improving the Smart Control of Air Pollution in Europe*), além de vários outros já realizados ou em andamento. Na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), classificada entre as 10 maiores megacidades do mundo, os trabalhos realizados no âmbito do projeto NUANCE (*Narrowing the Uncertainties on Aerosol and Climate Changes in São Paulo State*), incluindo esta tese de doutoramento, trouxeram avanços na compreensão da composição química e na modelagem do aerossol da região (Brito et al., 2013; Nogueira et al., 2014; Vara-Vela et al., 2015; Oyama et al., 2015; Hetem & Andrade et al., 2016; Dominutti et al., 2016; Souto-Oliveira et al., 2016).

Nesses projetos, a discriminação e quantificação das fontes poluentes para a atmosfera exercem papel central na avaliação do impacto da poluição na saúde e no clima, como também para a orientação de políticas de controle de emissões. Na cidade de São Paulo diversos trabalhos foram desenvolvidos para quantificar a participação das fontes de material particulado atmosférico utilizando os modelos receptores e análises multivariadas (Boueres & Orsini, 1981; Orsini et al., 1986; Andrade et al., 1994; Castanho & Artaxo, 2001; Albuquerque, 2005; Miranda et al., 2002 e 2012; Sanchez-Ccoyllo & Andrade, 2002; Miranda & Andrade, 2004; Oyama, 2010; Andrade et al., 2012). Apesar da importância desses trabalhos na quantificação de fontes, o uso das concentrações elementares como variáveis nos modelos receptores é uma limitação importante, devido a falta de marcadores químicos específicos para cada fonte, o que afeta na identificação e discriminação das mesmas.

Nesse aspecto a caracterização das composições isotópicas de chumbo em fontes poluentes tem permitido traçar essas fontes em diferentes compartimentos ambientais. O primeiro estudo relacionado a essa aplicação utilizou os isótopos de chumbo para comprovar a origem das grandes quantidades do metal liberadas para a atmosfera global, entre 1960 e 1970, provenientes da queima da gasolina contendo o aditivo de Pb-tetraetila (Chow & Johnstone, 1965). As assinaturas isotópicas do Pb-tetraetila também foram

identificadas em compartimentos ambientais como turfas (Farmer et al., 2005; Weiss et al., 2007) e sedimentos (Hu et al., 2011; Etler et al., 2004; Monna et al., 2000). No entanto, a eliminação do Pb-tetraetila da gasolina e a homogeneização das composições isotópicas do chumbo antropogênico, tem limitado a diferenciação de fontes poluentes para a atmosfera (Sangster et al., 2000; Cheng & Hu, 2010). Apesar disso, três trabalhos realizados na cidade de São Paulo discriminaram as fontes geogênica, veicular e industrial, utilizando as razões isotópicas de chumbo (Aily, 2001; Gioia et al., 2010, 2016).

Recentemente, alguns estudos combinaram o uso dos isótopos de Pb e de outros sistemas isotópicos (C, Sr, Hg) para a identificação e discriminação das principais fontes atmosféricas em diferentes regiões (Widory, et al., 2004, 2010; Cloquet et al., 2006; Dolgoplova et al., 2006; Guéguen et al., 2012; Sherman et al., 2015). Além desses, os isótopos de Zn têm demonstrado grande potencial para a identificação das emissões industriais resultantes dos processos de fundição do metal (Sonke, et al. 2008; Mattielli et al., 2009) e queima de carvão (Borrok et al., 2010; Ochoa & Weiss, 2015). Adicionalmente, as composições isotópicas deste metal foram empregadas para traçar as principais fontes de Zn na atmosfera em áreas urbanas (Cloquet et al., 2006; Gioia et al., 2008; Ochoa et al., 2016) e remotas (Dong et al., 2013; Voldrichova et al., 2014). A associação dos isótopos de Zn e Cu com os fatores de enriquecimento de alguns metais (Pb, Zn, Cu, Fe) demonstrou grande potencial na identificação das fontes poluentes atmosféricas nas cidades de Londres e Barcelona (Ochoa et al., 2016).

Apesar dos importantes avanços e do potencial dos isótopos de Pb, Cu e Zn para traçar fontes poluentes na atmosfera, não existem trabalhos na literatura que tenham usado esses isótopos simultaneamente. A grande dificuldade em analisar os isótopos desses três elementos, em uma mesma amostra de material particulado, está relacionada às baixas concentrações e à necessidade de garantir baixos brancos analíticos durante os procedimentos laboratoriais.

Nesse contexto o presente trabalho foi integrado por três objetivos centrais com temas transdisciplinares que conectam as áreas de geoquímica isotópica e ciências atmosféricas. O primeiro desses objetivos foi desenvolver um procedimento analítico exato e preciso para a determinação simultânea dos isótopos de Pb, Cu e Zn em amostras de material particulado e de fontes poluentes, que apresentam matrizes complexas e variadas. O outro objetivo desse trabalho foi discriminar e quantificar a contribuição das

principais fontes poluentes atmosféricas para o aerossol da cidade de São Paulo. Para isso foram caracterizadas as composições isotópicas de Pb, Cu e Zn em amostras de importantes fontes poluentes para a RMSP, como aquelas relacionadas ao tráfego veicular (combustíveis, pneus, aerossol de túnel, poeira de rua), construção civil (cimento) e à área industrial de Cubatão (aerossol). A terceira meta se pautou na avaliação dos impactos das fontes atmosféricas locais e remotas, e também da formação do aerossol secundário, na formação de CCNs.

Esse trabalho está estruturado em capítulos, sendo que, no capítulo 2 foi elaborada uma breve revisão dos temas transversais e as pesquisas recentes, que servem de alicerce e motivação para a presente tese. No capítulo 3, os princípios das técnicas analíticas e os procedimentos empregados são descritos, enquanto que, no capítulo 4 são apresentados os resultados na forma de artigos científicos, com exceção do item 4.3. Por último, as considerações finais e as propostas de trabalhos futuros são descritas no capítulo 5.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Essa revisão tem como principal objetivo sintetizar os fundamentos e as pesquisas atuais que dão base a esse trabalho. Na primeira seção serão abordadas sucintamente as características gerais do aerossol atmosférico e os seus efeitos na saúde e no clima. Nas seções seguintes serão discutidos os processos de formação de partículas e dos núcleos de condensação de nuvens, as técnicas de quantificação de fontes baseadas em modelos receptores e também no uso dos isótopos de Pb, Cu e Zn para a identificação, caracterização e discriminação de fontes poluentes no aerossol urbano.

2.1 Características e fontes do material particulado na atmosfera e os impactos da poluição na saúde e no clima

O aerossol atmosférico pode ser definido como a suspensão de partículas sólidas ou líquidas em um gás (atmosfera), sendo comumente denominado material particulado (MP). Esse pode ser emitido diretamente pelas fontes (naturais ou antrópicas), conhecido como aerossol primário, ou formado na atmosfera por processos de conversão gás-partícula e nucleação, denominado aerossol secundário. As fontes naturais resultam de atividades que ocorrem no ambiente, tais como erosão das rochas, ressuspensão de poeira, *spray* de sal marinho, queima de biomassa ou emissões vulcânicas. Além disso, uma fração importante do MP emitido por esse tipo de fonte corresponde às partículas biológicas, tais como microorganismos (bactérias e algas), fungos, vírus e outros fragmentos dessa origem (Fuzzi et al., 2015). Por outro lado, as fontes antropogênicas, caracterizadas principalmente pelas emissões veiculares ou industriais, queima de resíduos e construções, são predominantes nos grandes centros urbanos ou áreas industriais (Seinfeld & Pandis, 2006; Raes et al., 2000).

Genericamente as partículas são constituídas por uma fração inorgânica, representada por sais dos íons sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-), cloreto (Cl^-), amônio (NH_4^+) e óxidos contendo variados metais (Ca, Na, Sr, Pb, Cu, Zn, Fe, Al, etc.) (Seinfeld & Pandis, 2006; Calvo et al., 2013). A composição química e isotópica dos compostos presentes nas partículas é determinada pelas fontes originárias dessas, sendo uma importante informação para as técnicas e estudos de identificação e quantificação das principais fontes poluentes para a atmosfera.

A fração orgânica do MP, que compreende cerca de 40% em centros urbanos, é ainda uma fração pouco estudada. Basicamente é constituída por carbono elementar (grafítico ou fuligem) na forma de *Black Carbon* (BC), definido como a fração composta essencialmente por carbono que absorve luz, que deve ter a nomenclatura compatível com a sua forma de medição (Petzold et al., 2013). A fração orgânica é composta também por variadas moléculas orgânicas hidrofílicas, como os ácidos mono- ou di-carboxilícos de cadeia curta, ou hidrofóbicas (hidrocarbonetos de cadeias longas, por exemplo), que apresentam relevante efeito nas propriedades do aerossol em absorver água e atuar como núcleo de condensação de nuvens (CCN, *cloud condensation nuclei*) ou núcleos de gelo (Andreae & Rosenfeld, 2008).

O tamanho das partículas é uma propriedade física importante que determina o tempo de vida do aerossol na atmosfera, a sua toxicidade e também a facilidade em atuar na formação de CCN. Essencialmente, o tamanho das partículas é classificado de acordo com o seu processo de formação, de maneira que as partículas das modas fina ($< 2,5 \mu\text{m}$) e ultrafina ($< 0,1 \mu\text{m}$, UFP, *ultrafine particles*) são produzidas por processos de nucleação e crescimento. Por outro lado, as partículas da moda grossa ($> 2,5 \mu\text{m}$) são produzidas por processos mecânicos (Seinfeld & Pandis, 2006). No entanto, recentes estudos têm mostrado que processos de abrasão de pneus e freios, ou mesmo demolição e reciclagem de concreto, que liberam enormes quantidades de MP no ambiente, são importantes fontes de partículas finas e ultrafinas (Kumar & Morawska, 2014; Fuzzi et al., 2015).

As altas concentrações de material particulado (MP) na atmosfera com tamanhos menores que $10 \mu\text{m}$ (MP_{10}), classificada como fração inalável, estão geralmente associadas a importantes efeitos à saúde pública. Esses efeitos estão relacionados a doenças nos sistemas cardiovascular e respiratório como o câncer de pulmão, que são as principais responsáveis pelo aumento dos índices de morbidade e mortalidade de populações expostas ao ar poluído, normalmente moradoras de grandes centros urbanos. A Organização Mundial da Saúde (OMS, *World Health Organization*) estima que mais de 80% da população mundial que vive em centros urbanos, nos quais a qualidade do ar é monitorada, respiram ar contendo partículas acima dos níveis recomendados por esse mesmo órgão para MP_{10} e $\text{MP}_{2.5}$ (tabela 2.1) (WHO, 2016). Esse é um dado preocupante, considerando que mesmo abaixo dessas concentrações recomendadas foram observados efeitos adversos à saúde. Em 2012, foram estimadas cerca de 7 milhões de mortes

prematuras no mundo e 3,7 milhões de mortes relacionadas à poluição do ar (WHO, 2015).

As partículas finas e ultrafinas (UFPs, *ultrafine particle*) merecem especial atenção, visto que, além de permanecerem mais tempo na atmosfera até a deposição, atingem regiões mais profundas do trato respiratório, como os alvéolos pulmonares. A exposição por longos períodos a partículas menores que 1 μm , ligadas a Cd, Cr, Ni e Pb, é associada a efeitos carcinogênicos (Trippetta et al., 2015). No caso das UFPs essas podem passar dos pulmões para a corrente sanguínea atingindo diversos órgãos e, portanto, são responsáveis por efeitos importantes à saúde, não relacionados às partículas maiores (HEI, 2013). Um trabalho recente identificou uma quantidade acentuada de partículas de magnetita com diâmetros < 200 nm em tecidos do cérebro que podem estar associadas à ocorrência de doenças neurodegenerativas como o mal de Alzheimer. Essas partículas formadas em processos de combustão e fricção ocorridos em altas temperaturas nas fontes antrópicas, entram no cérebro pelo tubo olfativo podendo ser danosas, devido suas propriedades redox, magnéticas e de carga superficial (Maher et al., 2016). Um outro estudo identificou o aumento da incidência de Alzheimer e demência em populações mais expostas ao ar poluído pelo tráfego de veículos (Oudin et al., 2016).

Com o intuito de garantir a qualidade do ar, principalmente em regiões poluídas, organizações internacionais como a OMS, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, *Environment Protection Agency*) e a União Européia, estabeleceram padrões de qualidade para as concentrações de partículas grossas (MP₁₀) e finas (MP_{2,5}). No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e, recentemente no estado de São Paulo, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) estabeleceram valores orientadores para a qualidade do ar, baseando-se em diretrizes da OMS (tabela 2.1).

A qualidade do ar começou a ser monitorada na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) a partir da década de 70, pela CETESB, devido a necessidade de controlar os altos níveis da poluição industrial da época, principalmente nas regiões de Cubatão e Mauá. Esse problema se acentuou com o aumento do tráfego veicular nas décadas seguintes. Vale destacar que em 2013 todas as estações de monitoramento da qualidade do ar na RMSP e na cidade industrial de Cubatão, localizada próxima à RMSP,

apresentaram valores acima dos padrões estabelecidos pela OMS para PM_{2,5} ao menos em uma ocasião no ano (CETESB, 2014).

