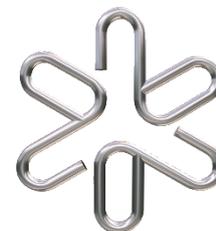




**Prof. Paulo Artaxo**

Instituto de Física  
Universidade de São Paulo  
Rua do Matão, Travessa R, 187  
05508-900, São Paulo, SP, Brasil



FAX: +[55] (11) 3091 6749

Phone: +[55] (11) 3091 7016

e-mail: [artaxo@if.usp.br](mailto:artaxo@if.usp.br)

São Paulo, 20 de Outubro de 2009

## **Projeto de Pesquisa**

### **Projeto FAPESP Programa de Equipamentos Multiusuários (EMU)**

#### **EMU de aquisição de espectrômetro de Raios-X para medida de elementos traço em aerossóis atmosféricos**

**Coordenador: Prof. Paulo Eduardo Artaxo Netto - IFUSP**

**Prof. Paulo Hilário Nascimento Saldiva - FMUSP**

**Prof. Maria de Fátima Andrade - IAG-USP**

## **1 - Resumo da Proposta**

Esta proposta de equipamento multiusuários é uma continuidade da parceria entre o Laboratório de Física Atmosférica do Instituto de Física da USP, o Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos (LAPAt) do IAG/USP e o Laboratório de Poluição Atmosférica da Faculdade de Medicina da USP. Os três pesquisadores responsáveis pela proposta colaboram há mais de 15 anos em vários projetos e tem muitas publicações conjuntas ao longo destes anos de boa parceria e colaborações. Pretendemos adquirir um espectrômetro de Raio-X com feixe polarizado, com capacidade de medida de elementos traços em aerossóis atmosféricos a nível de sub-nanograma por metro cúbico de ar. Este espectrômetro automatizado permitirá excelentes limites de detecção, alta precisão e grande capacidade de processamento de amostras em estudos de poluentes atmosféricos em São Paulo e na Amazônia. O espectrômetro de Raios-X a ser adquirido é dispersivo em energia e possui alta versatilidade com vários alvos secundários e uma geometria especial que permite análises rápidas e com alta precisão, além de limites de detecção muito inferiores aos métodos de análise disponíveis atualmente em instrumentos disponíveis no estado de São Paulo. Ele permitirá a análise de metais pesados e elementos traços em partículas de aerossóis coletadas na Amazônia, como parte do projeto temático AEROCLIMA, do Programa FAPESP de Mudanças Climáticas Globais. Amostras de aerossóis emitidos em queimadas e em processos biogênicos na Amazônia serão analisados, que requerem limites de detecção muito baixos. Realizaremos análises de poluentes na atmosfera da cidade de São Paulo, que serão cruzados com efeitos na saúde, em projetos em andamento pela Faculdade de Medicina da USP e pelo IAG/USP. O efeito na saúde de emissões de queimadas na Amazônia será estudado em parceria com a FIOCRUZ. As medidas de concentrações elementares serão analisados com o uso de modelos receptores que identificam quantitativamente fontes de poluentes e que necessitam de um número elevado de traçadores que sejam determinados com precisão. O espectrômetro de raios-X beneficiará diretamente o INCT de Mudanças Climáticas Globais, e

o INCT de análise integrada de risco ambiental, coordenado pelo Prof. Paulo Saldiva além de outros projetos em andamento.

## **2 - Introdução**

A análise elementar de aerossóis atmosféricos é fundamental para a determinação quantitativa de fontes de partículas e a otimização das estratégias de controle de poluição do ar em áreas urbanas e estudos geoquímicos (Artaxo et al., 2001, Van Grieken et al., 2005). Diversas técnicas analíticas são amplamente aplicadas à análise de elementos traços em aerossóis. A análise pelo método nuclear PIXE (Particle Induced X-ray Emission), onde a amostra de aerossóis é irradiada com feixes de prótons de alta energia. Esta técnica tem bons limites de detecção, mas alto custo de análise, pela necessidade de operação e manutenção de um acelerador nuclear (Artaxo et al., 1999). A técnica de ICP-MS (Induced Coupled Plasma-Mass Spectrometry) é também utilizada na análise elementar, mas tem a desvantagem de requerer uma trabalhosa preparação de amostra. A técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX) é a que permite o melhor compromisso entre praticidade, precisão analítica e limites de detecção. Até 5 a 10 anos atrás, os limites de detecção, precisão e acurácia da técnica PIXE eram superiores aos da FRX. Atualmente com instrumentos utilizando novas tecnologias como excitação por feixe polarizado e alvos secundários, os limites de detecção da técnica de FRX com feixe polarizado atingem valores até 10 vezes melhores do que a técnica PIXE, dependendo das condições de excitação e detecção. A determinação de elementos traços é fundamental para que possamos identificar as fontes de poluição do ar e vários processos que regulam as transformações das partículas de aerossóis na atmosfera.

## **3 - Descrição do EMU e objetivos da proposta**

Esta proposta de equipamento multiusuários é uma continuidade da parceria entre o Laboratório de Física Atmosférica do Instituto de Física da USP, o Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos (LAPAt) do IAG/USP e o Laboratório de Poluição Atmosférica da Faculdade de Medicina da USP. Os três pesquisadores responsáveis pela proposta colaboram há mais de 15 anos em vários projetos e tem muitas publicações conjuntas ao longo destes anos de boa parceria e colaborações. Pretendemos adquirir um espectrômetro de Raio-X com feixe polarizado, com capacidade de medida de elementos traços em aerossóis atmosféricos a nível de sub-nanograma por metro cúbico de ar. Este espectrômetro automatizado permitirá excelentes limites de detecção, alta precisão e grande capacidade de processamento de amostras em estudos de poluentes atmosféricos em São Paulo e na Amazônia. O espectrômetro de Raios-X a ser adquirido é dispersivo em energia e possui alta versatilidade com vários alvos secundários e uma geometria especial que permite análises rápidas e com alta precisão, além de limites de detecção muito inferiores aos métodos de análise disponíveis atualmente em instrumentos disponíveis no estado de São Paulo. Ele permitirá a análise de metais pesados e elementos traços em partículas de aerossóis coletadas na Amazônia, como parte do projeto temático AEROCLIMA, do Programa FAPESP de Mudanças Climáticas Globais. Amostras de aerossóis emitidos em queimadas e em processos biogênicos na Amazônia serão analisados, que requerem limites de detecção muito baixos. Realizaremos análises de poluentes na atmosfera da cidade de São Paulo, que serão cruzados com efeitos na saúde, em projetos em andamento pela Faculdade de Medicina da USP e pelo IAG/USP. O efeito na saúde de emissões de queimadas na Amazônia será estudado em

parceria com a FIOCRUZ. As medidas de concentrações elementares serão analisados com o uso de modelos receptores que identificam quantitativamente fontes de poluentes e que necessitam de um numero elevado de traçadores que sejam determinados com precisão. O espectrômetro de raios-X beneficiará diretamente o INCT de Mudanças Climáticas Globais, e o INCT de poluição do ar e saúde, coordenado pelo Prof. Paulo Saldiva alem de outros projetos em andamento

Esta proposta à FAPESP dentro da chamada de equipamentos multiusuários tem os seguintes objetivos específicos:

- 1) Aquisição de Espectrômetro de Raios-X para análise de elementos traços em aerossóis atmosféricos.
- 2) Instalação, calibração e otimização do equipamento para análise de filtros de aerossóis.
- 3) Aplicação em estudos de poluição do ar urbana em São Paulo, efeitos da exposição ao material particulado na saúde e estudos de aerossóis na Amazônia.

Estes objetivos serão atingidos de acordo com a metodologia que passaremos a descrever no restante deste plano de trabalho.

### **3b) Descrição dos Projetos Associados**

Quatro projetos de pesquisas principais suportam esta proposta de Equipamentos Multiusuários FAPESP, e dois outros projetos associados financiados pelo CNPq também deverão ser beneficiados pela proposta.

O primeiro projeto é o Projeto Temático FAPESP coordenado pelo Prof. Paulo Artaxo, que tem o título: **AEROCLIMA: Direct and Indirect effects of aerosols on climate in Amazonia and Pantanal**. Projeto FAPESP 2008/58100-2, início em 01/06/1009, com término 31/05/2013,. Valor concedido: reais: R\$1157.792,00, e em dólares: US\$867.883,00.

Resumo do projeto:

O Projeto Temático FAPESP AEROCLIMA trabalha em uma estratégia integrada para aumentar nosso conhecimento dos efeitos diretos e indiretos dos aerossóis no clima. O foco do estudo integrado será nas regiões da Amazônia e Pantanal, e visa trabalhar também com os impactos no ciclo hidrológico. O conceito básico do projeto AEROCLIMA combina estudos de campo, sensoriamento remoto e modelamento. O objetivo é reduzir a incerteza do papel dos aerossóis no clima, e avaliar o impacto de aerossóis no ciclo hidrológico e balanço de radiação atmosférico. A abordagem envolve medidas detalhadas de aerossóis e radiação em diversos locais, com uma forte componente de sensoriamento remoto de aerossóis e nuvens para a caracterização em larga escala. Uma componente de modelagem com estratégias de modelos unidimensionais, de mesoescala e modelos globais completa a abordagem. Propriedades chaves de aerossóis serão medidas tais como: distribuição de tamanho, massa, composição elementar e iônica, espalhamento e absorção de radiação, atividade de nucleação de gotas de nuvens, perfil vertical de aerossóis e vapor de água até 12 Km de altura e outras propriedades. Os estudos em solo ocorrerão em Manaus (área natural de emissões biogênicas), Alta Floresta ou Rondônia (alto impacto de aerossóis de queimadas) e Campo Grande, no Pantanal. Campanhas intensivas como o experimento CLAIRE 2010 utilizarão instrumentação avançada como espectrômetros de massa de aerossóis para uma melhor

caracterização das propriedades físico-químicas das partículas de aerossóis. Perfis verticais de aerossóis e vapor de água serão medidos com um Raman Lidar até 12 Km de altura. A espessura ótica de aerossóis será medida com fotômetros solares e radiômetros da rede AERONET, que serão operados em 7 locais da Amazônia e Pantanal. Medidas aéreas com o uso do avião Bandeirante do INPE complementarão a componente observacional, com medidas em larga escala. Sensoriamento remoto com medidas de propriedades de aerossóis e nuvens utilizando o sensor MODIS (em ambas as plataformas Terra e Aqua) e medidas com o CALIPSO, CERES, TRMM e outros sensores complementarão as observações. A componente de modelamento irá usar e desenvolver o modelo regional CATT-BRAMS e também o WRF-Chem, para o estudo da distribuição regional, propriedades, impactos e forçante radiativa, além de estudar a interação aerossóis-nuvens com modelos específicos do tipo Large Eddy Simulations. O conhecimento acumulado no desenvolvimento dos modelos regionais serão implementados no modelo global do CPTEC, e implantados no futuro “Brazilian Model of the Global Climate System (BMGCS)”. Auxiliaremos na construção do modelo de radiação do BMGCS baseado nas parametrizações obtidas neste projeto temático. Os modelos em diversas escalas serão utilizados em estudos de sensibilidade para investigar os parâmetros mais importantes dos efeitos dos aerossóis no clima.