Em relação às partículas menores que 1 µm (PM₁) ou UFPs, que apresentam potencialmente um alto efeito tóxico à saúde, ainda não existem níveis seguros estabelecidos para a qualidade do ar, sendo uma lacuna a ser explorada em futuros trabalhos. Essas partículas são principalmente medidas na forma de concentrações em número de partículas (PNC, *particle number concentration*) ao invés de massa, uma vez que, apresentam contribuição mais significativa para o número do que para a massa do aerossol (Kumar et al., 2014; Fuzzi et al., 2015).

Tabela 2.1 – Valores orientadores de qualidade do ar estabelecidos por órgãos nacionais e internacionais.

Órgãos	MP ₁₀ (µg m ⁻³)	Tempo de amostragem	MP _{2,5} (µg m ⁻³)	Tempo de amostragem
OMS	50	24 h	10	MAA ²
USEPA	150 ¹	24 h	15	MAA ²
União Européia	50	24 h	25	MAA ²
CONAMA ³	150 ¹	24 h	-	-
CONAMA ⁴	50	MAA ²	-	-
PQSP	120	24h	60	24h
PQSP	40	MAA ²	20	MAA ²

1- Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano, em uma média de 3 anos

2- MAA - Média Aritmética Anual

3- PQAr – Padrão de Qualidade do Ar diário

4- PQAr – Padrão de Qualidade do Ar anual

OMS – Organização Mundial de Saúde

PQSP – Padrões de Qualidade do Estado de São Paulo

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

USEPA - *United States Environmental Protection Agency*

Os efeitos das altas concentrações de MP no clima estão relacionados principalmente às propriedades de absorção e espalhamento da radiação pela interação com as partículas e também à formação dos CCNs e dos núcleos de gelo que afetam o balanço radiativo e os processos de precipitação. Em estudos realizados na Amazônia foi evidenciado que durante as queimadas predominam altas concentrações de partículas (2000 a 8000 cm⁻³). Nessas condições foram observadas nuvens formadas (*smoky clouds*) em maiores altitudes (~ 7 km), com diâmetro em torno de 100 nm que, por sua vez, favorecem as tempestades e chuvas de granizo. Por outro lado, nuvens formadas em condições de atmosfera limpa (*blue and green ocean*), quando foram observadas um menor número de partículas (500 cm⁻³) com maiores diâmetros (130 a 170 nm),

predominaram em baixas altitudes (~ 1 km) favorecendo as chuvas leves e regulares (Andreae et al., 2004).

2.2 Processo de formação de partículas e dos núcleos de condensação de nuvens e os efeitos da poluição

2.2.1 Formação de partículas e concentrações em número

A formação de aerossol secundário representa uma importante fonte de partículas para atmosfera, sendo responsável por parte das concentrações em massa de $MP_{2,5}$ e em número das UFPs em áreas urbanas. Um recente trabalho apontou que aproximadamente metade das UFPs encontradas em 7 cidades da Europa são provenientes da nucleação de partículas na atmosfera, que afeta principalmente a concentração em número do aerossol menor que 100 nm (Fountoukis et al., 2012). Um outro estudo apontou que as altas concentrações de $MP_{2,5}$, responsáveis pelas névoas de poluição nas megacidades de Xi'an e Beijing, na China, têm grande contribuição das partículas secundárias. De acordo com o estudo, esse mesmo processo foi responsável pela histórica névoa de poluição persistente (*smog* ou “*big smoke*”) que matou de 4 a 8 mil pessoas em Londres entre janeiro e fevereiro de 1953 (Wang et al., 2016).

A formação do aerossol secundário envolve basicamente as etapas de nucleação e crescimento das partículas por condensação de vapores de compostos orgânicos voláteis e semi voláteis e pela coagulação de partículas menores. Vários estudos concluíram que a etapa de nucleação tem como componente chave o H_2SO_4 com a participação de água e grupos básicos como NH_3 e aminas que contribuem significativamente para o aumento da velocidade de nucleação (Holmes, 2007; Yue et al., 2011; Andreae, 2013; Fuzzi et al., 2015; Wang et al., 2016; Long et al., 2016). Além desses, as condições físico-químicas da atmosfera são importantes para a manutenção das reações fotoquímicas, como a radiação solar UV-Vis, ozônio (O_3), dióxido de enxofre (SO_2) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Donahue et al. (2013) modelaram a contribuição de vapores de compostos orgânicos secundários (SOAs, *secondary organic aerosol*) polifuncionais na estabilização dos agrupamentos de H_2SO_4 e direcionamento da formação dos novos núcleos de partículas. Os SOAs são provenientes da oxidação de compostos orgânicos voláteis primários (VOCs, *volatile organic compounds*), que resultam em moléculas com grupos polares, as quais são menos voláteis. Portanto, a principal contribuição dos SOAs está relacionada ao crescimento das partículas pela condensação nas superfícies dos

núcleos formados (Hallquist et al., 2009; Riipinen et al., 2011; Zhu et al., 2014; Wang et al., 2016). A figura 2.1 ilustra sucintamente o processo de formação e crescimento das partículas, assim como a formação dos CCNs, discutidos a seguir.

Figura 2.1 – Esquema de formação e crescimento das partículas de aerossol a partir de gases precursores provenientes de fontes biogênicas e antropogênicas. A formação dos núcleos de condensação de nuvens (CCN) também está ilustrada, conforme o vapor de água (em azul) se condensa nas partículas maiores (Figura modificada de Riipinen et al., 2011).

Além do aerossol secundário, as fontes primárias antropogênicas representam uma importante contribuição para a emissão de nanopartículas ($< 1000 \text{ nm}$), sendo que o tráfego veicular corresponde à principal fonte emissora em áreas urbanas e megacidades (Kumar et al., 2014). Nessas áreas, habitualmente são observadas as máximas PNCs associadas aos horários de *rush* (manhã e tarde), características da emissão veicular (Fuzzi et al., 2015; Bae et al., 2010). De acordo com uma compilação realizada por Paasonen et al. (2013) relacionada ao inventário de emissões de nanopartículas (3 a 1000 nm) em 28 cidades europeias, os resultados mostram que o transporte rodoviário é responsável por 60% das emissões, enquanto as formas de transporte não-rodoviárias, como os navios e trens, e combustão doméstica, contribuem com 19% e 13%, respectivamente. Em medições realizadas a cerca de 10 m de distância das vias de tráfego, como em ruas ou avenidas com prédios (*street canyons*), que dificultam a dispersão dos poluentes, foram observadas PNCs de $3,08 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ em Nova Deli (Índia) e $1,20 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ em Shanghai (China) em comparação com a média de $0,32 \pm 0,16 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ para cidades europeias

(Londres, Barcelona, Berlin, Zurique, entre outras). Além das várias considerações metodológicas e meteorológicas que contribuem para a variabilidade dos valores, os padrões de emissão de número de partículas para os veículos a diesel e gasolina, estabelecidos pela União Européia, representam um fator importante para as menores concentrações em relação às observadas em Nova Deli e Shangai (Kumar et al., 2014).

2.2.2 Formação dos núcleos de condensação de nuvens

As gotas de nuvem são formadas na atmosfera a partir da condensação do vapor de água supersaturado em partículas de aerossol. Portanto, as partículas com potencial para serem ativadas na forma de gotas são classificadas como núcleos de condensação de nuvens. A capacidade do aerossol em atuar como CCN depende principalmente do tamanho (efeito Kelvin) e composição química (lei de Raoult's ou efeito do soluto) das partículas. Essas duas propriedades são ponderadas na teoria de Köhler, representada na figura 2.2, que ilustra a ativação de gotas em partículas de sulfato de amônio $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$. De acordo com a figura, essa ativação é facilitada em partículas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ de maior diâmetro. Como exemplo, partículas de $0,1 \mu\text{m}$ (linha verde) necessitam de uma supersaturação crítica de 0,15% para a ativação, enquanto partículas de $0,05 \mu\text{m}$ (linha vermelha) necessitam de uma supersaturação em torno de 0,45% (Seinfeld & Pandis, 2006).

A importância do efeito Kelvin está relacionada aos fundamentos da termodinâmica que descrevem que a pressão de vapor em uma superfície plana é menor em relação a uma superfície curva. Por outro lado, a lei de Raoult's prevê que a pressão de vapor da água em soluções é menor em relação a água pura. Dessa forma, alguns estudos que validaram a teoria de Köhler mostraram que gotas de água pura (linha tracejada) necessitariam de uma supersaturação 8 vezes maior em relação a uma solução, contendo íons, para serem ativadas. Portanto, o aumento da quantidade de compostos hidrofílicos no aerossol, como sais ou moléculas polares, favorece a ativação de partícula na forma de CCN em supersaturações menores, enquanto substâncias hidrofóbicas apresentam comportamento oposto (Seinfeld & Pandis, 2006; Andreae & Rosenfeld, 2008).

Figura 2.2 – Curvas de Köhler que mostram o equilíbrio da supersaturação do vapor de água em relação aos diâmetros das gotas para água pura (linha tracejada) e gotas contendo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (linhas coloridas). As linhas coloridas indicam para as condições de supersaturação críticas para a ativação das gotas ($> 10 \mu\text{m}$) em diferentes diâmetros de partículas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ secas. (Figura extraída de Andreae & Rosenfeld, 2008).

O uso de parâmetros para medir a eficiência do aerossol atuar como CCN é fundamental para avaliar as características das partículas em variados tamanhos e composições químicas, resultantes da mistura de diferentes fontes na atmosfera. Um desses parâmetros conhecido como fração ou razão ativada (AR, *activated ratio*), é calculado pela relação CCN/PNC. A concentração do CCN é medida pela quantidade de partículas ativadas em uma câmara de supersaturação, enquanto o PNC corresponde ao total de partículas que entraram na câmara. Apesar da utilidade desse parâmetro para comparar as propriedades intrínsecas dos aerossóis relacionadas ao tamanho e composição química para a nucleação de gotas, a diferenciação dessas propriedades é importante para estudar o efeito de diferentes composições químicas na ativação de CCN. Para isso, o aerossol é selecionado em frações de partículas monodispersas de tamanhos específicos que são submetidas sequencialmente à câmara de supersaturação, então o AR é calculado para os diferentes intervalos de tamanho de maneira a obter o espectro de ativação de CCN (Fig. 2.3). A partir desse é possível calcular o diâmetro de ativação (D_{act}) das partículas, que corresponde ao diâmetro necessário para que 50% das partículas sejam ativadas ($\text{AR} = 0,5$) (Frank et al., 2006; Andreae & Rosenfeld, 2008)

A partir da figura 2.3 se evidencia que partículas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e aerossol marinho são facilmente ativadas para CCN em menores diâmetro, enquanto aquelas provenientes do aerossol continental, com níveis regionais de poluição, e também diretamente emitidas pelos processos de queima de biomassa têm sua ativação dificultada pela composição química, necessitando de maiores diâmetros para isso (Andreae & Rosenfeld, 2008). Um estudo realizado no Golfo do México associou os maiores valores de D_{act} (> 80 nm), em supersaturação de 0,44%, com as fontes antropogênicas contendo frações orgânicas ricas em hidrocarbonetos, enquanto o aerossol marinho apresentou os menores valores (Quinn et al., 2008). Além do efeito das fontes poluentes ou naturais na ativação dos CCNs, o envelhecimento do aerossol de fontes poluentes, como plumas de queimadas ou combustíveis fósseis, contribui significativamente para o aumento da hidrofiliidade desse, devido às transformações das moléculas apolares pela substituição por grupos polares nos SOAs (Andreae et al., 2004; McFiggans et al., 2006; Quinn et al., 2008; Furutani et al., 2008; Dusek et al., 2010; Bougiatioti et al., 2011; Zhang et al., 2014).

Figura 2.3 – Espectro de ativação do CCN de diferentes tipos de aerossol submetidos a supersaturação de 0,4% (Figura extraída de Frank et al., 2006).

2.3 Modelos receptores e sistemas de análise multivariada para a quantificação de fontes de material particulado na atmosfera

A identificação e quantificação das principais fontes poluentes da atmosfera em grandes centros urbanos é uma tarefa fundamental para orientar políticas de controle da poluição. Conforme discutido nas seções anteriores, essas fontes predominantemente antropogênicas são responsáveis pelas altas concentrações de MP e, por consequência, pelos efeitos na saúde pública e no clima. Os principais estudos realizados para quantificar fontes de MP para o aerossol urbano empregaram os modelos receptores para

esse fim, que se fundamentam na conservação e balanço de massa. Esses modelos compreendem o balanço de massa químico (CMB, *Chemical Mass Balance*) e as análises multivariadas. Essa segunda classe de análise envolve diferentes técnicas, tais como: Análise de Fatores (AF), Análise de Componentes Principais (ACP), Análise de Componentes Principais Absolutos (ACPA), Funções Ortogonais Empíricas (EOF), Regressão Linear e Múltipla e Análise Cluster (Henry et al., 1984; Hopke, 1991).

Os conjuntos de dados utilizados nesses modelos consistem nas concentrações de vários compostos medidos em amostras de aerossol. As quantidades e tipos de elementos ou compostos presentes nas amostras, por sua vez, são importantes para a identificação das fontes predominantes. As principais técnicas analíticas empregadas na análise multielementar são PIXE (*Proton Induced X-Ray Emission*) e fluorescência de raios-X (EDX). Outras técnicas como as cromatografias por troca iônica, líquida ou gasosa, e de análise por refletância óptica são importantes para a caracterização de compostos iônicos (NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-}), orgânicos (VOC's, HPA's, glucosan) e o *Black Carbon* (BC), respectivamente, que são indicadores importantes de queima de biomassa, atividades industriais e emissão veicular.