O uso conjunto e integrado de medidas intensivas, sensoriamento remoto e modelamento irão permitir uma visão mais completa do impacto dos aerossóis no clima e no ciclo hidrológico para a região Amazônica e o Pantanal.

### **Projetos FAPESP do Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos (LAPAt) do IAG/USP**

1. Processo número 2007/55787-4: Subsídios para avaliação do impacto das emissões veiculares na saúde da população da Região Metropolitana de São Paulo. Período: 01/12/2007 a 30/11/2009.

Resumo do projeto:

Neste projeto pretende-se adaptar e fornecer subsídios para a utilização da modelagem como uma ferramenta para a avaliação do impacto da poluição à saúde, tendo como foco a megacidade constituída pela RMSP. Em uma primeira etapa será estudado como os processos principalmente relacionados à química (gás e partícula) são tratados pela modelagem e avaliada qual é a ferramenta mais viável para o propósito do trabalho tanto em termos do tratamento dos gases e partículas como do desempenho e arquitetura do modelo. Para as condições iniciais químicas dados da rede automática da CETESB localizadas na RMSP e no interior do estado de São Paulo serão utilizados e para as variáveis meteorológicas as re-análises do NCEP serão utilizadas. Para as emissões será utilizada como base o inventário oficial de emissões da CETESB para a RMSP e para as regiões do interior do estado de São Paulo e também dados provenientes de medidas de concentração e fatores de emissão de diversos gases (CO, NO<sub>x</sub>, COVs) obtidos de medidas realizadas dentro de túneis em São Paulo. A validação será realizada comparando as concentrações dos poluentes simuladas com as monitoradas pela rede da CETESB e também com os dados obtidos das sondagens de ozônio realizada na RMSP, como parte do projeto de Políticas Públicas: Modelos de Qualidade do Ar Fotoquímicos – Implementação para simulação e avaliação das concentrações de ozônio troposférico em regiões urbanas (Processo FAPESP 03/06414-0). Em uma segunda etapa o processo de análise do impacto dos poluentes primários e secundários na saúde será realizado. Os dados coletados nas campanhas realizadas em túneis de São Paulo serão utilizados nessas estimativas além das concentrações previstas pelo modelo após a validação, juntamente com dados de admissões aos hospitais. Essa etapa do trabalho

será realizada em colaboração com o grupo do Dr. Paulo Saldiva da Faculdade de Medicina da USP.

**2. Processo FAPESP 06/54356-7: Avaliação da Qualidade do Ar para Ozônio na Região Metropolitana de Campinas.** Período: 01/04/2007 a 30/04/2009.

Resumo do projeto:

Propõe-se estudar os fatores – químicos, meteorológicos e de emissões, que determinam a qualidade do ar na Região Metropolitana de Campinas (RMC) em especial a formação de ozônio, com a possibilidade de previsão de índices de qualidade do ar para esse poluente. A motivação para a realização deste trabalho vem dos resultados preliminares obtidos pela CETESB, no monitoramento de ozônio em Americana (40 km distante de Campinas), que classificou o ar desta cidade como sendo o segundo mais poluído por ozônio do interior do Estado de São Paulo e atribuíram esta má qualidade do ar a episódios de transporte de ozônio das regiões fontes Campinas e Paulínia, por mecanismos de circulação local. Para este estudo será utilizado o modelo fotoquímico CIT (modelo de qualidade do ar do Caltech Institute of Technology). O modelo será previamente calibrado com os dados de ozônio de superfície coletado por estações de qualidade do ar da CETESB e posteriormente com base na previsão da qualidade do ar, será definido o período da realização de uma campanha para o lançamento de ozoniosondas ECC (Eletrochemical Concentration Cell), visando validar os resultados da modelagem com dados experimentais de perfis verticais de ozônio. Esta campanha será feita em parceria com o Laboratório de Ozônio do INPE. Numa etapa posterior objetiva-se realizar as simulações, utilizando-se o modelo meteorológico RAMS (Regional Atmospheric Modeling System) que está com um mecanismo químico simplificado sendo acoplado, para a geração dos parâmetros de entrada: meteorológicos, de circulação do ar e concentração de ozônio, para fins de comparação com os resultados obtidos quando da utilização dos dados da CETESB no modelo fotoquímico de qualidade do ar CIT.

**Projeto associado do Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos (LAPAt) do IAG/USP**

CNPq – 14/2008 Edital Universal: Material Particulado Fino: caracterização de distribuição de tamanho para massa e número. Valor Global: R\$ 110966,40.

Resumo do projeto CNPq:

Há muitos estudos sobre o material particulado em São Paulo, realizados ao longo dos últimos trinta anos. Do ponto de vista de qualidade do ar, ênfase tem sido dada ao Material Particulado Inalável ( $MP_{10}$ ), que possui legislação para padrão de qualidade do ar e várias estações de monitoramento na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). Fração do  $MP_{10}$ , o Material Particulado Fino ( $MP_{2.5}$ ) tem sido estudado do ponto de vista acadêmico dada a sua importância nos processos atmosféricos de formação de precipitação e efeitos diretos e indiretos nos processos radiativos. Atualmente há o reconhecimento da importância do  $MP_{2.5}$  à saúde humana pelos seus efeitos deletérios. Importante destacar que nas frações mais finas do aerossol atmosférico encontra-se a maior parte do número de partículas.

O  $MP_{2.5}$  é composto por compostos de carbono (carbono orgânico e elementar), espécies inorgânicas (como óxidos de metais) e água. Cada região, urbana e rural tem uma composição diferente, em função das suas fontes naturais e antropogênicas. Apesar disso em todos estudos realizados é encontrada uma associação positiva entre material particulado e impactos deletérios à saúde.

Neste contexto este projeto visa melhorar a infra-estrutura laboratorial do grupo de pesquisa – Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos (LAPAt), de amostragem de material particulado separado nas suas frações fina e inalável.

## **Descrição do apoio de infraestrutura institucional**

Esta proposta envolve a aquisição de um equipamento simples, de instalação que não requer nenhum aspecto especial. O necessário é somente uma tomada de 220 Volts e 2 kW, e uma sala com ar condicionado. Estes itens já estão disponíveis no Laboratório de Física Atmosférica da USP. Não são necessários recursos adicionais para a instalação do equipamento.

## **Descrição do parque de equipamentos de mesma natureza já disponíveis na instituição**

Não há qualquer espectrômetro de raios-X no Instituto de Física da USP. No campus da USP a Geociências e a Escola politécnica possuem equipamentos de Raios-X, mas que não atendem aos requisitos de limites de detecção, precisão e acurácia do equipamento solicitado nesta proposta.

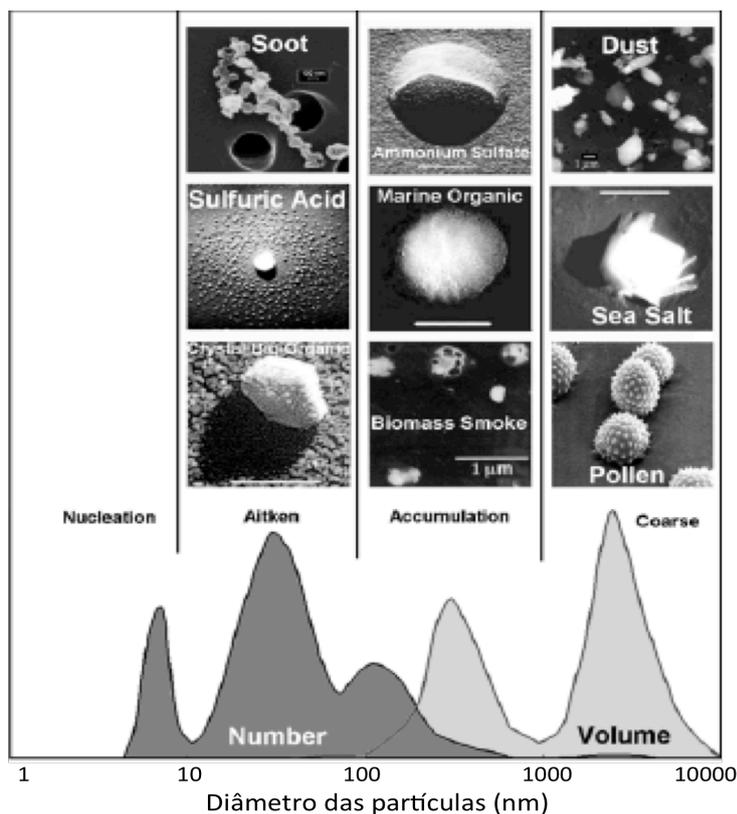
Precisamos de análises de filmes finos com limites de detecção de sub-ppm, que não são disponíveis em nenhum laboratório conhecido na USP.

## **4 - Descrição das questões científicas que se beneficiarão do uso deste espectrômetro de Raios-X**

A seguir iremos brevemente discutir o background científico em que os projetos que sustentam esta solicitação se baseiam

### **4a - Partículas de aerossol atmosférico**

O termo aerossol se refere às partículas líquidas e/ou sólidas, em suspensão em um gás. As partículas de aerossol são observadas na natureza com diâmetros ( $D_p$ ) que variam desde alguns nanômetros (por exemplo, aglomerados moleculares) até alguns milímetros (gotículas de chuva). Em relação ao tamanho, as partículas de aerossol comumente são divididas em: moda grossa ( $2 \mu\text{m} < D_p < 10 \mu\text{m}$ ) e moda fina ( $D_p < 2 \mu\text{m}$ ). A escolha destes intervalos de tamanho está no fato de que partículas menores do que  $10 \mu\text{m}$  são inaláveis, (Seinfeld e Pandis, 2007). A moda fina ainda é subdividida em moda de nucleação (1–20 nm), de Aitken (20–100 nm) e de acumulação (100 – 1000 nm), como mostrado na **figura 4.1** a seguir.