A AF e ACP basicamente se concentram na maximização da variância de um conjunto de dados com variáveis dependentes em fatores independentes, dessa forma, agrupando em uma nova estrutura alguns fatores que explicam parte da variabilidade dos dados. Portanto, as principais fontes responsáveis pela variabilidade de elementos específicos (variáveis) são atribuídas aos fatores resultantes da nova matriz. De maneira gráfica, a ACP pode ser exemplificada pela figura 2.4, na qual a variabilidade dos dados das variáveis A, B e C nas diferentes amostras são reduzidas e explicadas pelos fatores F, que são obtidos pelo cálculo da ACP.

Atualmente a análise por *Positive Matrix Factorization* (PMF) vem sendo bastante empregada em estudos de quantificação de fontes de MP, uma vez que tem a vantagem do cálculo das contribuições dos fatores não negativos, que é um problema na ACP e AF no que tange à validade física dos resultados. Além disso, o modelo considera a incerteza de medição de cada elemento na forma do peso que esses terão no resultado final. Adicionalmente, a interface gráfica do software disponibilizado pela agência ambiental dos Estados Unidos (EPA, *Environmental Protection Agency*) facilita o emprego desse tipo de análise por vários usuários. Essa técnica consiste em um modelo bilinear que expressa a concentração da espécie **j** na amostra **i** (aerossol) como a soma do

perfil de fontes contribuintes, invariáveis no tempo. Essa é demonstrada na equação 2.1a na forma de notação e na equação 2.1b na forma matricial (Reff et al., 2007; Norris et al., 2014).

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (\text{Eq. 2.1a})$$

$$\mathbf{X} = \mathbf{G} \cdot \mathbf{F} + \mathbf{E} \quad (\text{Eq. 2.1b})$$

onde: X_{ij} é a concentração da espécie j na amostra i , p é o número de fatores (fontes) que contribuem para as amostras, f é a concentração da espécie j no perfil do fator k , g é a contribuição relativa do fato k na amostra i e e_{ij} é o erro do modelo PMF. Na forma matricial, $\mathbf{X}$ é matriz original (nxm) das concentrações dos elementos nas amostras, que é decomposta em duas matrizes: $\mathbf{G}$ representa a contribuição das fontes (nxp), $\mathbf{F}$ representa o perfil da fonte (pxm) e $\mathbf{E}$ é o erro associado à análise.

Figura 2.4 – Ilustração dos modelos para discriminação de fontes atmosféricas. A) Sistema isotópico, no qual a composição isotópica das amostras de aerossol depende da contribuição das assinaturas isotópicas específicas de cada fonte. B) Nos modelos receptores a variabilidade da concentração de elementos traçadores é atribuída à contribuição de uma determinada fonte.

O principal objetivo da PMF é calcular os valores de f_{kj} , g_{ik} e p que melhor representem X_{ij} , normalmente encontrados com os menores valores de Q ou função perda (*loss function*), mostrada na equação 2.2.

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2 \quad (\text{Eq. 2.2})$$

onde: u_{ij} corresponde à incerteza experimental na medição da concentração j da espécie i , enquanto o termo no numerador corresponde à equação 2.1a reescrita em função do erro (e_{ij}). Portanto, o maior desafio da análise é minimizar o valor de Q com a condição de que f_{kj} e g_{ik} não sejam negativos. Para isso, o ajuste dos mínimos quadrados não negativos é realizado pelo programa *Multilinear Engine* (ME), como proposto por Panteero et al. (1999).

2.3.1 Estudos realizados na cidade de São Paulo utilizando ACP e PMF

Os estudos relacionados à qualidade do ar e caracterização e quantificação de fontes poluentes do aerossol atmosférico na RMSP, vêm sendo desenvolvidos principalmente pelo grupo de ciências atmosféricas do Instituto de Física (IF) desde 1976 e, posteriormente, pelo grupo do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG), ambos da USP (Boueres & Orsini, 1981; Orsini et al., 1986; Andrade et al., 1994; Castanho & Artaxo, 2001; Albuquerque, 2005; Miranda et al., 2002 e 2012; Sanchez-Ccoyllo & Andrade, 2002; Miranda & Andrade, 2004; Oyama, 2010; Andrade et al., 2012).

Na tabela 2.2 estão relacionados os principais trabalhos que avaliaram as contribuições das fontes predominantes de MP fino para a atmosfera de São Paulo. Cabe destacar que os dois primeiros estudos, realizados na década de 1990, apontaram a queima de óleo combustível como a principal fonte emissora, contribuindo por volta de 40% da concentração de $MP_{2,5}$, sendo essa fonte caracterizada principalmente pelos elementos V e Ni. Os estudos mais recentes mostraram menor contribuições dessa fonte, em torno de 18 a 36%, geralmente associada ao aerossol secundário, marcado pelo S ou SO_4^{-2} . As emissões veiculares foram quantificadas entre 25 a 40%, tendo como principais elementos traçadores Cu, Pb, Zn, Cl e o BC, enquanto as emissões industriais foram marcadas também por Pb e Zn e, em alguns estudos, por Mn e Se, sendo estimada contribuição entre 5 a 18% no aerossol. Um aspecto interessante é que no único estudo realizado no verão (Castanho & Artaxo, 2001), foi observado que o solo ou ressuspensão de poeira de

rua foi o maior contribuinte para o aerossol, sendo identificado pelos elementos Ti, Ca, Fe e Si. Por outro lado, os trabalhos realizados no inverno observaram que esta fonte contribuiu com, no máximo, 25%, chegando até 4% em alguns casos. A contribuição da construção civil, que é uma relevante fonte na cidade de São Paulo, foi marcada pelo Ca e quantificada em 13% de contribuição, juntamente com o solo, em apenas um trabalho (Andrade et al., 2012).

Tabela 2.2 – Resultados dos principais estudos realizados na cidade de São Paulo para a quantificação das fontes poluentes para o MP_{2,5}, utilizando a ACP e PMF.

Referências	Período / Ano	Fontes / Contribuições (elementos traço)				
Andrade et al. (1994)	inverno / 1989	Óleo combustível 40,8% (V, Ni)	Poeira do solo 27,9% (Al, Si, Ti)	Mg 15,6% (Mg)	Indústria 12,7% (Na, Mn, Zn, Pb)	Cu 3% (Cu)
Sanchez-Ccoyllo & Andrade (2002)	inverno / 1994	Óleo combustível 42,8% (S, V, Ni)	Veículos leves e incinerados 35,5% (Cu, BC, Pb, Zn)	poeira do solo e vegetação 21,7% (Ca, Ti, K, Br)	-	-
Castanho & Artaxo (2001)	inverno / 1997	Emissões veiculares 28% (Cu, BC, Pb)	poeira do solo 25% (Al, Si, Ti, Ca, Fe, Mn)	Sulfatos 23% (S, PM _{2,5} , K)	Óleo combustível 18% (V, Ni)	Indústrias 5% (Zn, Pb, S, Ni, Mn)
Castanho & Artaxo (2001)	verão / 1998	Poeira do solo 30% (Ti, Ca, Fe, Si)	Emissões veiculares 24% (Cu, BC)	Óleo combustível 21% (V, Ni)	Sulfatos 17% (S, PM _{2,5})	Indústrias 6% (Zn, Pb, S, Ni, Mn)
Albuquerque (2005)	inverno / 2003	Emissões veiculares 30% (Cu, BC, K, BC e MP _{2,5})	Óleo combustível 19 % (V, Ni, S)	poeira do solo 22 % (Ca, Fe, Mn)	Indústrias 1% (Zn, Pb, Se)	-
Oyama (2010) ^a	anual / 2007-2008	Óleo combustível /Aerossol secundário 35,9% (V, Ni, S, P, Pb)	Queima de Biomassa 23,7% (Al, Si, Br e K)	Veículos pesados 21,9% (Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, BC)	Veículos leves 4,3% (Cl, Cu, Br)	poeira do solo 4,2% (Al, Si, Ca, Ti)
Andrade et al. (2012)	anual /2007 - 2008	Veículos pesados 28% (Zn, BC, Cu, Br)	Óleo combustível/aer. Secundário/industrial 13% (NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺)	poeira do solo e construção 13% (Al, Si, Ca, Ti, Fe)	Veículos leves 12% (Cr, Ni, Cu, Mn, Cl)	-

Oyama (2010) empregando a análise por PMF concluiu a relevância dessa técnica na separação das diferentes formas de emissão veicular (leve e pesado). Além disso, a autora verificou uma melhor identificação da fonte de queima de biomassa em comparação com a análise por ACP, na qual não foi possível distinguir entre a queima de biomassa e a contribuição do solo, agrupadas em um mesmo fator.

Os trabalhos relacionados à identificação e quantificação das fontes de particulado grosso em São Paulo estão resumidos na Tabela 2.3. Todos os trabalhos verificaram a ressuspensão da poeira de rua como a principal fonte emissora de partículas grossas, com mais de 60% de contribuição. Para a emissão industrial foram estimadas participações de 10 a 19% no MP_{10-2,5}, enquanto o sal marinho contribuiu de 3 a 14%. Os elementos marcadores dessas fontes foram principalmente o Ti, Al e Fe para a poeira do solo, Zn e Pb para as emissões industriais e Cl e Na para a sal marinho.

Tabela 2.3 - Resultados dos principais estudos realizados na cidade de São Paulo para a quantificação das fontes poluentes para o $MP_{2,5-10}$ atmosférico, utilizando a ACP.

Referências	Período / Ano	Fontes / Contribuições (elementos traço)		
Andrade et al. (1994)	inverno / 1989	poeira do solo 59% (Al, Si, Ti, Ca, Fe, K, Sr)	Indústria 19% (Zn, Pb, Mn, S)	Sal marinho 14% (Na, Cl)
Castanho & Artaxo (2001)	inverno / 1997	poeira do solo 75% (Al, Si, Ti, Ca, Fe, Mn)	Indústria 14% (Ni, S, V, Zn, Pb)	Sal marinho 11% (Cl, Pb, Zn)
Castanho & Artaxo (2001)	verão / 1998	poeira do solo 78% (Al, Si, Ti, Ca, Fe, Mn)	Indústria 16% (Ni, S, V, Zn, Pb)	Sal marinho 14% (Cl, Pb, Zn)
Albuquerque (2005)	inverno / 2003	poeira do solo 68% (Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr, Zr)	Indústria 10% (Zn, Pb, Ni)	Sal marinho 3% (Br, Cl, S)

Apesar dos grandes avanços dos modelos receptores para a quantificação das fontes do aerossol, a identificação dessas fontes por marcadores elementares ou moleculares é ainda uma limitação importante dessa técnica, visto que a maior parte dos elementos traçadores estão presentes nas diferentes fontes poluentes. Além disso, essas podem apresentar composições heterogêneas em função do tempo e dos processos de fabricação envolvidos. Portanto, a atribuição de marcadores específicos para a identificação das fontes de aerossol é um desafio considerável na área de ciências atmosféricas (Fuzzi et al., 2015, Calvo et al., 2013). Nesse contexto, o uso das composições isotópicas para a caracterização e discriminação das principais fontes de aerossol é uma poderosa ferramenta que tem demonstrado grande potencial, conforme apresentado em alguns estudos descritos a seguir.

2.4 Isótopos de Pb, Zn e Cu como traçadores das fontes poluentes na atmosfera

O primeiro estudo a usar isótopos para traçar fontes poluentes na atmosfera foi realizado por Chow e Johnstone, em 1965, para avaliar as principais fontes de Pb no aerossol na cidade de Los Angeles. Com esse trabalho os autores comprovaram que as grandes quantidades do metal lançadas na atmosfera eram provenientes do aditivo de chumbo (Pb-tetraetila) utilizado na gasolina em todo o mundo. Esse estudo pioneiro foi fundamental para mostrar o grande potencial dos isótopos de chumbo para traçar fontes poluentes na atmosfera.

A principal vantagem dos sistemas isotópicos em relação aos traçadores elementares ou moleculares para a discriminação de fontes está relacionada ao fato que a assinatura isotópica de um elemento é característica para cada fonte e a composição

isotópica medida nas amostras de aerossol corresponde à mistura das contribuições das múltiplas fontes (Fig. 2.4a). Dessa forma, as contribuições de cada fonte podem ser ponderadas em equações de mistura de acordo com suas concentrações e assinaturas. Esta vantagem não ocorre com o uso de elementos ou grupos de elementos e suas concentrações, ou a variabilidade dessas nas amostras de material particulado, já que não fornecem tamanha especificidade para a identificação precisa das fontes (Fig. 2.4b).

2.4.1 Isótopos de Chumbo

O chumbo possui quatro isótopos estáveis: ^{208}Pb (52%), ^{206}Pb (24%), ^{207}Pb (23%) e ^{204}Pb (1%). Os três primeiros são radiogênicos e provenientes do decaimento radioativo dos isótopos de ^{232}Th , ^{238}U e ^{235}U , respectivamente. O ^{204}Pb não é radiogênico e foi formado durante a nucleossíntese terrestre, com abundância constante na terra ao longo do tempo (Faure & Mensing, 2005).

A principal fonte de chumbo para a atmosfera, entre 1960 e 1970, foi a gasolina contendo o Pb-tetraetila, devido seu intenso uso em escala global. Portanto, a composição isotópica dessa fonte, bem marcada pelas assinaturas dos minérios das principais reservas do mundo utilizadas como matéria prima, foi característica e predominante na atmosfera da época, sendo até hoje encontrada em diversos compartimentos ambientais que guardam o histórico de poluição de décadas, como turfas (Farmer et al., 2005; Weiss et al., 2002) e sedimentos (Hu et al., 2011; Etler et al., 2004; Renberg et al., 2002). Na Europa ocidental e Estados Unidos a variabilidade das composições isotópicas de Pb na atmosfera, entre 1965 a 1990, foram associadas principalmente ao uso da gasolina contendo Pb e às variações da proveniência do Pb de diferentes reservas (Bollhöfer & Rosman, 2001; Erel et al., 1997; Gousset et al., 1994).

Os principais estudos realizados nas décadas posteriores a 1990 evidenciaram as mudanças nas assinaturas isotópicas de Pb na atmosfera, decorrentes da diminuição ou eliminação da gasolina com Pb. Esses eventos ocorreram de maneira particular em cada país, sendo que no Brasil a substituição desse aditivo por álcool ocorreu na década de 90 no âmbito do programa Pró-Álcool. Na China essa eliminação ocorreu a partir de 2000 e, por essa razão, outras fontes importantes do metal, como a industrial (Mukai et al., 2001) e a queima de carvão, além da emissão veicular (Cheng & Hu, 2010) passaram a ser observadas como responsáveis pela composição isotópica e pelas altas concentrações de

chumbo na atmosfera (0,10 a 0,18 $\mu\text{g m}^{-3}$) em algumas cidades como Beijing, Shanghai e Tianjin (Chen et al., 2005; Wang et al., 2006; Widory et al., 2010).

Um estudo realizado em escala global entre 1994 e 1999 mostrou que a assinatura isotópica de Pb da atmosfera de países que ainda usavam gasolina com Pb era similar à assinatura isotópica da gasolina, já que esta era a fonte predominante. Por outro lado, nos países em fase de eliminação do metal na gasolina, a composição isotópica de Pb observada no aerossol era relacionada às fontes antrópicas locais, como as atividades industriais e/ou contribuição de fontes antrópicas de outros países ou continentes, devido ao transporte de massas de ar (Bollhöfer & Rosman, 2001).

2.4.1.1 Estudos realizados no Brasil

No Brasil poucos trabalhos foram desenvolvidos para a caracterização da composição isotópica de Pb na atmosfera e nas principais fontes poluentes (Aily, 2001; Babinski et al., 2003; Gioia, 2004, Gioia et al., 2005, 2010, 2016; Mirlean et al., 2005; Migliavacca et al., 2012). Todos esses estudos foram realizados cerca de 10 anos após a eliminação do Pb-tetraetila na gasolina do país.

A maior parte desses trabalhos foi desenvolvida na cidade São Paulo com grande êxito, sendo que o primeiro discriminou três principais fontes contribuintes para o aerossol, tendo predominância as emissões veiculares, seguida pelas emissões industriais, e um terceira não identificada (Aily, 2001; Babinski et al., 2003). Gioia et al. (2010) identificaram essa terceira fonte de composição isotópica mais radiogênica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1,20$) em relação às emissões veiculares ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1,20$) como proveniente do transporte de longa distância da cidade de Cubatão, localizada cerca de 40 km de São Paulo, na direção sudeste, na qual se encontra a maior área industrial próxima à RMSP.

Recentemente, Gioia et al. (2016), através de dados coletados em 2006, confirmaram o transporte de longa distância de massas de ar provenientes da área industrial de Cubatão, com assinatura isotópica mais radiogênica e coincidente com eventos de precipitação na cidade de São Paulo. Além disso, os autores caracterizaram as assinaturas de importantes fontes poluentes para atmosfera de São Paulo, como a suspensão de cimento ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,196$ a $1,199$), poeira de rua ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,137$ a $1,175$) e de túnel ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,173$ a $1,177$), além da exaustão de veículos a gasolina ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,164$ a $1,175$) e diesel ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,157$ a $1,181$), que foram

predominantes para as composições isotópicas medidas nas amostras de MP fino e grosso ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,149$ a $1,125$).

2.4.1.2 Limitações dos isótopos de Pb e combinação com isótopos de outros elementos

A grande utilidade dos isótopos de chumbo está relacionada à composição isotópica constante e específica para cada fonte no ambiente, o que permite a discriminação entre elas. Essa propriedade provém de um fracionamento desprezível do metal durante processos físico-químicos ocorridos na indústria ou compartimentos ambientais. No entanto, a homogeneização das composições isotópicas do chumbo antropogênico, ocasionada principalmente pela mistura de Pb proveniente de diferentes reservas e pela refundição e reciclagem do metal, tem limitado a diferenciação de importantes fontes poluentes (Sangster et al., 2000; Cheng & Hu, 2010). Além disso, a eliminação do aditivo de Pb da gasolina, que apresentava composições características da reserva mineral de origem, também contribuiu para isso, uma vez que as composições do metal hoje encontradas nos combustíveis fósseis estão associadas às reservas petrolíferas originárias, que podem ser variadas.

Nesse aspecto, alguns estudos recentes têm demonstrado que a combinação dos isótopos de chumbo com de outros elementos é uma alternativa interessante a essa limitação, visto que cada sistema isotópico apresenta comportamentos distintos no ambiente e, portanto, podem fornecer informações complementares. Dessa forma, o emprego de sistemas isotópicos de dois ou mais elementos tem se mostrado como uma ferramenta relevante na caracterização e discriminação de múltiplas fontes em compartimentos complexos como a atmosfera de megacidades (Widory, et al., 2004, 2010; Cloquet et al., 2006; Dolgoplova et al., 2006; Lahd Geagea et al., 2008; Guéguen et al., 2012; Sherman et al., 2015).

Utilizando os isótopos de C e de Pb, Widory et al. (2004) identificaram o diesel como o maior contribuinte em comparação à queima de carvão, gás natural e óleo doméstico, da fração orgânica de aerossóis (PM_{10} e $\text{PM}_{2,5}$) em Paris. Os isótopos de Pb, que se concentraram na fração inorgânica, mostraram que além do tráfego veicular, com contribuição menor de 60%, as indústrias têm uma participação importante, enquanto as assinaturas das fontes geogênicas aparecem pontualmente em poucas amostras.

Na cidade de Metz, na França, os isótopos de Pb e Zn foram empregados na caracterização das principais fontes urbanas, como a emissão de um incinerador urbano, material particulado nos filtros dos ônibus e em líquens. Os autores observaram que os líquens coletados em áreas próximas ao centro tinham composições isotópicas de Pb menos radiogênicas, indicativas do alquilchumbo usado na gasolina ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1,50$) em décadas anteriores, em relação aos líquens com composições mais radiogênicas, localizados próximos em áreas rurais (Cloquet et al., 2006).

Na cidade de Beijing, China, Widory et al. (2010) estimaram que nos anos de 2005 e 2006 as refinarias de Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,1518$ a $1,1565$) foram as principais contribuintes para as concentrações do metal no aerossol urbano (MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$), enquanto que a queima de carvão ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,1545$ a $1,1765$) e emissões veiculares tiveram menor contribuição. Por outro lado, a queima de carvão foi a fonte predominante para as concentrações de Sr, identificada pelos isótopos do metal, seguida pelas fábricas de cimento e fundições.

Na região dos Grandes Lagos, nos Estados Unidos, um estudo realizado entre 2003 e 2007 avaliou as composições isotópicas de Pb, Sr, e Hg em amostras de água de chuva. Os isótopos de chumbo mostraram que a principal fonte poluente nas localidades de Michigan e Ohio foi a queima de carvão das termelétricas. Esses resultados foram confirmados pelos isótopos de Sr e Hg. Por outro lado, os isótopos de Pb e Hg indicaram que o processamento de minérios do Vale do Mississippi foi a fonte predominante em algumas regiões de Steubenville e Ohio (Graney & Landis, 2013; Sherman et al., 2015).

2.4.2 Isótopos de Zinco

Há algumas décadas o fracionamento de isótopos leves no ambiente (H, O, C, N, S), classificados como “tradicionais”, tem se mostrado como uma importante ferramenta no estudo dos ciclos biogeoquímicos desses elementos. No entanto, o fracionamento isotópico que ocorre com a maior parte dos elementos da tabela periódica, com no mínimo um par de isótopos (Mg, Ca, Si, Fe, Zn, Cu, Cr, Hg, Mo, Li e outros), não podia ser medida por técnicas analíticas convencionais até o advento do espectrômetro de massas de duplo foco com plasma indutivamente acoplado e detecção por multicoletores (MC-ICP-MS). Portanto, a partir das últimas duas décadas um novo campo da geoquímica isotópica se abriu com o estudo do fracionamento isotópico desses elementos, classificados como isótopos “não-tradicionais”. Dessa forma, diversos

trabalhos têm sido desenvolvidos para explorar as potencialidades e aplicações desses sistemas isotópicos, em diversas áreas, incluindo a geoquímica ambiental (Albarède, 2004; Wiederhold, 2015).

Os primeiros estudos que analisaram os isótopos de Cu e Zn utilizando o MC-ICP-MS, mostraram fracionamento menor do Zn (~ 1‰) em comparação com o Cu (~ 9‰) nas amostras de minerais, sangue e sedimentos (Marechal et al., 1999; Zhu et al., 2000). Além disso, um trabalho apontou para o fracionamento ocorrido durante o procedimento de purificação por cromatografia de troca iônica (Albarède & Marechal, 2002).

O zinco possui cinco isótopos estáveis ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn e ^{70}Zn , com abundâncias naturais de 48,63%, 27,90%, 4,10%, 18,75% e 0,62%, respectivamente. Normalmente a composição isotópica do zinco é representada pela notação delta (δ) em partes por mil (‰) (equação 2.4), a partir das razões dos isótopos da amostra e padrão (Albarède, 2004).

$$\delta^{6X}\text{Zn} (\text{‰}) = \left(\frac{(^{6X}\text{Zn} / ^{6Y}\text{Zn})_{\text{amostra}}}{(^{6X}\text{Zn} / ^{6Y}\text{Zn})_{\text{padrão}}} - 1 \right) \quad (\text{Eq. 2.4})$$

onde: X representa os valores (6, 7, 8) e Y (4 e 6) com relação aos isótopos normalmente utilizados para representação do valores de $\delta^{6X}\text{Zn}$ (‰).

2.4.2.1 Zn antropogênico e o fracionamento na indústria

De maneira geral, o fracionamento do Zn que ocorre nos compartimentos ambientais ou durante o processamento na indústria é resultado do equilíbrio físico ou químico, de natureza cinética ou termodinâmica, respectivamente, que favorecem isótopos leves ou pesados em diferentes frações da matéria. Portanto, a composição isotópica do Zn nas amostras (antropogênico ou geogênico) pode ser usada como traçadora dos diferentes processos biogeoquímicos ou industriais aos quais o metal foi submetido (Fig. 2.5).

A maioria dos depósitos de esfarelita (ZnS), apresentam valores de $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ pouco variáveis (-0,17 a +0,64‰) em várias regiões do mundo (Alaska, Austrália, Bélgica, Espanha, Finlândia, etc), com exceção de algumas reservas localizadas na Irlanda ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ -0,17 a +1,33‰), Rússia ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ -0,4 a +1,2‰) e norte do Alaska

($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ 0,00 a +1,14‰). Independente desses valores extremos, a composição isotópica média do Zn no minério ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ +0,16 ± 0,20‰) em 61 amostras coletadas em 10 reservas diferentes apresentou certa homogeneidade (Albarède, 2004; Sonke et al., 2008; Yin et al., 2015).

Figura 2.5 – Processos de fracionamento e variação das composições isotópicas do $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$. Figura extraída de Cloquet et al. (2008).

Ainda existem poucos estudos avaliando o fracionamento do Zn durante o processamento do minério na indústria para obtenção do produto metálico, porém aqueles realizados mostraram resultados concordantes. De maneira geral, esses trabalhos mostraram que o produto (Zn metálico) ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ +0,10 a 0,30‰) apresenta composição isotópica próxima a do minério de Zn ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ +0,16 ± 0,20‰), enquanto os resíduos são enriquecidos com isótopos pesados ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ +0,2 a +1,5‰) e as partículas mais finas (<10 µm) emitidas para a atmosfera e transportadas por distâncias de até 5 km, são enriquecidas com isótopos leves ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ -0,50 a 0,00‰). A figura 2.6 mostra o resumo desses principais resultados em um esquema, extraído do trabalho de Sonke et al. (2008).

Um dos principais trabalhos foi realizado em uma das maiores refinarias de Pb-Zn da França por Mattielli et al. (2009), mostrando que durante o processamento do minério ($\delta^{66}\text{Zn}$ = +0,08 a +0,16 ‰), em diferentes temperaturas (1300 a 1700 K) os vapores liberados são enriquecidos em isótopos leves do metal ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ = -0,66 a -0,33 ‰). O material particulado, coletado a aproximadamente 1 km da chaminé, apresentou partículas maiores que 10 µm enriquecidas com isótopos pesados ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ = +0,02 a +0,19‰), com provável proveniência da escória. Por outro lado, as partículas coletadas a 5 km de distância foram menores e enriquecidas com isótopos leves ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ = -0,02 a -

0,52‰), caracterizando o material provindo da pluma da chaminé e transportado para maiores distâncias.

Figura 2.6 – Ciclo do Zn antropogênico e o fracionamento isotópico no ambiente. Zn(m) metálico, Zn(p) no rio. Figura extraída de Sonke et al. (2008).