**Figura 4.1** - Morfologia de alguns tipos de partículas e distribuição de tamanho de aerossóis. Fonte: *Brasseur et al., 2003*.

## 5 - Fontes de partículas de aerossóis atmosféricos

Em relação à fonte ou processo de formação, há partículas de aerossóis primárias e secundárias. Os aerossóis primários, geralmente de diâmetro superior a 1  $\mu\text{m}$ , são aqueles que são diretamente emitidos à atmosfera. Exemplos de aerossóis primários são aerossóis marinhos, poeira de solo, emissões vulcânicas e partículas de origem biogênica. Os aerossóis secundários são formados na atmosfera através do processo chamado conversão gás-partícula, que envolve a conversão de compostos gasosos tais como dióxido de enxofre, compostos orgânicos voláteis e outros, que sob condições ambientais específicas produzem partículas de aerossóis (*Seinfeld e Pandis, 1998; Rizzo, 2006*).

Uma vez na atmosfera os aerossóis podem ter sua composição e seu tamanho alterados através da condensação e evaporação de vapores na sua superfície, reações químicas heterogêneas, coagulação e coalescência com outras partículas, ativação de gotas de nuvens e inúmeros outros processos (*Raes et al., 2000; Procópio, 2005*). O tempo de residência das partículas de aerossol na atmosfera é curto, da ordem de alguns dias e, em alguns casos, de horas (*Seinfeld e Pandis, 2007*). Sua remoção pode ser tanto por deposição seca como úmida. A deposição seca pode ocorrer por sedimentação e impactação (processos eficientes para partículas da moda grossa) ou por difusão turbulenta (eficiente para a moda de nucleação) (*Wesely e Hicks, 2000*). A deposição úmida ocorre pela incorporação de aerossóis por gotículas de nuvens e pela remoção de partículas através da precipitação (eficiente para as modas grossa e de acumulação).

Esta proposta estudara a estrutura de fontes de aerossóis tanto em áreas urbanas como São Paulo como em áreas remotas como a Amazônia.

## 5 - Partículas de aerossóis na bacia amazônica

As partículas de aerossol de origem natural na Amazônia, encontradas nas regiões da bacia onde a influência de atividades antrópicas é desprezível, são uma mistura de emissões biogênicas da floresta, poeira de solo e transporte de aerossol marinho. Esses são os resultados apontados já pelos primeiros trabalhos de caracterização elementar de particulado na Amazônia, que se iniciaram no experimento ABLE-2A em 1985 (*Artaxo et al., 1988, Artaxo et al., 1990*). Os mesmos autores também apontam que a maior parte da massa encontra-se na moda grossa (cerca de 70% da massa total), e que as emissões naturais da floresta predominam em termos de massa.

As partículas de aerossóis em regiões de floresta não impactada são emitidas diretamente sob a forma de grãos de pólen, bactérias, fragmentos de folhas, excrementos e fragmentos de insetos (*Artaxo et al., 1994, 1998*), além de processos de conversão gás-partícula. A composição química dessas partículas é complexa, e estudos anteriores mostraram que cerca de 90% da massa do material particulado é composto por matéria orgânica. Estudos no MilênioLBA mostraram através da caracterização química da fração orgânica das partículas de aerossol natural, em região remota na Amazônia, que na moda grossa esta fração é rica em açúcares, alcoóis e ácidos graxos. Aproximadamente metade dos aerossóis provenientes da matéria orgânica é solúvel em água, o que facilita sua atuação como núcleos de condensação de nuvens (*Fuzzi et al., 2006*). Estudos do LBA mostraram que a foto-oxidação de isopreno (gás emitido diretamente pela vegetação) é um mecanismo importante para a formação de novas partículas na Amazônia. Os aerossóis emitidos em processos da Amazônia tem um impacto importante no clima regional e global (*Artaxo et al., 2008, 2006*).

As partículas emitidas para a atmosfera pela queima de biomassa na região amazônica são provenientes da combinação de queima de diferentes tipos de vegetação: cerrado, pastagem e florestas primárias e secundárias (*Artaxo et al., 1998*). São observadas predominantemente na moda fina, sendo compostas por uma mistura de cerca de 10% da massa de carbono grafítico, 10% de compostos inorgânicos e 80% de compostos orgânicos solúveis e insolúveis (*Artaxo et al., 2002; Fuzzi et al., 2005; Pauliquevis, 2005*). Devido ao seu menor tamanho, estas partículas têm a capacidade de serem transportadas pelos ventos (*Freitas et al., 2009*), influenciando assim regiões muito distantes daquelas em que foram emitidas. Os efeitos na saúde da população das emissões de queimadas são muito pronunciados, e estudos em parceria com a FIOCRUZ estão sendo realizados no contexto do INCT de Mudanças Climáticas Globais. O conjunto das partículas de aerossol presentes na atmosfera da bacia amazônica é fruto da contribuição de emissões da floresta, de emissões de queimada e partículas de poeira de solo resultantes da interação entre ventos e superfície (*Artaxo et al., 1988, 1990, 1998; Pauliquevis, 2005*). Partículas transportadas de outras regiões, como o sal marinho e poeira do deserto do Saara também são eventualmente observadas (*Artaxo, 1990; Yamasoe, 1999*). A intensidade com que cada uma dessas fontes atua na formação de novas partículas varia espacial e temporalmente, devido à heterogeneidade geográfica e sazonal de cada fonte (*Artaxo et al., 2009, Seinfeld e Pandis, 1998*).

## 6 - Poluição do ar na cidade de São Paulo

A cidade de São Paulo é afetada por sérios problemas com a poluição do ar há muitos anos (desde o início da industrialização e crescimento da frota de veículos). Desde a década de 70, a poluição atmosférica de São Paulo é estudada pelo Laboratório de Física Atmosférica (LFA) do IFUSP, pelo LAPAt (Laboratório de Análise dos processos atmosféricos) do IAG/USP e pelo Laboratório de Poluição Atmosférica da Faculdade de Medicina da USP (Saldiva et al., 1994, Artaxo et al., 1990, Andrade et al., 1994). Estes três grupos tem longa tradição de trabalharem em conjunto, com muitas publicações conjuntas desde a década de 80. Os experimentos visavam a caracterização da composição química e da distribuição de tamanho das partículas de aerossol. Desde aquela época vem se desenvolvendo uma série de avanços de metodologias de amostragem e analíticas, que são agregadas a cada campanha, de forma a complementar as informações sobre os poluentes presentes na atmosfera da cidade. Muitos avanços têm sido obtidos no conhecimento e descrição dos processos atmosféricos da poluição na Região Metropolitana de São Paulo. A CETESB realiza desde 1973 o monitoramento da qualidade do ar na cidade de São Paulo (CETESB, 2009), entretanto, ela não realiza estudos científicos como quantificação de fontes de material particulado como os realizados pela USP (Andrade et al., 1993, Artaxo et al., 1999, Castanho et al., 2001, Miranda et al., 2002). O monitoramento de poluentes tem como intuito proteger a saúde da população contra episódios de altas concentrações de poluentes, verificando se as concentrações ultrapassam os níveis estabelecidos pelo padrão nacional de qualidade do ar. Medidas preventivas são tomadas junto ao controle de emissões industriais, controle de ressuspensão de poeira de solo em obras civis, ruas não pavimentadas, etc. A evolução das concentrações nos últimos anos mostrou que alguns poluentes apesar de se apresentarem em um patamar estável de concentração, estão acima dos padrões de qualidade do ar.

A meteorologia joga um papel importante nos níveis de poluição do ar em São Paulo, e a figura 6.1 ilustra o número de inversões térmicas inferior a 200 m em São Paulo. O período de inverno é crítico do ponto de vista de dispersão de poluentes na Região Metropolitana de São Paulo.

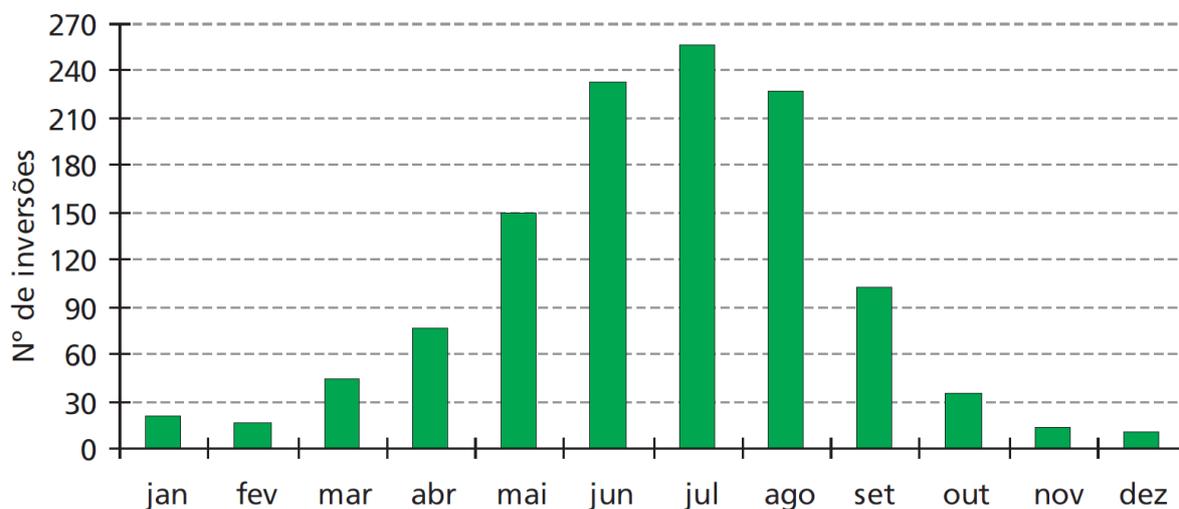


Figura 6.1 - Número de inversões térmicas inferior a 200 m (1985 a 2008) – Aeroportos de Congonhas e Campo de Marte – (CETESB, 2009).

Como uma área urbana de mais de 16 milhões de habitantes, a cidade de São Paulo apresenta importantes emissões atmosféricas. As fontes de poluentes atmosféricos em São Paulo são dominadas por veículos leves, veículos pesados, processos industriais, ressuspensão de poeira do solo e produção de aerossóis secundários, conforme ilustra a Figura 6.2 abaixo.

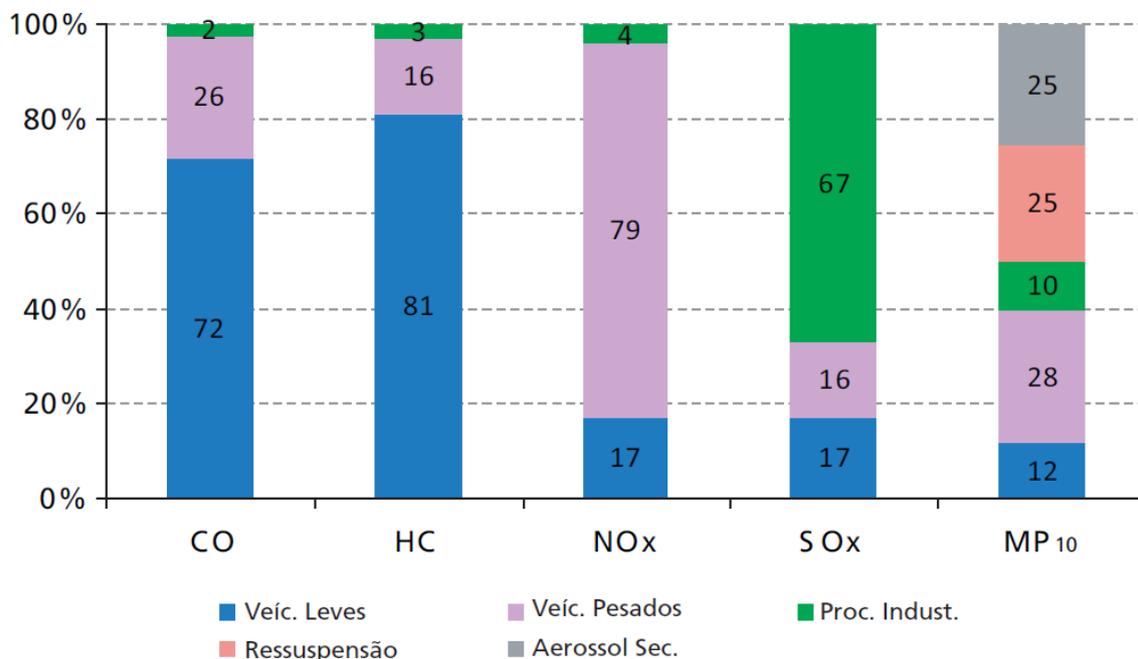


Figura 6.2 - Emissões relativas de poluentes por tipo de fonte – 2008 (CETESB 2009).

Historicamente os níveis de poluentes atmosféricos são elevados na região metropolitana, e a figura 6.3 ilustra a evolução da qualidade do ar de 1999 a 2008, como avaliada pelos critérios da CETESB. Observamos que nos últimos 5 anos em cerca de 20% do período São Paulo tem uma qualidade do ar não satisfatória.

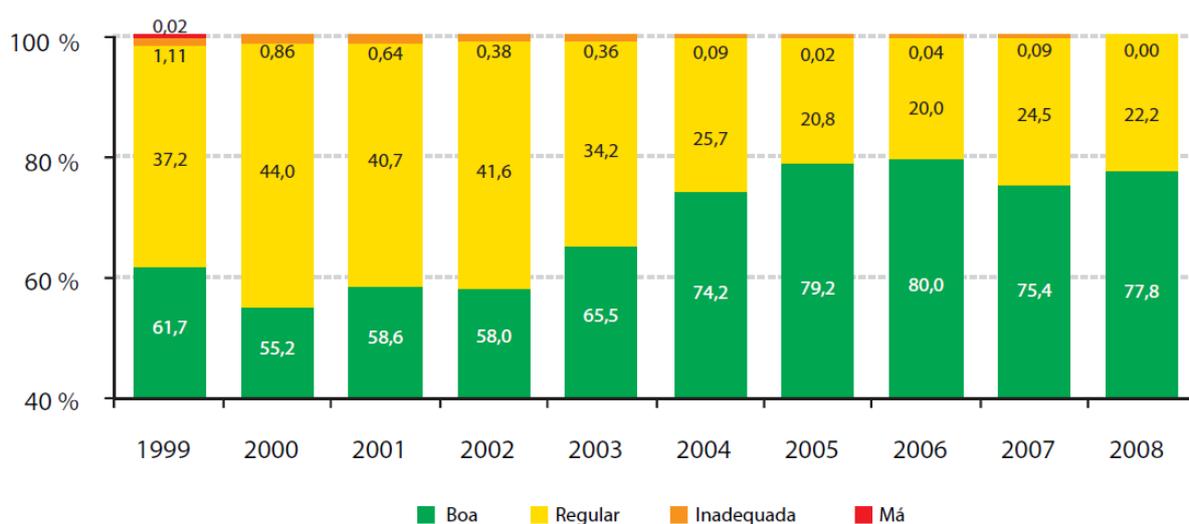


Figura 6.3 MP10 – Evolução da distribuição percentual da qualidade do ar – RMSP 1999 a 2008

Visto que a área da RMSP é grande, e com atividades diversas, os níveis de qualidade do ar são muito diferenciados região por região. A Figura 6.4 apresenta os valores numéricos dos níveis de PM<sub>10</sub> em algumas das estações da CETESB. O índice de qualidade

do ar para PM10 estabelecido pelo CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente), é de 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , mas a WMO recomenda o alvo de 35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para proteção da saúde da população para o material particulado inalável (PM<sub>10</sub>). A figura 6.5 mostra a evolução temporal da concentração de particulado inalável, mostrando valores que estão muito próximos de 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  e acima do valor atualmente recomendado pela WMO. Observamos pouca redução nos últimos 5 anos, devido ao aumento da frota de veículos e novas tecnologias de controle e redução das emissões.

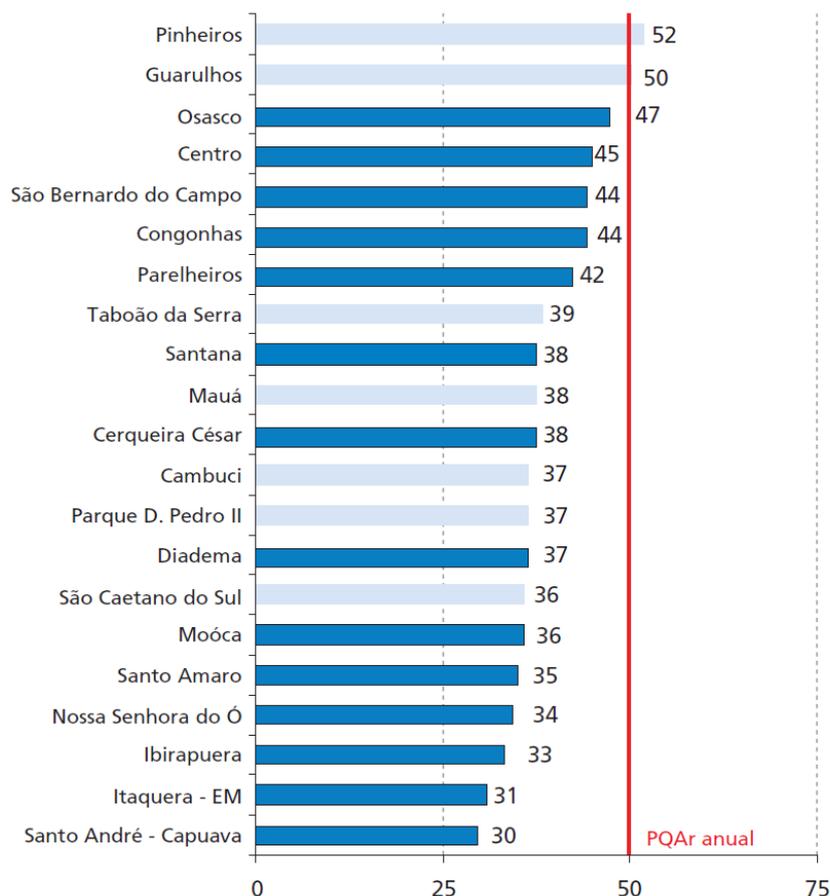


Figura 6.4 - Classificação das concentrações médias anuais para o material particulado inalável (PM10). Valores em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . - RMSP

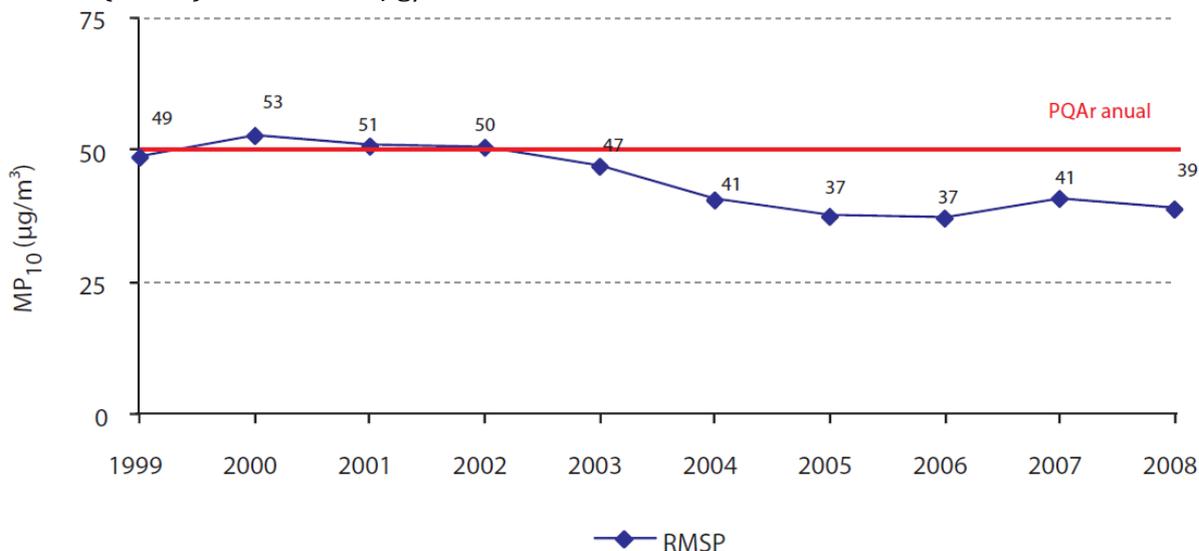


Figura 6.5-MP10-Evolução das concentrações médias anuais para particulado inalável.