A estimativa da composição isotópica do Zn antropogênico “comum” ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0,1$ a $+0,3\text{‰}$) foi realizada por John et al. (2007) através de análises de 32 amostras de variados produtos comerciais contendo o metal (lingotes, ligas galvanizadas, medicamentos, padrões de laboratório com alta pureza, etc). As composições extremas foram verificadas em padrões de laboratório ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} -9,15$ a $+0,17\text{‰}$) e o metal galvanizado ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} -0,56$ a $-0,20\text{‰}$), resultantes, possivelmente, das múltiplas purificações não quantitativas do metal durante esses processos. A obtenção de uma assinatura isotópica homogênea para o Zn antropogênico comum, no produto e minério, se fundamenta pela mistura da esfarelita de variadas reservas para obtenção do concentrado e pela baixa variação da composição do produto final durante o processamento (John et al., 2007). O histórico de importações de minérios na Bélgica é um exemplo dessa prática comum, onde a esfarelita de mais de 20 reservas diferentes é misturada para a obtenção do concentrado (Sonke et al., 2008).

2.4.2.2 Isótopos de Zn na atmosfera

Ainda são poucos os trabalhos que avaliaram a composição e o fracionamento isotópico do Zn em amostras de MP atmosférico (Cloquet et al., 2006; Gioia et al., 2008; Dong et al., 2013; Ochoa et al., 2016). Alguns aspectos que contribuem para isso estão relacionados às limitações analíticas, impostas pelas baixas concentrações de Zn nessas

amostras (na ordem de ppb), e também a necessidade de caracterizar a assinatura das múltiplas fontes em ambientes complexos como áreas urbanas. Outros estudos têm avaliado a contribuição das refinarias e metalurgia de Zn para compartimentos ambientais que guardam registros importantes do histórico de deposição atmosférica, tais como os sedimentos (Sonke et al., 2008; Araújo et al., 2017), turfas (Weiss et al., 2007) e solos (Juliot et al., 2011).

Um estudo, realizado na cidade de São Paulo, avaliou a composição isotópica do Zn em amostras de aerossol de diferentes tamanhos: $MP_{10-2,5}$ ($\delta^{66}Zn_{Imperial} = -0,96$ a $-0,37\text{‰}$) e $MP_{2,5}$ ($\delta^{66}Zn_{Imperial} = 1,04$ a $+0,02\text{‰}$), sendo observado uma boa concordância entre esses valores e aqueles analisados em fontes poluentes importantes, como exaustão veicular e filtros industriais, além do aerossol geogênico (natural) coletado em uma área remota (Gioia et al., 2008). O material particulado ($2,5$ a $80\text{ }\mu\text{m}$) da cidade de Londres, apresentou valores de $\delta^{66}Zn_{IRMM}$ entre $+0,03$ e $+0,49\text{‰}$, enquanto que em Barcelona os valores de $\delta^{66}Zn_{IRMM}$ para o MP_{10} variaram entre $-0,13$ a $-0,51\text{‰}$. Os autores sugerem, baseados nos fatores de enriquecimento de Sb, Fe, Cu e Zn, que a principal fonte de Zn está relacionada às partículas emitidas pelos pneus dos veículos em Londres e às indústrias metalúrgicas em Barcelona (Ochoa et al., 2016).

Com o intuito de caracterizar o transporte de longa distância da areia do deserto de Sahel (Mauritania/Mali) para a porção norte do Oceano Atlântico, Dong et al. (2013) analisaram a composição isotópica do Zn em amostras de areia do deserto ($\delta^{66}Zn_{JMC} = +0,43 \pm 0,10\text{‰}$) e aerossol ($< 1\text{ }\mu\text{m}$) ($\delta^{66}Zn_{JMC} = +0,03 \pm 0,04$) dessas regiões. A partir desses resultados os autores sugeriram, utilizando simulações de transporte de massas de ar e a assinatura isotópica do Zn medida no aerossol urbano e águas de chuva na França (Cloquet et al., 2006; Chen et al., 2009), que a contribuição do Zn antropogênico leve ($\delta^{66}Zn_{JMC} = -0,3\text{‰}$), proveniente da Europa, deve ter uma importante contribuição para as assinaturas medidas no aerossol do Atlântico.

Um recente trabalho foi realizado com amostras de neve, gelo e poeira do solo em 6 regiões montanhosas da República Tcheca, localizadas próximas de minerações de carvão e metais, fundições e usinas de geração de energia à base de carvão. Um resultado interessante está relacionado às composições isotópicas observadas nas amostras de cinzas provenientes das fundições de Příbram e Olkusz, que tiveram menores valores de $\delta^{66}Zn$ para as maiores distâncias, 1 km ($\delta^{66}Zn = -0,50\text{‰}$) e 5 km ($\delta^{66}Zn = -1,50\text{‰}$), em

relação à esfarelita usada ($\delta^{66}\text{Zn} = -0,23$ a $0,02\%$). Esses resultados corroboram com estudos anteriores que demonstraram que o transporte em maiores distâncias é associado a partículas mais finas enriquecidas em Zn leve. Além disso, foi observada grande heterogeneidade nas composições isotópicas das amostras de gelo e neve, sendo que algumas regiões, que apresentaram valores de $\delta^{66}\text{Zn}$ mais negativos, possivelmente receberam maior influência da emissão das fundições ($\delta^{66}\text{Zn} = -0.47\%$) ou da queima de carvão ($\delta^{66}\text{Zn} = -0.17\%$). No entanto, os autores salientaram a necessidade de caracterizar as assinaturas de outras fontes importantes na região, como a reciclagem do metal, para melhor explicar a heterogeneidade das composições isotópicas. (Voldrichova et al., 2014).

2.4.3 Isótopos de Cobre

O cobre possui dois isótopos (^{63}Cu e ^{65}Cu) com abundâncias de 69,17 e 30,83%, respectivamente, sendo que os seus átomos são encontrados nos estados de oxidação de +1, +2 normalmente e, em alguns casos específicos, +3. A notação usada para representar a composição isotópica do Cu está descrita na equação 2.5.

$$\delta^{65}\text{Cu} (\%) = \left(\frac{(^{65}\text{Cu} / ^{63}\text{Cu})_{\text{amostra}}}{(^{65}\text{Cu} / ^{63}\text{Cu})_{\text{padrão}}} - 1 \right) \quad (\text{Eq. 2.5})$$

A maior parte dos estudos que aplicaram os isótopos de Cu em estudos ambientais, avaliaram o seu fracionamento em sistemas biogeoquímicos, no intuito de traçar processos físico-químicos ocorridos nos solos (Bigalke et al., 2011, 2010a,b), sedimentos (Petit et al., 2008; Thapalia et al., 2010), águas (Bermim et al., 2006) e plantas (Moynier et al., 2009). Em amostras de aerossol, apenas dois estudos foram realizados, sendo apenas um deles em duas megacidades (Dong et al., 2006; Ochoa et al., 2016). Um único estudo que avaliou os isótopos de Cu em uma refinaria de Pb-Zn, observou que a variabilidade das composições isotópicas nos minérios foi responsável pela maior variação ($\Delta\delta^{65}\text{Cu} = 0,8\%$) observada em relação ao processamento, uma vez que o minério possuía valor de $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}} = +0,04\%$, enquanto o resíduo apresentou $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}} = +0,21\%$.

No estudo realizado por Dong et al. (2013), que avaliou o transporte da poeira do deserto de Sahel para o aerossol do Atlântico Norte, a composição dos isótopos de Cu

no aerossol ($\delta^{66}\text{Cu}_{\text{NIST}} = -0,08 \pm 0,06\text{‰}$) foi mais próxima à composição observada na poeira do deserto ($\Delta\delta^{66}\text{Cu}_{\text{poeira-aerossol}} = +0,16 \pm 0,06\text{‰}$), sugerindo maior contribuição dessa fonte para as concentrações de Cu. No entanto, os autores reforçaram a necessidade da caracterização de outras fontes importantes para o aerossol da região.

O único trabalho que avaliou os valores de $\delta^{66}\text{Cu}$ em amostras de aerossol urbano, foi realizado em amostras de MP de Londres ($\delta^{66}\text{Cu}_{\text{AE633}} = +0,37$ a $0,97\text{‰}$) e Barcelona ($\delta^{66}\text{Cu}_{\text{AE633}} = +0,04$ a $0,33\text{‰}$). Apesar dos autores não caracterizarem as assinaturas isotópicas das fontes, a contribuição dessas para o aerossol foi estimada pelos fatores de enriquecimento de Sb, Al, Fe, Zn e Cu. Portanto, a contribuição dos veículos (freios) foi sugerida como predominante para as duas cidades, com exceção do período de inverno em Londres, quando foi observada uma razão Cu/Zn diferente daquela estimada para a emissão dos freios, sendo sugerida uma possível contribuição da combustão de carvão e óleo no MP desta cidade (Ochoa et al., 2016).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o objetivo de determinar a contribuição das principais fontes poluentes para a atmosfera da cidade de São Paulo, uma das maiores e mais poluídas megacidades do mundo, as concentrações e as composições isotópicas de Pb, Zn e Cu foram determinadas em amostras de aerossóis (MP_{10-2,5} e MP_{2,5}) e em algumas das principais fontes poluentes, durante o inverno de 2013 e verão de 2014. As amostras de fontes foram relacionadas ao tráfego veicular (combustíveis, pneus, aerossol de túnel), construção civil (cimento) e à área industrial de Cubatão, que é a maior próxima à RMSP.

Para atingir este objetivo um novo procedimento químico analítico, que permitisse as análises isotópicas simultâneas desses três elementos, foi desenvolvido no Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo). A validação da eficiência da separação química desse procedimento foi certificada a partir de curvas de eluição dos elementos em uma amostra de material de referência e outra de material particulado. Além disso, réplicas de diferentes materiais de referência, material particulado e fontes poluentes, contendo diferentes matrizes, foram utilizadas para avaliar a robustez desse procedimento.

A eficácia dos métodos de correção do fracionamento instrumental no MC-ICP-MS foi testada verificando os efeitos da concentração de dopante e sinal analítico durante as análises dos isótopos de Zn e Cu em soluções padrões e materiais de referência. Dessa forma, observou-se que os métodos de normalização externa foram os mais precisos. A precisão combinada do procedimento analítico para as análises das composições isotópicas de Pb, Zn e Cu foi aferida em 0.035‰ (²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb), 0.1‰ ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$) e 0.13‰ ($\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$) a partir de réplicas de materiais de referência. A exatidão do procedimento foi validada pela comparação dos resultados obtidos nesse estudo com aqueles reportados na literatura para diferentes materiais de referência. A partir da validação do procedimento analítico foi possível determinar com precisão e exatidão as composições isotópicas de Pb, Zn e Cu em amostras de material particulado e fontes poluentes

Foram analisadas as concentrações e composições isotópicas de Pb em 113 amostras de material particulado coletadas no inverno e 74 amostras no verão. As concentrações de chumbo variaram entre 0,2 e 47,2 ng m⁻³ no inverno e entre 0,02 e 19,3 ng m⁻³ no verão. As composições isotópicas de Pb apresentaram razões ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb entre 1,149 e 1,312 no inverno e entre 1,156 e 1,258 no verão. A maior parte das amostras

coletadas nas duas estações apresentaram composições isotópicas de Pb menos radiogênicas ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.20$), enquanto algumas amostras, principalmente da moda fina, tiveram composições isotópicas de Pb mais radiogênicas ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1.20$).

As concentrações e composições isotópicas de Zn foram determinadas em 62 amostras de material particulado coletadas no inverno e em 75 amostras no verão. As concentrações de zinco no inverno e verão apresentaram variações entre 0,8 e 142,7 ng m⁻³ e entre 3,6 e 152,5 ng m⁻³, respectivamente. Os valores de $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ variaram de -1,36 a +0,43‰ no inverno e de -1,68 a +0,36‰ no verão. No inverno, 52% das amostras tiveram valores de $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ no intervalo entre -0,60 e 0,00‰, enquanto que no verão 64% apresentaram valores nesse intervalo.

Com relação às assinaturas isotópicas de Pb, Zn e Cu determinadas nas fontes poluentes, pôde-se observar-se que utilizando as razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ foi possível diferenciar entre as fontes relacionadas ao tráfego veicular (combustíveis, poeira de rua, pneus, aerossol de túnel), com composições menos radiogênicas ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.20$), em relação ao aerossol da área industrial de Cubatão, mais radiogênico ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1.22$). Além disso, as composições isotópicas de Pb ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) determinadas nessas fontes apresentaram ótima reprodutibilidade com os estudos previamente realizados na cidade de São Paulo, ratificando a grande utilidade e confiabilidade do uso dos isótopos de Pb como marcadores de fontes poluentes no ambiente.

Utilizando as composições isotópicas de Pb e Zn ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) foi possível discriminar as assinaturas isotópicas das amostras de poeira de rua e pneus, enriquecidas em isótopos pesados de Zn ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} > 0,0\text{‰}$), em relação às fontes características da emissão veicular (exaustão de gasolina e aerossol de túneis), com valores de $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ entre -0,1 e -0,6‰. Adicionalmente, as amostras de cimento, aerossol de túnel e poeira de rua apresentaram composições isotópicas de Zn e Cu bem definidas e distintas, sendo discriminadas em um diagrama de $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$ versus $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$. Esses resultados mostram avanços importantes que apontam para o grande potencial da aplicação dos sistemas multi-isotópicos de Pb, Zn e Cu para a identificação e discriminação de fontes poluentes na atmosfera de grandes cidades.