No caso do particulado fino, que tem tamanho menor que 2.5 micron (chamado de  $PM_{2.5}$ ), e tem maior impacto sobre a saúde, a situação ainda é mais difícil, pois os níveis não atendem o padrão da US-EPA de  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , com os valores em geral acima do dobro do valor desejado (Figura 6.6) abaixo, para várias estações de monitoramento da CETESB.

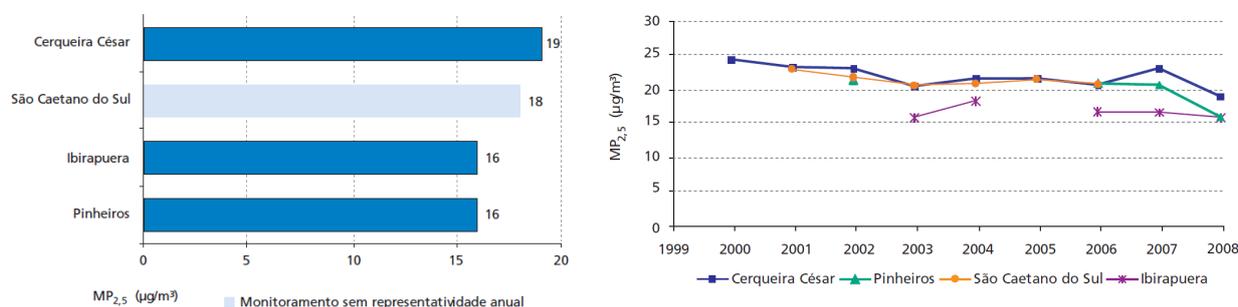


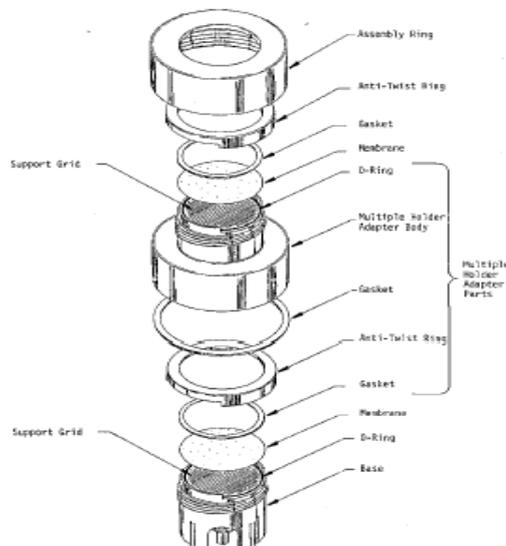
Figura 6.6 – Valores de médias anuais de  $PM_{2.5}$  para 4 estações da CETESB onde ocorre monitoramento de material particulado fino. Na figura à direita, observamos a média de  $PM_{2.5}$  de 1999 a 2008, para as 4 estações de monitoramento.

Este quadro de níveis elevados de poluentes atmosféricos, onde as concentrações de material particulado estão em níveis significativos com efeitos importantes na saúde da população mostra que é importante para o setor acadêmico desenvolver métodos avançados e sofisticados de identificação e quantificação de fontes de poluentes atmosféricos para um eficiente plano de redução de emissões.

## 7 - Métodos e instrumentação utilizada para coleta e análise de partículas de aerossóis.

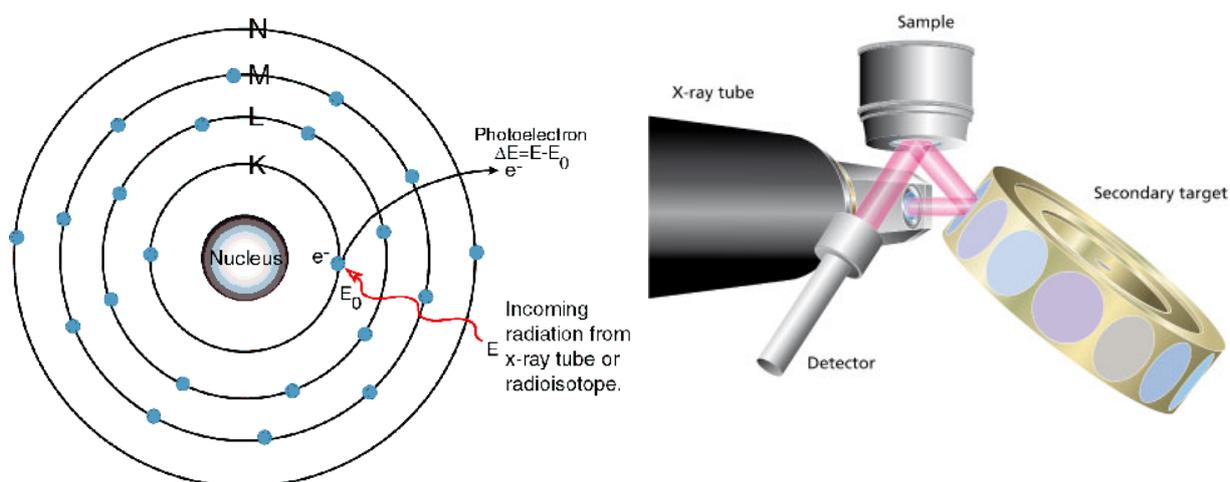
O instrumento para coleta de material particulado que iremos utilizar neste projeto é o amostrador de particulado fino e grosso (AFG), descrito com detalhes a seguir. A coleta de partículas de aerossol utilizando filtros é um método simples e muito comum para amostragem de partículas de aerossol. Os filtros permitem a análise elementar e iônica por uma série de técnicas de medidas. Os mecanismos pelos quais as partículas depositam-se nos filtros são a impaction, interception and diffusion, que são função do fluxo de ar no filtro e do tamanho das partículas (Hinds, 1999). O amostrador coleta partículas finas e grossas e contém um “inlet” que permite a entrada de partículas com diâmetros aerodinâmicos na faixa de  $2 < D_p < 10 \mu\text{m}$ . O diâmetro aerodinâmico é definido como sendo o diâmetro de uma partícula que tenha velocidade de sedimentação igual ao de uma partícula esférica de densidade unitária (Seinfeld e Pandis, 2008). Um “inlet” com diâmetro de corte nominal de  $10 \mu\text{m}$ , é colocado imediatamente antes do amostrador AFG, evitando que partículas muito grandes, como fragmentos de folhas ou de insetos, sejam coletados no filtro grosso do AFG, permitindo apenas a amostragem do particulado inalável (Hopke et al., 1997), menor que  $10 \mu\text{m}$  ( $PM_{10}$ ). Os filtros são de polícarbonato da marca Nuclepore, possuindo um diâmetro de 47 mm e ficam dispostos em série. Na primeira etapa as partículas da fração grossa são retidas com a utilização de filtros com poros de  $8 \mu\text{m}$  de diâmetro, na segunda etapa, são as partículas finas que são retidas pelo uso do filtro Nuclepore com poros de  $0,4 \mu\text{m}$ . A Figura 7.1 ilustra o amostrador mais utilizado no Brasil para esta análise. Os dois filtros coletados pelo amostrador AFG são analisados para a determinação da massa dos aerossóis através de análise

gravimétrica, da concentração de “black carbon” e a análise elementar pelo método de Fluorescência de Raios-X, que quantifica a concentração elementar do material depositado nos filtros.



**Figura 7.1** – Esquema do amostrador de particulado fino e grosso (AFG), que coleta partículas de aerossóis em dois intervalos de tamanho. A fração grossa (MPG) consiste de partículas na faixa  $2 < D_p < 10 \mu\text{m}$ . A fração fina (MPF) é constituída pelas partículas de diâmetros inferiores a  $2,0 \mu\text{m}$ . Fonte: Rizzo, 2006.

Os filtros coletados precisam ser analisados para a obtenção de sua composição elementar. Isso é feito através de várias técnicas, tais como Fluorescência de Raios-X (FRX), Particle Induced X-ray Emission (PIXE), ICP-MS, Absorção Atômica (AA) e outras. Na análise por FRX, um feixe intenso de raios-X com energia bem determinada excita os elétrons internos dos elementos e no processo de ocupação destas vacâncias, ocorre emissão de Raios-X característicos do particular elemento. A Figura 7.2 ilustra o processo de criação das vacâncias e a consequente emissão de Raios-X. A Figura à direita mostra a geometria avançada de excitação por alvos secundários e com polarização dos Raios-X de excitação, o que melhora os limites de detecção por fator 10 comparada com geometrias tradicionais. O uso de feixe polarizado, disponível em instrumentos comerciais muito recentemente, revolucionou a técnica de FRX e a fez competitiva com métodos tradicionais.



**Figura 7.2** – A figura à esquerda ilustra o esquema do método de Fluorescência de Raios-X com a criação das vacâncias e a emissão de Raios-X característico do elemento em estudo. A Figura à direita mostra a geometria avançada de excitação por alvos secundários e com polarização, o que melhora os limites de detecção por fator 10 comparada com geometrias tradicionais.

A Tabela 7.1 apresenta limites de detecção típicos para várias técnicas de análises elementares, inclusive PIXE e XRF. Observamos o excelente limite de detecção do método de XRF, especialmente levando em conta seu caráter multielementar, não destrutivo e com a dispensa de preparação de amostras. A questão da irradiação direta de filtros de aerossóis na FRX e no sistema PIXE é uma enorme vantagem analítica e de qualidade da análise elementar (Artaxo et al., 2008).