A contribuição das fontes poluentes para o aerossol da cidade de São Paulo foi avaliada de maneira qualitativa pela comparação das composições isotópicas de Pb e Zn, determinadas nessas fontes e no material particulado, em diagramas do tipo $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e também $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. A maior parte das amostras coletadas nas duas estações apresentaram composições isotópicas de Pb menos radiogênicas ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.20$) associadas ao campo do tráfego veicular, enquanto algumas amostras, principalmente da moda fina, tiveram composições isotópicas de Pb mais radiogênicas ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1.20$) ficando distribuídas no campo referente à área industrial de Cubatão. Aproximadamente metade das amostras, plotadas no diagrama $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, ficaram associadas ao campo da emissão veicular ($-0,1 < \delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} < -0,6\text{‰}$), enquanto que menos de 20% do total das amostras, tiveram composições isotópicas de Zn relacionadas à poeira de rua ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} > 0,0\text{‰}$). A outra parte das amostras que apresentaram valores de $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} < -0,60\text{‰}$ ficaram divididas entre aquelas com composições isotópicas de Pb menos e mais radiogênicas. As amostras com composições isotópicas de Pb mais radiogênicas foram identificadas como provenientes da área industrial de Cubatão. As amostras com valores de $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} < -0,60\text{‰}$, porém com composições isotópicas de Pb menos radiogênicas, foram associadas a uma fonte ainda não caracterizada, que pode estar associada às emissões industriais e queima de biomassa.

As amostras de material particulado com composições isotópicas de Pb semelhantes às do aerossol da área industrial de Cubatão, foram observadas principalmente à noite e nos finais de semana com chegada de frentes frias e massas de ar vindas da direção sul/sudeste, sendo que esses eventos foram mais frequentes no inverno. As amostras associadas à poeira de rua ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} > 0,0\text{‰}$) foram predominantes em períodos com ventos intensos, normalmente verificados em dias antecedentes à chegada das frentes frias. As amostras com composições isotópicas semelhantes às assinaturas das emissões veiculares ($-0,1 < \delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} < -0,6\text{‰}$) foram relacionadas às massas de ar provenientes da direção norte, indicando a contribuição das duas principais vias de tráfego intenso (Marginais Tietê e Pinheiros) próximas ao ponto de coleta e também do centro da cidade de São Paulo, onde as emissões veiculares são expressivas. As composições isotópicas associadas à fonte não caracterizada foram observadas em períodos com massas de ar provenientes das regiões oeste e leste, onde estão localizados outros municípios da RMSP que abrigam indústrias de fundição de metais, como a área industrial de Mauá.

A quantificação das contribuições das fontes poluentes para as composições isotópicas de Pb e Zn no aerossol atmosférico da cidade de São Paulo, foi realizada por

modelos de mistura ternária. No modelo 1, foram consideradas as assinaturas isotópicas de poeira de rua, emissões veiculares e a área industrial de Cubatão como membros finais. O modelo 2 foi calculado para estimar a contribuição da fonte não caracterizada, porém com assinatura isotópica específica de Pb e Zn, e também das contribuições do tráfego veicular e da área industrial de Cubatão. Os dois modelos indicaram o tráfego veicular como a principal fonte poluente para o aerossol da cidade de São Paulo, que contribuiu em até 66% para as composições isotópicas de Pb e Zn, enquanto a área industrial de Cubatão teve contribuições de até 17%. Além disso, a poeira de rua apresentou participações menores que 20% no modelo 1. Um aspecto interessante se ateve à fonte não caracterizada que apresentou contribuições de 25 a 32% nas estações do inverno e verão, respectivamente, o que indica ser uma fonte relevante para o aerossol da cidade de São Paulo.

De maneira complementar, foi estimado no inverno de 2014 o impacto da poluição atmosférica no processo de formação dos núcleos de condensação de nuvens (CCN) na cidade de São Paulo. Essa estimativa foi realizada pelo cálculo da eficiência de ativação dos aerossóis em CCNs sob influência das fontes locais ou remotas, ou ainda durante eventos de formação de partículas secundárias. A identificação das fontes foi realizada pela análise de PMF, baseada nas concentrações elementares medidas no material particulado. Os resultados mostraram a contribuição diária constante do tráfego veicular como principal fonte local e em alguns dias específicos aportes de fontes remotas relacionados ao aerossol marinho e queima de biomassa. As plumas de queima de biomassa, detectadas pelo sistema lidar (*Light Detection And Ranging*) e associadas às trajetórias de massas de ar provenientes das principais regiões de queimadas no norte do país, foram observadas nos mesmos dias em que as altas concentrações de BC foram medidas no aerossol atmosférico de São Paulo. Adicionalmente, sete eventos de formação de partículas secundárias foram detectados próximos ao ponto de coleta, sendo diferenciados e classificados.

As médias horárias dos parâmetros que indicam a eficiência da ativação do aerossol em CCN (AR e D_{act}), mostraram um padrão bem definido durante o dia e a noite. No início da manhã (~6 h) a ativação do CCN diminui, atingindo os menores valores ao meio do dia, sendo que essa ativação volta a aumentar durante a tarde atingindo o ápice no início da noite, permanecendo praticamente constante durante todo o período noturno. Essa variabilidade foi associada à distribuição de tamanho das partículas (PND),

controlada principalmente pelo tráfego veicular matinal, e à formação de aerossol secundário próximo ao meio dia, que contribuem com as modas mais finas (< 50 nm). O aumento da ativação de CCN durante a tarde foi relacionado ao envelhecimento e crescimento das partículas que são significativos para a higroscopicidade e tamanho do aerossol. Considerando que o tráfego veicular é uma fonte local constante, foram calculadas as médias de AR e D_{act} dos dias com e sem ocorrência de eventos de queima de biomassa ou brisa marinha. Em síntese, verificou-se que as fontes remotas apresentaram menor influência na ativação de CCN em comparação ao tráfego veicular local.

A partir dos avanços alcançados nesse trabalho foi possível vislumbrar pontos relevantes a serem aprofundados em trabalhos futuros. Com relação à identificação e discriminação de fontes, utilizando sistemas isotópicos, a caracterização das assinaturas isotópicas de Pb, Zn e Cu em fontes poluentes se faz fundamental, principalmente naquelas não caracterizadas. Como exemplo, a contribuição da queima de biomassa e madeira como também as contribuições dos parques industriais, localizados em outras cidades da RMSP próximas ou vizinhas da cidade de São Paulo. Além disso, a caracterização das assinaturas isotópicas da exaustão veicular de diferentes veículos com variados tipos de combustíveis precisa ser realizada. O uso conjunto de outros sistemas isotópicos, tais como Fe e Cu, podem auxiliar na discriminação de várias fontes atmosféricas em grandes centros urbanos.

A compreensão mais ampla da ativação do CCN na cidade de São Paulo depende de estudos realizados em larga escala temporal e espacial, com o intuito de verificar a sazonalidade e heterogeneidade desse processo. O monitoramento das composições químicas do aerossol em tempo real é importante para avaliar a higroscopicidade do mesmo. Além disso, as concentrações de CCN resolvidas por distribuição de tamanho das partículas traz informações importantes para o cálculo do diâmetro de ativação do aerossol. Um outro ponto a ser aprofundado está relacionado à mensuração individual da contribuição das principais fontes locais para a ativação do CCN.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aily, C.: Caracterização Isotópica de Pb na atmosfera: um exemplo da cidade de São Paulo. Dissertação de mestrado, IGc-USP, 2001, 76 p.
- Albarède, F., Beard, B.: Analytical Methods for Non-Traditional Isotopes, in: Johnson, C.M., Beard, B.L., Albarède, F. (Eds.) *Reviews in Mineralogy*; Mineralogical Society of America, Washington DC, 2004, pp.113-152.
- Albarède, F., Telouk, P., Blichert-Toft, J., Boyet, M., Agraniér, A., Nelson, B.: Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 2725–2744, doi:10.1016/j.gca.2003.11.024, 2004.
- Albuquerque, T.T.A.: Distribuição de tamanho, composição química e identificação das fontes do aerossol atmosférico de São Paulo: um estudo de caso para o inverno de 2003. Dissertação de Mestrado, IAG-USP, 2005, 126 p.
- Almeida, G.P., Brito, J., Morales, C.A., Andrade, M.F., and Artaxo, P.: Measured and modelled Cloud Condensation Nuclei (CCN) concentration in São Paulo, Brazil: the importance of aerosol size-resolved chemical composition on CCN concentration prediction, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 7559–7572, doi:10.5194/acp-14-7559, 2014.
- Andrade, M.F., De Miranda, R.M., Fornaro, A., Kerr, A., Oyama, B., De Andre, P. A., and Saldiva, P.: Vehicle emissions and PM 2.5 mass concentrations in six Brazilian cities, *Air Qual., Atmos. Health*, 5, 79–88, doi: 10.1007/s11869-010-0104-5, 2012.
- Andrade, M.F., Orsini, C., and Maenhaut, W.: Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable atmospheric particles in Sao Paulo City, Brazil, *Atmos. Environ.*, 28, 2307–2315, doi:10.1016/1352-2310(94)90484-7, 1994.
- Andreae, M. O.: The aerosol nucleation puzzle, *Science*, 339, 911–912, doi:10.1126/science.1233798, 2013.
- Andreae, M.O., Rosenfeld, D.: Aerosol–cloud–precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols, *Earth-Sci. Rev.*, 89, 13–41, doi:[10.1016/j.earscirev.2008.03.001](https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.03.001), 2008.
- Andreae, M.O., Rosenfeld, D., Artaxo, P., Costa, A.A., Frank, G.P., Longo, K. M., Silva-Dias, M.A. F.: Smoking rain clouds over the Amazon, *Science*, 303, 1337–1342, doi:[10.1016/j.earscirev.2008.03.001](https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.03.001), 2004.
- Araújo, D.F., Boaventura, G.R., Machado, W., Viers, J., Weiss, D., Patchineelam, S.R., Ruiz, I., Rodrigues, A.P.C., Babinski, M., Dantas, E.: Tracing of anthropogenic zinc sources in coastal environments using stable isotope composition, *Chem. Geol.*, 449, 226–235. doi:10.1016/j.chemgeo.2016.12.004. 2017.
- Babinski, M., Aily, C., Ruiz, I., Sato, K.: Pb isotopic signatures of the atmosphere of the São Paulo city, Brazil, *J. Phys. IV France*, 107, 87-90, 2003.
- Babinski, M., Van Schmus, W.R., Chemale, F.: Pb-Pb dating and Pb isotope geochemistry of Neoproterozoic carbonate rocks from the Sao Francisco basin, Brazil: Implications for the mobility of Pb isotopes during tectonism and metamorphism, *Chem. Geol.*, 160, 175–199, doi:10.1016/S0009-2541(99)00067-4, 1999.

- Bae, M.S., Schwab, J.J., Hogrefe, O., Frank, B.P., Lala, G.G., Demerjian, K.L.: Characteristics of size distributions at urban and rural locations in New York, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4521–4535, 2010.
- Baumgardner, D.: Evidence for the formation of CCN by photochemical processes in Mexico City, *Atmos. Environ.*, 38, 357–367, doi:10.1016/j.atmosenv.2003.10.008, 2004.
- Bermin, J., Vance, D., Archer, C., Statham, P. J.: The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater, *Chem. Geol.*, 226, 3-4, 2006
- Bigalke, M., Weyer, S., Kobza, J., Wilcke, W.: Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74, 6801–6813, doi:10.1016/j.gca.2010.08.044, 2010b.
- Bigalke, M., Weyer, S., Wilcke, W.: Stable Copper Isotopes: A Novel Tool to Trace Copper Behavior in Hydromorphic Soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 74, 60 – 73, 2010a.
- Bigalke, M., Weyer, S., Wilcke, W.: Stable Cu isotope fractionation in soils during oxic weathering and podsolization, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75, 3119–3134, doi:10.1016/j.gca.2011.03.005, 2011.
- Bollhöfer, A., Rosman, K.J.R.: Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Northern Hemisphere. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 65, 1727–1740, 2001.
- Borrok D.M., Gieré, R., Ren, M., Landa, E.R.: Zinc isotopic composition of particulate matter generated during the combustion of coal and coal + tire-derived fuels, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 9219–9224, 2010.
- Bouéres, L.C.S., Orsini, C.M.Q.: Fine and coarse elemental components in the urban aerosol of São Paulo, Brazil, *Nucl. Instrum. Methods*, 181, 417–424, doi: 10.1016/0029-554x(81)90643-1, 1981.
- Bougiatioti, A., Nenes, A., Fountoukis, C., Kalivitis, N., Pandis, S. N., Mihalopoulos, N.: Size-resolved CCN distributions and activation kinetics of aged continental and marine aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 8791–8808, doi: 10.5194/acp-11-8791-2011, 2011.
- Brito, J., Rizzo, L. V, Herckes, P., Vasconcellos, P. C., Caumo, S. E. S., Fornaro, A., Ynoue, R. Y., Artaxo, P., Andrade, M. F.: Physical–chemical characterisation of the particulate matter inside two road tunnels in the São Paulo Metropolitan Area, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 12199–12213, doi:10.5194/acp-13-12199-2013, 2013.
- Burkart, J., Steiner, G., Reischl, G., Hitznerberger, R.: Long-term study of cloud condensation nuclei (CCN) activation of the atmospheric aerosol in Vienna, *Atmos. Environ.*, 45, 5751–5759, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.07.022, 2011.
- Calvo, A. I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A. M., Fraile, R.: Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues, *Atmos. Res.*, 120–121, 1–28, doi: 10.1016/j.atmosres.2012.09.021, 2013.
- Castanho, D. A., Artaxo, P.: Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study, *Atmos. Environ.*, 35, 4889–4902, doi:10.1016/s1352-2310(01)00357-0, 2001.
- CETESB, Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental: Relatório de Qualidade do Ar do Estado de São Paulo 2015, disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-relatorios/>> (acessado em: 10 June 2016), 2015.