<i>Elementos</i>	<i>Limites de detecção mínimos em ng/m<sup>3</sup></i> <sup>1</sup>					
	<i>ICP/AES</i> <sup>2</sup>	<i>AA/Flame</i> <sup>42</sup>	<i>AA/Furnace</i> <sup>42</sup>	<i>INAA</i> <sup>42</sup>	<i>PIXE</i>	<i>XRF</i> <sup>3</sup>
<b>Na</b>	NA	0.2	< 0.05	2	60	30
<b>Mg</b>	0.02	0.3	0.004	300	20	15
<b>Al</b>	20	30	0.01	24	12	5
<b>Si</b>	3	85	0.1	NA	9	2
<b>P</b>	50	100,000	40	NA	8	2
<b>S</b>	10	NA	NA	6,000	8	1
<b>Cl</b>	NA	NA	NA	5	8	1
<b>K</b>	NA	2	0.02	24	5	1
<b>Ca</b>	0.04	1	0.05	94	4	1
<b>Sc</b>	0.06	50	NA	0.001	NA	NA
<b>Ti</b>	0.3	95	NA	65	3	1
<b>V</b>	0.7	52	0.2	0.6	3	1
<b>Cr</b>	2	2	0.01	0.2	2	1
<b>Mn</b>	0.1	1	0.01	0.12	2	0.8
<b>Fe</b>	0.5	4	0.02	4	2	0.7
<b>Ni</b>	2	5	0.1	NA	1	0.3
<b>Cu</b>	0.3	4	0.02	30	1	0.3
<b>Zn</b>	1	1	0.001	3	1	0.2
<b>As</b>	50	100	0.2	0.2	1	0.2
<b>Se</b>	25	100	0.5	0.06	1	0.2
<b>Br</b>	NA	NA	NA	0.4	1	0.1
<b>Rb</b>	NA	NA	NA	6	2	0.1
<b>Sr</b>	0.03	4	0.2	18	2	0.1
<b>Zr</b>	0.6	1000	NA	NA	3	0.8
<b>Sn</b>	21	31	0.2	NA	NA	4
<b>Sb</b>	31	31	0.2	0.06	NA	2
<b>Pb</b>	10	10	0.05	NA	3	1

Source: Landsberger and Creatchman (1999). NA=Not available.

ICP/AES = Inductively Coupled Plasma with Atomic Emission Spectroscopy; AA =Atomic Absorption Spectro-photometry; PIXE=Proton Induced X-ray Emissions Analysis.; XRF=X-ray Fluorescence Analysis; INAA=Instrumental Neutron Activation Analysis.

## 8 – Modelos matemáticos de identificação quantitativa de fontes de poluentes atmosféricos

A partir da concentração elementar utilizam-se diversos modelos matemáticos para que possamos quantificar as fontes de material particulado. Estes modelos são denominados modelos receptores (Artaxo et al., 2008, 1999, 1987, Andrade et al., 1994, 1993, Hopke, 1985, Wahlin, 2003). Os modelos receptores são divididos em duas categorias: Os modelos de balanço de massa (MBM) e os modelos multivariados (Switlicki, 1996). Nos modelos de balanço de massa, é necessário o conhecimento prévio da composição elementar das fontes de material particulado a ser estudado. Nos modelos multivariados, métodos

<sup>1</sup> Minimum detection limit is three times the standard deviation of the blank for a filter of 1  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  area density

<sup>2</sup> Concentration is based on the extraction of 1/2 of a 47 mm filter in 15 ml of deionized-distilled water, with a nominal flow rate of 20 l/min for 24-hour samples

<sup>3</sup> Concentration is based on 13.8 cm<sup>2</sup> deposit area for a 47 mm filter substrate, with a nominal flow rate of 20 l/min for 24-hour samples with 100s radiation time

estatísticos extraem da matriz de correlação o número de fontes e a composição elementar de cada fonte (Watson e Choow, 2004, 2005). Mas, para isso é necessário alta precisão nas análises, um número elevado de amostras e de elementos traçadores (Switlicki, 1996). Entre estes modelos citamos a Análise de Fatores Principais (AFP) e Análise Hierárquica de Clusters (AC) (SPSS, 2007). Em regiões como a Amazônia é difícil ter uma “assinatura” das fontes, devido à complexidade da região e, muitas vezes, por não ter fontes localizadas e com composição constante (Andrade, 1993; Artaxo et al., 1988, 1990, 1998; Castanho, 1999). No caso de São Paulo, a complexidade e número de fontes individuais faz com o trabalho de amostragem em fontes seja extremamente difícil. A tabela 8.1 ilustra os elementos químicos associados a cada uma das fontes de poluentes, utilizados como elementos marcadores.

<b>Fontes de material particulado</b>	<b>Elementos traçadores*</b>
Soil	Al, Si, Sc, Ti, Fe, Sm, Ca
Road dust	Ca, Al, Sc, Si, Ti, Fe, Sm
Sea salt	Na, Cl, Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br, I, Mg, Mg <sup>2+</sup>
Oil burning	V, Ni, Mn, Fe, Cr, As, S, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Coal burning	Al, Sc, Se, Co, As, Ti, Th, S
Iron and steel industries	Mn, Cr, Fe, Zn, W, Rb
Non- Ferrous metal industries	Zn, Cu, As, Sb, Pb, Al
Glass industry	Sb, As, Pb
Cement industry	Ca
Refuse incineration	K, Zn, Pb, Sb
Biomass burning	K, C <sub>ele</sub> , C <sub>org</sub> , Br
Automobile gasoline	C <sub>ele</sub> , Br, Ce, La, Pt, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Automobile diesel	C <sub>org</sub> , C <sub>ele</sub> , S, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Secondary aerosols	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

\* Marker elements are arranged by priority order

Tabela 8.1 - Elementos químicos associados a cada uma das fontes de poluentes urbanos, que são utilizados como elementos marcadores. (Watson et al., 2004)

Um segundo tipo de modelo utilizado nestes estudos são os chamados modelos de mesoescala, que tem a química atmosférica acoplada. O *Weather Research and Forecasting mode* - WRF é um modelo de meso-escala não-hidrostático de previsão numérica do tempo, desenvolvido pelo NCAR (*National Center for Atmospheric Research*) que conta com a colaboração de diversas universidades e outros institutos de pesquisas. O WRF/Chem é um modelo de previsão climática e de poluentes atmosféricos criado sob um sistema operacional flexível e eficiente computacionalmente, oferecendo uma avançada descrição física e numérica da atmosfera. O WRF/Chem atualmente conta com um módulo de simulação de aerossóis inorgânicos e orgânicos (MADE/SORGAM). Este esquema está acoplado com a microfísica sendo recentemente adicionada a fase aerossol-nuvem acompanhando um mecanismo de ativação, também foram adicionados a remoção úmida de aerossóis, a química aquosa e os efeitos indireto dos aerossóis. O método implementado no WRF/Chem é similar ao usado no modelo de circulação geral MIRAGE. Dessa forma o WRF/Chem se apresenta como a ferramenta mais moderna e completa atualmente em operação para o estudo aqui proposto, reunindo toda a estrutura física de um modelo de mesoescala e considerações sobre as interações aerossol-nuvem. É importante ressaltar que o modelo WRF/Chem tem sido constantemente atualizado e melhorado, tentando representar da forma mais fiel possível os processos físicos modelados.

## **9 – Efeitos na saúde do material particulado**

Estudos epidemiológicos têm indicado que o material particulado fino e o ozônio são os poluentes de maior impacto na saúde humana (Saldiva et al. 1994, Pope et al., 1995). Em centros de pesquisa envolvidos com atmosfera e/ou química atmosférica, modelos numéricos de qualidade do ar estão sendo desenvolvidos, tornando-se cada vez mais complexos para descrever os processos físico-químicos que ocorrem na formação, evolução e transporte dos poluentes. Atualmente, alguns centros operacionais já fornecem, além da previsão do tempo, previsões de concentrações de alguns poluentes, sendo possível alertar a população sobre eventos de poluição do ar com certa antecedência. A evolução destes modelos será explorada em maior detalhe nas próximas seções, entretanto, é importante notar que são constituídos de módulos de descrição dos processos de transporte, das emissões e da química atmosférica. Por outro lado, modelos estatísticos de dose-resposta. Sabe-se que para uma determinada concentração de poluentes, a resposta de cada indivíduo pode ser diferente, ou seja, não basta informar a população apenas sobre as concentrações previstas para as próximas horas. Desta forma, o objetivo desta componente é a implementação de um modelo combinado de qualidade do ar e de impactos à saúde dos poluentes, com descrição do comportamento espacial e temporal dos poluentes, principalmente do Material Particulado e do Ozônio. Isso será realizado adicionando-se mais um módulo de cálculo dos impactos à saúde às ferramentas de modelagem de qualidade do ar já existentes. Os modelos de qualidade do ar que serão utilizados são o WRF-Chem e o CMAQ.

Em São Paulo este projeto visa coletar partículas de aerossóis, quantificar as fontes de poluentes e associar a intensidade destas fontes aos efeitos de saúde na população, de acordo com métodos bem estabelecidos (Saldiva et al., 1992, 1994, 1995) aplicados em estudos anteriores. Trabalhos anteriores mostram claramente o impacto dos níveis de material particulado na morbidade e mortalidade da população (Saldiva et al., 1992, 1994, 1995).

Na região Amazônica, em uma parceria com a FIOCRUZ (Dra. Sandra Hacon) dentro do INCT de Mudanças Globais coordenado pelo Dr. Carlos Nobre, iremos estudar a influência das emissões de queimadas na saúde da população Amazônica (Barcelos et al., 2009). Basicamente, propomos o desenvolvimento de um estudo ecológico de saúde e ambiente partir de uma análise preliminar dos dados de monitoramento da qualidade do ar na região norte de Mato Grosso relativos aos parâmetros PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> e ozônio e dos dados de agravos a saúde referentes as doenças do sistema respiratório e dados do SIM (sistema de informação de mortalidade ) a serem obtidos no DATASUS para o período de 2000 a 2005. Um segundo desenho refere-se ao estudo de painel, que se caracteriza por ser do tipo longitudinal com medidas diárias da exposição aos poluentes e de medidas da função pulmonar das crianças < 15 anos com duração de 01 ano. O estudo analítico proposto deverá ser desenvolvido através de series temporais de dados ambientais e de saúde tendo por finalidade a análise da associação das variações das concentrações dos poluentes liberados pelas queimadas, dos parâmetros meteorológicos e registros de agravos à saúde de interesse. Serão controladas as tendências, a sazonalidade bem como fatores de confusão e modificadores de efeito. O universo amostral incluirá crianças, adolescentes e adultos, com ênfase nos grupos críticos de exposição. Outros fatores, tais como hábitos pessoais, histórico genético, atividade ocupacional, uso de medicamentos deverão ser controlados. Esse estudo

usará a metodologia do ISAAC (International Study of Asthma and Allergies in Childhood) etapa 1 para se determinar a prevalência de sintomas relacionados à asma. Após a delimitação da área geográfica a ser estudada, se determinara o número de estabelecimentos de ensino presentes na região (um mínimo de dez escolas). Do total de escolas, serão selecionadas aquelas para integrarem o estudo através de randomização. A amostra de estudo constituiu-se de todos os alunos dentro das faixas etárias consideradas (a serem definidas), matriculados em cada uma das escolas selecionadas. O tamanho da amostra sugerido pelo ISAAC é de 3.000 alunos em cada faixa etária.