- CETESB, Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental: Relatório de Qualidade do Ar do Estado de São Paulo 2006, disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-relatorios/>> (acessado em: 10 June 2016), 2006.
- Chen, J.B., Louvat, P., Gaillardet, J., Birck, J.L.: Direct separation of Zn from dilute aqueous solutions for isotope composition determination using multi-collector ICP-MS, *Chem. Geol.*, 259, 120–130, doi:10.1016/j.chemgeo.2008.10.040, 2009.
- Chen, J., Tan, M., Li, Y., Zhang, Y., Lu, W., Tong, Y., Zhang, G.: A lead isotope record of shanghai atmospheric lead emissions in total suspended particles during the period of phasing out of leaded gasoline, *Atmos. Environ.*, 39, 1245–1253, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.10.041, 2005.
- Cheung, H. C., Morawska, L., Ristovski, Z. D.: Observation of new particle formation in subtropical urban environment, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3823–3833, doi:10.5194/acp-11-3823-2011, 2011.
- Chow, T.J., Johnstone, M.S.: Lead isotopes in gasoline and aerosols of Los Angeles Basin, California, *Science*, 147, 502–503, 1965.
- Cloquet, C., Carignan, J., Lehmann, M. F., Vanhaecke, F.: Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: a review., *Anal. Bioanal. Chem.*, 390, 451–463, doi:10.1007/s00216-007-1635-y, 2008.
- Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G.: Isotopic composition of Zn and Pb atmospheric depositions in an urban/Periurban area of northeastern France, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 6594–6600, 2006.
- Dolgoplova, A., Weiss, D.J., Seltnann, R., Kober, B., Mason, T.F.D., Coles, B., Stanley, C. J.: Use of isotope ratios to assess sources of Pb and Zn dispersed in the environment during mining and ore processing within the Orlovka–Spokoinoe mining site (Russia), *Appl. Geochem.*, 21, 563–579, 2006.
- Dominutti, P. A., Nogueira, T., Borbon, A., Andrade, M. de F., Fornaro, A.: One-year of NMHCs hourly observations in São Paulo megacity: meteorological and traffic emissions effects in a large ethanol burning context, *Atmos. Environ.*, 142, 371–382, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.08.008, 2016.
- Dusek, U., Frank, G.P., Curtius, J., Drewnick, F., Schneider, J., Kürten, A., Pöschl, U.: Enhanced organic mass fraction and decreased hygroscopicity of cloud condensation nuclei (CCN) during new particle formation events, *Geophys. Res. Lett.*, 37, doi:10.1029/2009gl040930, 2010.
- Erel, Y., Veron, A., Halicz, L.: Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios, *Geochim.Cosmochim. Acta*, 21, 4495–4505, 1997.
- Ettler, V., Mihaljevic, M., Sebek, O., Molek, M., Grygar, T., Zeman, J.: Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic, *Environ. Pollut.*, 142:409–417, 2004.
- Farmer, J. G., Graham, M. C., Bacon, J. R., Dunn, S. M., Vinogradoff, S. I. Mackenzie, A. B.: Isotopic characterisation of the historical lead deposition record at Glensaugh, an

- organic-rich, upland catchment in rural N.E. Scotland., *Sci. Total Environ.*, 346(1–3), 121–37, doi:10.1016/j.scitotenv.2004.11.020, 2005.
- Faure, G., Mensing, T.M. *Isotopes: Principles and Applications*. Wiley, Hoboken, N.J, 2005.
- Frank, G.P., Dusek, U., Andreae, M.O.: A method for measuring size-resolved CCN in the atmosphere, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 6, 4879–4895, doi:10.5194/acpd-6-4879-2006, 2006.
- Furutani, H., Dall, M., Roberts, G. C., Prather, K.A.: Assessment of the relative importance of atmospheric aging on CCN activity derived from field observations, *Atmos. Environ.*, 42, 3130–3142, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.024, 2008.
- Fuzzi, S., Baltensperger, U., Carslaw, K., Decesari, S., Denier Van Der Gon, H., Facchini, M.C., Fowler, D., Koren, I., Langford, B., Lohmann, U., Nemitz, E., Pandis, S., Riipinen, I., Rudich, Y., Schaap, M., Slowik, J.G., Spracklen, D.V., Vignati, E., Wild, M., Williams, M. Gilardoni, S.: Particulate matter, air quality and climate: Lessons learned and future needs, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 8217–8299, doi:10.5194/acp-15-8217-2015, 2015.
- Gioia, S.M.C.L., Babinski, M., Weiss, D.J., Spiro, B., Kerr, A.A.F.S., Veríssimo, T.G., Ruiz, I., Prates, J C.M.: An isotopic study of atmospheric lead in a megacity after phasing out of leaded gasoline, *Atmos. Environ.*, 149, 70–83, 2016.
- Gioia, S.M.C.L., Babinski, M., Weiss, D.J., and Kerr, A.A.F.S.: Insights into the dynamics and sources of atmospheric lead and particulate matter in São Paulo, Brazil, from high temporal resolution sampling, *Atmos. Res.*, 98, 478–485, doi: 10.1016/j.atmosres.2010.08.016, 2010.
- Gioia, S.M.C.L., Weiss, D., Coles, B., Arnold, T., Babinski, M.: Accurate and precise zinc isotope ratio measurements in urban aerosols, *Anal. Chem.*, 80, 9776–9780, 2008.
- Gioia, S.M.C.L., Pimentel, M.M., Kerr, A.S.: Study of the aerosol composition and isotopic lead sources in Brasília (DF) - Central Brazil. In: *International Conference on Heavy Metals in the Environment 13*, Rio de Janeiro. Abstracts. 2005.
- Gioia, S.M.C.L.: Caracterização da assinatura isotópica de Pb atual na atmosfera e no sistema lacustre do Distrito Federal e pré-antropogênica em Lagoa Feia. Tese de Doutorado, IG-UnB, 2004, 145 p.
- Graney, J.R. Landis, M.S.: Coupling meteorology, metal concentrations, and Pb isotopes for source attribution in archived precipitation samples, *Sci. Total Environ.*, 448, 141–150, doi:10.1016/j.scitotenv.2012.07.031, 2013.
- Grousset, F.; Quétel, C.H.; Thomas, B.; Buat-Ménard, P.; Donard, O.; Bucher, A. Transient Pb isotopic signatures in the western European atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1605–8, 1994.
- Guéguen, F., Stille, P., LahdGeagea, M., Perrone, T., Chabaux, F.: Atmospheric pollution in an urban environment by tree bark biomonitoring - part II: Sr, Nd and Pb isotopic tracing, *Chemosphere*, 86, 641–647, 2012.

Hetem, I. G.: Quantificação da contribuição veicular para as concentrações atmosféricas de material particulado fino e black carbon em São Paulo. Dissertação de Mestrado, IAG-USP, 2014, 80 p.

Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N.M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M.E., Jimenez, J.L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T.F., Monod, A., Prévôt, A. S.H., Seinfeld, J.H., Surratt, J.D., Szmigielski, R. and Wildt, J.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5155–5236, doi:10.5194/acp-9-5155, 2009.

Henry, R.C., Lewis, C.W., Hopke, P.K., Williamson, H.J.: Review of receptor model fundamentals, *Atmos. Environ. - Part A Gen. Top.*, 18, 1507–1515, doi:10.1016/0004-6981(84)90375-5, 1984.

Hetem, I. G., Andrade, M. F.: Characterization of fine particulate matter emitted from the resuspension of road and pavement dust in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil, *Atmosphere*, 7, 31-41, doi:10.3390/atmos7030031, 2016.

Holmes, N. S.: A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications, *Atmos. Environ.*, 41, 2183–2201, doi: doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.10.058, 2007.

Hopke, P.K.: Receptor Modeling for air quality management, vol. 7, Elsevier, Amsterdam, 1991, 328 p.

Hu, X., Wang, C., Zou, L.: Characteristics of heavy metals and Pb isotopic signatures in sediment cores collected from typical urban shallow lakes in Nanjing, China, *J. Environ. Manage.*, 92, 742–748, doi:10.1016/j.jenvman.2010.10.016, 2011.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>, (acessado em: 01 de janeiro de 2016), 2015.

IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate change 2013, Scientific basis, Fifth assessment of the Intergovernmental Panel on Climate Change: available from: <<http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>> (last access: 10 February 2015), 2013.

Jenkins, R. X-ray Fluorescence Spectrometry, Wiley, 1988, 192 p.

John, S., Genevievepark, J., Zhang, Z., Boyle, E.: The isotopic composition of some common forms of anthropogenic zinc, *Chem. Geol.*, 245, 61–69, 2007.

Juillot, F., Maréchal, C., Morin, G., Jouvin, D., Cacaly, S., Telouk, P., Benedetti, M.F., Ildefonse, P., Sutton, S., Guyot, F., Brown Jr., G.E.: Contrasting isotopic signatures between anthropogenic and geogenic Zn and evidence for post-depositional fractionation processes in smelter-impacted soils from Northern France, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75, 2295-2308, 2011.

Kumar, P., Morawska, L., Birmili, W., Paasonen, P., Hu, M., Kulmala, M., Harrison, R.M., Norford, L., Britter, R.: Ultrafine particles in cities, *Environ. Int.*, 66, 1–10, doi:10.1016/j.envint.2014.01.013, 2014.

Kumar, P., Robins, A., Vardoulakis, S., Britter, R.: A review of the characteristics of nanoparticles in the urban atmosphere and the prospects for developing regulatory control, *Atmos. Environ.*, 44, 5035–5052, 10.1016/j.atmosenv.2010.08.016, 2010.

- Lahd Geagea, M., Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., Millet, M.: Tracing of industrial aerosol sources in an urban environment using Pb, Sr, and Nd isotopes, *Environ. Sci. Tech.*, 42, 692-698, 2008.
- Leng, C., Cheng, T., Chen, J., Zhang, R., Tao, J., Huang, G. Li, L.: Measurements of surface cloud condensation nuclei and aerosol activity in downtown Shanghai, *Atmos. Environ.*, 69, 354–361, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.12.021, 2013.
- Long, B., Tan, X.F., Wang, Y.B., Li, J., Ren, D.S., Zhang, W.J.: Theoretical Studies on Reactions of OH with $\text{H}_2\text{SO}_4\cdots\text{NH}_3$ Complex and NH_2 with H_2SO_4 in the Presence of Water, *ChemistrySelect*, 1, 1421–1430, doi:10.1002/slct.201600194, 2016.
- Maher, B.A., Ahmed, I.A.M., Karloukovski, V., MacLaren, D.A., Foulds, P.G., Allsop, D., Mann, D.M.A., Torres-Jardón, R., Calderon-Garciduenas, L.: Magnetite pollution nanoparticles in the human brain., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 113, 10797–10801, doi:10.1073/pnas.1605941113, 2016.
- Maréchal, C., Albarède, F.: Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 1499-1509, 2002.
- Maréchal, C.N., Télouk, P., Albarède, F.: Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry, *Chem. Geol.*, 156, 251–273, 1999.
- Mattielli, N., Petit, J.C.J., Deboudt, K., Flament, P., Perdrix, E., Taillez, A., Rimetz-Planchon, J., Weis, D.: Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb–Zn refinery, *Atmos. Environ.*, 43, 1265–1272, 2009.
- Mcfiggans, G., Artaxo, P., Baltensperger, U., Coe, H., Facchini, M.C., Feingold, G., Paulo, C.E.P.S.: The effect of physical and chemical aerosol properties on warm cloud droplet activation, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2593–2649, doi:10.5194/acp-6-2593-2006, 2006.
- Migliavacca, D.M., Teixeira, E.C., Gervasoni, F., Conceição, R.V., Raya Rodriguez, M. T.: Metallic elements and isotope of Pb in wet precipitation in urban area, South America, *Atmos. Res.*, 107, 106–114, 2012.
- Miranda, R.M., Andrade, M.F., Fornaro, A., Astolfo, R., Andre, P.F., Saldiva, P.: Urban air pollution: a representative survey of PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities, *Air Qual., Atmos. Health*, 5, 63–77, 2012.
- Miranda, R.M., Andrade, M.F., Worobiec, A., Grieken, R.V.: Characterisation of aerosol particles in the São Paulo Metropolitan Area, *Atmos. Environ.*, 36, 345-352, 2002.
- Miranda, R.M., Andrade, M.F.: Physicochemical characteristics of atmospheric aerosol during winter in the São Paulo Metropolitan Area in Brazil, *Atmos. Environ.*, 39, 6188–6193, 2004.
- Mirlean, N., Robinson, D., Kawashita, K., Vignol, M.L., Conceição, R., Chemale, F.: Identification of local sources of lead in atmospheric deposits in an urban area in Southern Brazil using stable lead isotope ratios, *Atmos. Environ.*, 39, 6204-6212, 2005.
- Monna, F., Clauer, N., Toulkeridis, T. Lancelot, J. R.: Influence of anthropogenic activity on the lead isotope signature of Thau Lake sediments (southern France): origin and temporal evolution, *Appl. Geochem.*, 15, 1291-1305, 2000.

- Moynier, F., Pichat, S., Pons, M.L., Fike, D., Balter, V., Albarède, F.: Isotopic fractionation and transport mechanisms of Zn in plants, *Chem. Geol.*, 267, 125–130, 2009.
- Mukai, H., Tanaka, A., Fujii, T., Zeng, Y., Hong, Y., Tang, J., Guo, S., Xue, H., Sun, Z., Zhou, J., Xue, D., Zhao, J., Zhai, G., Gu, J., Zhai, P.: Regional characteristics of sulfur and lead isotope ratios in the atmosphere at several Chinese urban sites., *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1064–71, 2001.
- Nogueira, T., Dominutti, P.A., De Carvalho, L.R.F., Fornaro, A., Andrade, M.D.F.: Formaldehyde and acetaldehyde measurements in urban atmosphere impacted by the use of ethanol biofuel: Metropolitan Area of Sao Paulo (MASP), 2012–2013, *Fuel*, 134, 505–513, doi:10.1016/j.fuel.2014.05.091, 2014.
- Norris, G., Duvall, R., Brown, S., Bai, S.: EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, Disponível em: <www.epa.gov> (acessado em: 16 de fevereiro de 2015). 2014.
- Ochoa, G.R., Strekopytov, S., Amato, F., Querol, X., Reche, C., Weiss, D.J.: New insights from zinc and copper isotopic compositions of atmospheric particulate matter from two major European cities, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 12560–12567. DOI 10.1021/acs.est.6b00863, 2016.
- Ochoa, G.R.; Weiss, D.: Zinc Isotope Variability in Three Coal-Fired Power Plants: A Predictive Model for Determining Isotopic Fractionation during Combustion, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 12560–12567, doi:10.1021/acs.est.6b00863, 2015.
- ONU, Organização das Nações Unidas, Revisão das Perspectivas de Urbanização Mundial, disponível em: < <https://esa.un.org/unpd/wup/>>, (Acessado em: 10/02/2017), 2014.
- Orsini, C.Q., Tabacniks, M.H., Artaxo, P., Andrade, M.F.: Characteristics of fine and coarse particles of natural and urban aerosols of Brazil, *Atmos. Environ.*, 20, 2259–2269, 1986.
- Oudin, A., Forsberg, B., Adolfsson, A. N., Lind, N., Modig, L., Nordin, M., Nordin, S., Adolfsson, R., Nilsson, L. G.: Traffic-related air pollution and dementia incidence in Northern Sweden: A longitudinal study, *Environ. Health Perspect.*, 124, 306–312, doi:10.1289/ehp.1408322, 2016.
- Oyama, B.S., Andrade, M.F., Herckes, P., Dusek, U., Röckmann, T., Holzinger, R.: Vehicular emissions of organic particulate matter in Sao Paulo, Brazil, *Atmos. Chem. Phys. Disc.*, 15, 33755–33788. doi:10.5194/acpd-15-33755, 2015.
- Oyama, B.S.: Identificação de fontes de partículas finas na atmosfera urbana de São Paulo, Tese de Mestrado. IAG-USP, 2010, 73p.
- Platzner, I.T.: Modern Isotope Ratio Mass Spectrometry, John Wiley and Sons, Chichester UK, 1997.
- Paasonen, P., Visschedjik, A., Kupiainen, K., Klimont, Z., Van der Gon, H.D., Kulmala, M.: Aerosol particle number emissions and size distributions: implementation in the GAINS model and initial results. IIASA interim report, Available from: < <http://pure.iiasa.ac.at/10740/>>, (last access: 15 january 2017), 2013.

- Pérez-Martínez, P.J., Andrade, M.F., Miranda, R.M.: Traffic-related air quality trends in São Paulo, Brazil, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 1–15, doi:10.1002/2014JD022812, 2015.
- Petit, J.C.J., de Jong, J., Chou, L., Mattielli, N.: Development of Cu and Zn Isotope MC-ICP-MS Measurements: Application to Suspended Particulate Matter and Sediments from the Scheldt Estuary, *Geostand. Geoanal. Res.*, 32, 149–166, 2008.
- Petzold, A., Ogren, J., Fiebig, A., Laj, M.P., Li, S.M., Baltensperger, U., Holzer-Popp, T., Kinne, S., Pappalardo, G., Sugimoto, N., Wehrli, C., Wiedensohler, A., Zhang, X.Y.: Recommendations for reporting “black carbon” measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 8365–8379, 2013.
- Quinn, P.K., Bates, T.S., Coffman, D.J., Covert, D.S.: Influence of particle size and chemistry on the cloud nucleating properties of aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 14171–14208, doi: 10.5194/acp-8-1029-2008, 2008.
- Raes, F., Dingenen, R. Van, Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.P., Seinfeld, J.H. Adams, P.: Formation and cycling of aerosols in the global troposphere, *Atmos. Environ.*, 34, 4215–4240, doi:10.1016/S1352-2310(00)00239-9, 2000.
- Reff, A., Eberly, S.I., Bhawe, P.V.: Receptor Modeling of Ambient Particulate Matter Data Using Positive Matrix Factorization.: Review of Existing Methods Receptor Modeling of Ambient Particulate Matter Data Using Positive Matrix Factorization, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 57, 146-154, doi:10.1080/10473289.2007.10465319, 2007
- Renberg, I., Brännvall, M.L., Bindler, R., Emteryd, O.: Stable lead isotopes and lake sediments--a useful combination for the study of atmospheric lead pollution history, *Sci. Total Environ.* 292, 45–54, 2002.
- Riipinen, I., Pierce, J.R., Yli-Juuti, T., Nieminen, T., Häkkinen, S., Ehn, M., Junninen, H., Lehtipalo, K., Petäjä, T., Slowik, J., Chang, R., Shantz, N.C., Abbatt, J., Leaitch, W.R., Kerminen, V.M., Worsnop, D.R., Pandis, S.N., Donahue, N.M., Kulmala, M.: Organic condensation: A vital link connecting aerosol formation to cloud condensation nuclei (CCN) concentrations, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3865–3878. doi:10.5194/acp-11-3865, 2011.
- Roberts, G.C., Nenes, A.: A Continuous-Flow Streamwise Thermal-Gradient CCN Chamber for Atmospheric Measurements, *Aerosol Sci. Technol.*, 39, 206–221, doi: 10.1080/027868290913988, 2005.
- Sanchez-Ccoyllo, O.R., Andrade, M.F.: The influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil, *Environ. Pollut.*, 116, 257–263, doi:10.1016/S0269-7491(01)00129-4, 2002.
- Sánchez-Ccoyllo, O.R., Ynoue, R.Y., Martins, L.D., Astolfo, R., Miranda, R.M., Freitas, E.D., Borges, A.S., Fornaro, A., Freitas, H., Moreira, A., Andrade, M.F.: Vehicular particulate matter emissions in road tunnels in São Paulo, Brazil, *Environmental Monit. Assess.*, 149, 241–249, doi:10.1007/s10661-008-0198-5, 2008.
- Sangster, D.F., Outridge, P.M., Davis, W.J.: Stable lead isotope characteristics of lead ore deposits of environmental significance, *Environ. Rev.*, 8, 115–147, doi:10.1139/a00-008, 2000.
- Sato, K. & Kawashita, K.: Espectrometria de Massas em Geologia Isotópica. *Geologia USP, Série Científica*, 2, 57-77, 2002.

- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N.: Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, John Wiley and Sons, New York, 2006.
- Sherman, L.S., Blum, J.D., Dvonch, J.T., Gratz, L.E., Landis, M.S.: Science of the Total Environment The use of Pb, Sr, and Hg isotopes in Great Lakes precipitation as a tool for pollution source attribution, *Sci. Total Environ.*, 502, 362–374, 2015.
- Sonke, J., Sivry, Y., Viers, J., Freydier, R., Dejonghe, L., Andre, L. Dupre, B.: Historical variations in the isotopic composition of atmospheric zinc deposition from a zinc smelter, *Chem. Geol.*, 252, 145–157, 2008.
- Sorribas, M., Adame, J., Olmo, F.J., Vilaplana, J.M., Gil-Ojeda, M., Alados-Arboledas, Souto-Oliveira, C. E., Andrade, M.D.F., Kumar, P., Lopes, F.J.D.S. Babinski, M., Landulfo, E.: Effect of vehicular traffic, remote sources and new particle formation on the activation properties of cloud condensation nuclei in the megacity of São Paulo, Brazil, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 14635–14656; doi:10.5194/acp-16-14635-2016, 2016.
- Trippetta, S., Sabia, S., Caggiano, R.: Fine aerosol particles (PM₁): natural and anthropogenic contributions and health risk assessment, *Air Qual. Atmos. Heal.*, doi:10.1007/s11869-015-0373-0, 2015.
- Vara-Vela, A., Andrade, M.F., Kumar, P., Ynoue, R.Y., Muñoz, A.G.: Impact of vehicular emissions on the formation of fine particles in the Sao Paulo Metropolitan Area: a numerical study with the WRF-Chem model, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 777–797, doi:10.5194/acp-16-777-2016, 2015.
- Voldrichova, P., Chrastny, V., Sipkova, A., Farkas, J., Novak, M., Stepanova, M., Pacherova, P.: Zinc isotope systematics in snow and ice accretions in Central European mountains, *Chem. Geol.*, 388, 130–141, 2014.
- Wang, G., Zhang, R., Gomez, M.E., Yang, L., Levy Zamora, M., Hu, M., Lin, Y., Peng, J., Guo, S., Meng, J., Li, J., Cheng, C., Hu, T., Ren, Y., Wang, Y., Gao, J., Cao, J., An, Z., Zhou, W., Li, G., Wang, J., Tian, P., Marrero-Ortiz, W., Secret, J., Du, Z., Zheng, J., Shang, D., Zeng, L., Shao, M., Wang, W., Huang, Y., Wang, Y., Zhu, Y., Li, Y., Hu, J., Pan, B., Cai, L., Cheng, Y., Ji, Y., Zhang, F., Rosenfeld, D., Liss, P. S., Duce, R. A., Kolb, C. E. and Molina, M. J.: Persistent sulfate formation from London Fog to Chinese haze., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 113, 13630–13635, doi:10.1073/pnas.1616540113, 2016.
- Wang, J., Cubison, M.J., Aiken, A.C., Jimenez, J.L. Collins, D.R.: The importance of aerosol mixing state and size-resolved composition on CCN concentration and the variation of the importance with atmospheric aging of aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 7267–7283, doi:10.5194/acp-10-7267-2010, 2010.
- Wang, W., Liu, X., Zhao, L., Guo, D., Tian, X., Adams, F.: Effectiveness of leaded petrol phase-out in Tianjin, China based on the aerosol lead concentration and isotope abundance ratio, *Sci. Total Environ.*, 364, 175–187, 2006.
- Weiss, D.J., Rausch, N., Mason, T.F.D., Coles, B.J., Wilkinson, J.J., Ukonmaanaho, L., Nieminen, T.M., Atmospheric deposition and isotope biogeochemistry of zinc in ombrotrophic peat. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, 3498–3517. 2007

- Weiss, D., Shotyk, W., Boyle, E.A., Kramers, J.D., Appleby, P.G., Cheburkin, A.: Comparative study of the temporal evolution of atmospheric lead deposition in Scotland and eastern Canada using blanket peat bogs, *Sci. Total Environ.*, 292, 7–18, 2002.
- WHO, World Health Organization, Ambient (outdoor) air quality and health, Available from: < http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/en/ > (last access: 15 february 2016), 2016.
- Widory, D., Liu, X., Dong, S.: Isotopes as tracers of sources of lead and strontium in aerosols (TSP & PM_{2.5}) in Beijing, *Atmos. Environ.*, 44, 3679–3687, 2010.
- Widory, D., Roy, S., Moullec, Y.L., Goupil, G., Cocherie, A., Guerrot, K.: The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes, *Atmos. Environ.*, 38, 953–961, 2004.
- Wiederhold, J.G. Metal stable isotope signatures as tracers in environmental geochemistry, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 2606–2624, 2015.
- Yin, N.H., Sivry, Y., Benedetti, M.F., Lens, P.N.L., Van Hullebusch, E.D.: Application of Zn isotopes in environmental impact assessment of Zn-Pb metallurgical industries: A mini review, *Appl. Geochemistry*, 64, 128–135, doi:10.1016/j.apgeochem.2015.09.016, 2015.
- Yue, D.L., Hu, M., Zhang, R.Y., Wu, Z.J., Su, H., Wang, Z.B., Wiedensohler, A.: Potential contribution of new particle formation to cloud condensation nuclei in Beijing, *Atmos. Environ.*, 45, 6070–6077, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.07.037, 2011.
- Zhang, F., Li, Y., Li, Z., Sun, L., Li, R., Zhao, R., Wang, P., Sun, Y., Liu, X., Li, J., Li, P., Ren, G., and Fan, T.: Aerosol hygroscopicity and cloud condensation nuclei activity during the AC³Exp campaign: implications for cloud condensation nuclei parameterization, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 13423–13437, doi:10.5194/acpd-14-14889-2014, 2014.
- Zhu, X.K., O’Nions, R.K., Guo, Y., Belshaw, N.S., Rickard, D. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers, *Chem. Geol.*, 163, 139–149, 2000.
- Zhu, Y., Sabaliauskas, K., Liu, X., Meng, H., Gao, H., Jeong, C.H., Evans, G.J., Yao, X.: Comparative analysis of new particle formation events in less and severely polluted urban atmosphere, *Atmos. Environ.*, 98, 655–664, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.09.043, 2014.