## 10 - Plano de gestão e de uso do espectrômetro

As regras de utilização e distribuição das análises a serem feitas pelo instrumento é definida pelo Comitê de gestão. O comitê de gestão de uso do espectrômetro de Raios-X consiste em representantes os três grupos de usuários do Instituto de Física, Departamento de Ciências Atmosféricas do IAG e Faculdade de Medicina da USP. O Comitê de Gestão é composto pelos 3 pesquisadores proponentes, Prof. Paulo Artaxo, Profa. Maria de Fátima Andrade e Prof. Paulo Hilário Nascimento Saldiva. O tempo alocado a cada um dos grupos inicialmente será idêntico e correspondente a um terço do tempo total de uso do instrumento. Esta alocação inicial poderá ser modificada pelo comitê no futuro em função de demandas de projeto de pesquisas destes grupos nos próximos anos. O Instituto de Física disponibilizará um técnico especializado de nível superior (atualmente a Sra. Ana Lúcia Loureiro), que será responsável pelas análises e controle de qualidade das medidas a serem realizadas pelo espectrômetro.

O Comitê de Gerenciamento poderá decidir sobre a realização de análises para outros grupos de pesquisa do Estado de São Paulo, de acordo com a disponibilidade de tempo de máquina. O Comitê também deverá alocar o tempo necessário à manutenção preventiva do instrumento, e ao tempo dedicado à calibração e manutenção da qualidade dos dados. Aprimoramentos técnicos no instrumento e desenvolvimento de métodos de análise também serão atribuições do Comitê de Gerenciamento.

Este plano foi formalmente aprovado pela Comissão de Pesquisa do IFUSP e pela Congregação em 29 de Outubro de 2009.

## Referências

- Andrade F., C. Orsini e W. Maenhaut (1994): "Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable atmospheric particles in São Paulo city, Brazil". *Atmospheric Environment* Vol. 28, No 14, pp. 2307-2315.
- Andrade M.F., Orsini C., Maenhaut W. (1993) Receptor Modeling for Inhalable Atmospheric Particles in São Paulo, Brazil. *Nuclear Instrum. and Methods in Phys. Research B75*, pp. 308-311.
- Andrade, M. F., Ynoue, R. Y., Harley, R., Miguel, A. H. (2004): Air-Quality Model simulating photochemical formation of pollutants: the São Paulo Metropolitan Area, Brazil. *International Journal Environment and Pollution*, Inglaterra, v. 22, n. 4, p. 460-475.
- Artaxo P, Fernandes E. T, Martins JV, et al. Large-scale aerosol source apportionment in Amazonia, *Journal of Geophysical Research - Atmospheres* 103 (D24): 31837-31847 DEC 27 1998.
- Artaxo, P., A Amazônia e as mudanças globais. *Ciência Hoje*, Vol. 38, número 224, 21-25, 2006.
- Artaxo, P., *Aerosol sampling and analysis, in: Environmental Monitoring Handbook*, Edited by Alex Guenther, McGraw-Hill Professional, New York, USA, ISBN: 0-07-135176-0, 2002.

- Artaxo, P., Castanho, A.D.A., Yamasoe, M.A., Martins, J.V., Longo, K. M., 1999a. Analysis of atmospheric aerosols by PIXE: the importance of real time and complementary measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 150, 312-321.
- Artaxo, P., F. Gerab, M. A. Yamasoe, J. V. Martins, Fine Mode Aerosol Composition in Three Long Term Atmospheric Monitoring Sampling Stations in the Amazon Basin. *Journal of Geophysical Research*, 99, 22857-22868, 1994.
- Artaxo, P., Maenhaut, W., Storms, H., Vangrieken, R., Aerosol characteristics and sources for the Amazon basin during the wet season, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 95 (D10): 16971-16985 SEP 20 1990.
- Artaxo, P., Mudanças Climáticas e a Amazônia, *Scientific American Brasil Edição Especial Amazônia*, Pag. 91-95, Outubro de 2008.
- Artaxo, P., Oliveira, P. H., Lara, L. L., Pauliquevis, T. M., Rizzo, L. V., Pires, C., Paixão, M. A., Longo, K. M., Freitas, S., Correia, A. L., Efeitos climáticos de partículas de aerossóis biogênicos e emitidos em queimadas na Amazônia, *Revista Brasileira de Meteorologia*, v.21, n.3, 1-22, 2006.
- Artaxo, P., Orsini, C., 1987. PIXE and receptor models applied to remote aerosol source apportionment in Brazil. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* B22, 259-263.
- Artaxo, P., Storms, H., Bruynseels, F., Vangrieken, R., Maenhaut, W.: Composition and sources of aerosols from the amazon basin, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 93 (D2): 1605-1615 Feb 20 1988.
- Artaxo, P., Tami Bond, Sarath Guttikunda, Todd Johnson, Armisted Russell, John Watson, Gary Wells, Jason West. Source Apportionment of Urban Particulate Matter for Air Quality Management: Review of Techniques and Applications in Developing Countries. World Bank Technical Document, January 2008.
- Artaxo, P.; Orsini, C.; Tabacniks, M.; Bouéres, L.; Leslie, A., "Características dos aerossóis atmosféricos naturais e de queimadas da Bacia Amazônica", *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 54, 299-314, 1982.
- Artaxo, P.; Oyola, P.; Martinez, R. Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **1999**, 150, 409-416.
- Artaxo, Paulo, M. O. Andreae, Theotônio M. Pauliquevis, Brent Holben, Joel Schafer, L. L. Lara, Melina Paixão, Silvia de Lucca, Paulo H. Oliveira. Aerosol particles in Amazonia: Their composition, role in radiation balance, cloud formation and nutrient cycles. LBA Synthesis Book Chapter B6, American Geophysical Union (AGU) Book Series Amazonia and Global Change series, manuscript number 2008BK000778. 2009.
- Barcellos, C., Antonio M. V. Monteiro, C. Corvalán, H. C. Gurgel, Marília S. Carvalho, Paulo Artaxo, Sandra Hacon e Virginia Ragoni. Mudanças climáticas e ambientais e as doenças infecciosas: cenários e incertezas para o Brasil. Climatic and Environmental Changes and their Effect on Infectious Diseases: Scenarios and Uncertainties for Brazil. *Epidemiologia e Serviços de Saúde*, Brasília, 18(3):285-304, 2009.
- Bell, M. L., D. L. Davis, N. Gouveia, V. H. Borja-Aburto and L. A. Cifuentes, 2006. "The avoidable health effects of air pollution in three Latin American cities: Santiago, São Paulo, and Mexico City." *Environmental Research*, 100, March 2006, 431-440.
- Bowman, David M. J. S., Jennifer K. Balch, Paulo Artaxo, et al., Fire in the Earth System. *Science*, 324, 481-484, DOI: 10.1126/science.1163886. 2009.
- Braga, A.L.F.; Conceição, G.M.S.; Pereira, L.A.A.; Kishi, H.S.; Pereira, J.C.R.; Andrade, M.F.; Gonçalves, F.L.T.; Saldiva, P.H.N.; Latorre, M.R.D.O. Air pollution and pediatric respiratory hospital admissions in São Paulo, Brazil. *J. Environ. Med.* **1999**, 1, 95-102.
- Braga, A.L.F.; Saldiva, P.H.N.; Pereira, L.A.A.; Menezes, J.J.C.; Conceição, G.M.S.; Lin, C.A.; Zanobett, A.; Schwartz, J.; Dockery, D.W. Health effects of air pollution exposure on children and adolescents in São Paulo, Brazil; *Pediatric Pulmonology* **2001**, 31, 106-113.
- Castanho, A.D.A.; Artaxo, P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source

- apportionment study; *Atmos. Environ.* **2001**, 35(29), 4889-4902.
- CETESB. Material Particulado Inalável Fino (MP2,5) e Grosso (MP2,5-10) na atmosfera da Região Metropolitana de São Paulo (2000-2008), São Paulo, 2009.
- Chan, T.W. and Mozurkewich, M. 2007. Application of absolute principal component analysis to size distribution data: identification of particle origins. *Atmos. Chem. Phys.* (7):887-897.
- Chow, J.C. Critical review: Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles; *JAWMA* **1995**, 45(5), 320-382.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Shah, J.J., Kiang, C. S., Loh, C. Lev-On, M., Lents, J. M., Molina, M. J., and Molina, L. T. 2004. Critical review discussion: Megacities and atmospheric pollution. *Journal of Air Waste Management Assoc.* 54(10):1226-1235.
- Chow, J.C.; and Watson, J.G. (2002). Review of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> apportionment for fossil fuel combustion and other sources by the chemical mass balance receptor model. *Energy & Fuels*, 16(2):222-260. doi: 10.1021/ef0101715.
- Chow, J.C.; Engelbrecht, J.P.; Watson, J.G.; Wilson, W.E.; Frank, N.H.; and Zhu, T. (2002). Designing monitoring networks to represent outdoor human exposure. *Chemosphere*, 49(9):961-978.
- Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. A. Betts, D. W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D. C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz, R. Van Dorland. Changes in Atmospheric Constituents and Radiative Forcing. Chapter 2 of the Climate Change 2007: The Physical Science Basis, IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change Book, *Cambridge University Press*, United Kingdom, ISSN 978-0-521-88009-1, 2007.
- Freitas, S. R., K. M. Longo, M. A. F. S. Dias, R. Chatfield, P. Silva Dias, P. Artaxo, M. O. Andreae, G. Grell, L. F. Rodrigues, A. Fazenda and J. Panetta. The Coupled Aerosol and Tracer Transport model to the Brazilian developments on the Regional Atmospheric Modeling System (CATT-BRAMS). Part 1: Model description and evaluation. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2843-2861, 2009. [www.atmos-chem-phys.net/9/2843/2009/](http://www.atmos-chem-phys.net/9/2843/2009/)
- Fuzzi, S., P. Artaxo et al.: Overview of the inorganic and organic composition of size-segregated aerosol in Rondônia, Brazil, from the biomass burning period to the onset of the wet season, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 112, (D1), Art. D01201, pg. 1201-1236, doi:10.1029/2005JD006741, 2007.
- Gerab, F., *Técnicas Analíticas Nucleares aplicadas à medida em larga escala de aerossóis atmosféricos na região Amazônica*. Tese de Doutorado apresentada no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, 1996.
- Hopke PK, Xie Y, Raunemaa T, Biegalski S, Landsberger S, Maenhaut W, Artaxo P, and Cohen D. "Characterization of the gent stacked filter unit PM<sub>10</sub> sampler." *Aerosol Sci Tech* 1997:27(6):726-735.
- Hopke, P. K., *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*. Wiley, New York, 1985.
- Hopke, P. K., Y. Xie, T. Raunemaa, S. Biegalski, S. Landsberger, W. Maenhaut, P. Artaxo, D. Cohen, Characterization of the Gent Stacked Filter Unit PM<sub>10</sub> sampler. *Aerosol Science and Technology*, 27, 726-735, 1997.
- Lin, Y.L., et al. (1983): Bulk parameterization of the snow field in a cloud model, *J. Clim. Appl. Meteorol.*, 22, 1065– 1092.
- Mahowald, N. M., S. Engelstaedter, C. Luo , A. Sealy, P. Artaxo, S. Bonnet, Y. Chen, P. Chuang, D. D. Cohen, B. Herut, A. M. Johansen, N. Kubilay, R. Losno, W. Maenhaut, A. Paytan, J. M. Prospero, L. M. Shank, R. L. Siefert. Atmospheric iron deposition: Global distribution, variability and human perturbations. *Annual Review of Marine Sciences*, doi: 10.1146/annurev.marine.010908.163727. 2009.
- Martin, Scot T., Meinrat O. Andreae, Paulo Artaxo, Darrel Baumgardner, Qi Chen, Allen H. Goldstein, Alex Guenther, Colette L. Heald, Olga L. Mayol-Bracero, Peter H. McMurry, Theotonio Pauliquevis, Ulrich Pöschl, Kimberly A. Prather, Gregory C. Roberts, Scott R. Saleska, M. A. Silva Dias, Dominick V. Spracklen, Erik Swietlicki, and Ivonne Trebs. Sources and Properties of

- Amazonian Aerosol Particles. Submitted to Review of Geophysics, December 2008.
- Martin, Scot T., Meinrat O. Andreae, Paulo Artaxo, et al., Sources and Properties of Amazonian Aerosol Particles. Accepted for publication in *Review of Geophysics*, 2009.
- McMurry, Peter H. A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmospheric Environment*, 34, 1959-1999, 2000.
- Miranda R., Andrade M.F., Worobiec A, Van Grieken R (2002). Characterization of aerosol particles in the Sao Paulo Metropolitan Area. *Atmospheric Environment*, Vol. 33/2 pp. 345-352.
- Miranda, R.M.; Andrade, M.F.; Worobiec, A.; van Grieken, R. Characterization of aerosol particles in the Sao Paulo Metropolitan Area; *Atmos. Environ.* **2002**, 36, 345-352.
- Molina, M. J. and Molina, L. T. 2004. Megacities and atmospheric pollution. *J. Air Waste Management Assoc.* 54(6):644-680.
- Oliveira, M. G. L., 2007: Evolução das distribuições de tamanho em massa e número do aerossol atmosférico em São Paulo. Dissertação de mestrado apresentada ao DCA / IAG para a obtenção do título de mestre em ciências.
- Orsini C., Artaxo P., Tabacniks M. (1984) The São Paulo PIXE system and its use on a national monitoring air quality program. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B3*, pp. 462-465.
- Orsini C., Tabacniks M., Artaxo P., Andrade F., Kerr A. (1986) Characteristics of fine and coarse particles of natural and urban aerosols of Brazil. *Atmospheric Environment*.
- Paatero, P.; and Tapper, U. (1994). "Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values." *Environmetrics*, 5:111-126.
- Pauliquevis, T. M, *Os efeitos de aerossóis emitidos por queimadas na formação de gotas de nuvens e na composição da precipitação na Amazônia*. Tese de Doutorado defendida no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, 2005.
- Pope, C. A., III and Dockery, D. W. 2006. Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect. *Journal of the Air Waste Management Assoc.* 56(6):709-742.
- Prenni, Anthony J., Markus D. Petters, Sonia M. Kreidenweis, Colette L. Heald, Scot Martin, Paulo Artaxo, Rebecca M. Garland, Adam G. Wollny, and Ulrich Poschl. Relative roles of biogenic emissions and Saharan dust as ice nuclei in the Amazon basin. *Nature Geoscience*, Vol. 2, pp. 402-405, doi:10.1038/ngeo517, 2009.
- Rojas, C.M.; Artaxo, P; Van Grieken, R. Aerosols in Santiago de Chile: a study using receptor modeling with X-Ray Fluorescence and single particle Analysis. *Atmospheric Environment* **1990**, 24B, 2, 227-241,.
- Saldiva PH, Lichtenfels AJ, Paiva PS, Barone IA, Martins MA, Massad E et al. (1994) Association between air pollution and mortality due to respiratory diseases in children in Sao Paulo, Brazil: a preliminary report. *Environ Res*: 65(2): 218-225.
- Saldiva, P.H.N.; King, M.; Delmonte, V.L.; Macchione, M.; Parada, M.A.C.; Daliberto, M.L.; Sakae, R.S.; Criado, P.M.; Silveira, P.S.P.; Zin, W.A.; Bohm, G.M. Respiratory alterations due to urban air pollution: an experimental study in rats. *Environ Res.* **1992**, 57, 19-33.
- Saldiva, P.H.N.; Lichtenfels, A.J.F.C.; Paiva, P.S.O.; Barone, I.A.; Martins, M.A.; Massad, E.; Pereira, J.C.R.; Xavier, V.P.; Singer, J.M.; Bohm, G.M. Association between air pollution and mortality due to respiratory diseases in children in São Paulo, Brazil: A preliminary report; *Environ. Res.* **1994**, 65(2), 218-225.
- Saldiva, P.H.N.; Pope, C.A., III; Schwartz, J.; Dockery, D.W.; Lichtenfels, A.J.F.C.; Salge, J.M.; Barone, I.; Bohm, G.M. Air pollution and mortality in elderly people: A time-series study in São Paulo, Brazil; *Arch. Environ. Health* **1995**, 50(2), 159-163.
- Sanchez O, M. F. Andrade (2002). The Influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentration in São Paulo, Brazil. *Environmental Pollution*, 116 (2002) 257-263.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (1998). "Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change." John Wiley & Sons, New York.

- Seinfeld, J. H., Pandis, S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons Ltd., 1326 p., 2ª edição, 2007.
- SPSS 16.0.1, Programa com Pacote Estatístico para Windows. <http://www.spss.com>.
- Swietlicki, E., Krejci, R.: Source characterization of the Central European atmospheric aerosol using multivariate statistical methods, *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research*, Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms 109: 519-525, 1996.
- Switlicki, E., Puri S., Hansson H.C, Edner H. Urban Air Pollution Source Apportionment using a combination of Aerosol and Gas monitoring Techniques. *Atmospheric Environment*. Vol. 30, N° 15, pp.2795 – 2809, Elsevier Science Ltd. 1996.
- Ulke G., Andrade M.F. (2001): Modeling urban air pollution in São Paulo: sensitivity of model predicted concentrations to different turbulence parameterizations. *Atmospheric Environment*, V 35 (10), pp. 1747-1763.
- Vasconcellos, E.A. Transportation and Air Quality in São Paulo. In *Summary Report of the IUAPPA Joint Seminar on Reducing the Impact of Vehicles on Air and Environment Quality in Cities, January 22–23, 2004, Mexico City, Mexico*; MIT-IPURGAP: Cambridge, MA, 2004b; pp 9-11.
- Vivanco M. G. & Andrade M. F. (2006): Validation of the emission inventory in Sao Paulo Metropolitan Area of Brazil, based on ambient concentrations ratios of CO, NMOG and NOx and on a photochemical model. *Atmospheric Environment*, 40, 1189-1198.
- Wahlin, P. (2003). "COPREM-A multivariate receptor model with a physical approach." *Atmos. Environ.*, 37(35):4861-4867.
- Watson, J.G.; Chow, J.C. Receptor models for air quality management; *EM* 2004, 9(Oct.), 27-36.
- Watson, J.G.; Chow, J.C. Receptor models, in *Air Quality Modeling -Theories, Methodologies, Computational Techniques, and Available Databases and Software*. Vol. II - Advanced Topics, Zannetti, P., Ed.; Air and Waste Management Association and the EnviroComp Institute: Pittsburgh, PA, 2005, pp. 455-501.
- Watson, J.G.; Zhu, T.; Chow, J.C.; Engelbrecht, J.P.; Fujita, E.M.; and Wilson, W.E. (2002). Receptor modeling application framework for particle source apportionment. *Chemosphere*, 49(9):1093-1136.
- WHO. 2005. Air quality guidelines: Global update 2005. World Health Organization. Geneva, at [http://www.who.int/phe/health\\_topics/outdoorair\\_aqg/en/index.html](http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair_aqg/en/index.html).
- World Bank, 2004b. "Reducing Air Pollution from Urban Transport." The World Bank, Washington DC.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. 2005. Who Air Quality Guidelines Global Update 2005 – Report on a working group meeting, Bonn, Germany, 18-20 October 2005.
- Yamasoe, M. A., *Estudo da composição elementar e iônica de Aerossóis emitidos em queimadas na Amazônia*. São Paulo. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1994.
- Ynoue R. Y. & Andrade M. F. (2004): Size Resolved Mass Balance of Aerosol Particles over São Paulo Metropolitan Area, Brazil. *Journal of Aerosol Science Technology*, v. 38, p. 52-62, 2004.



**Prof. Paulo Artaxo**

Instituto de Física da USP