



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**EDUARDO CARLOS ALEXANDRINA**

**ANÁLISE DO MATERIAL PARTICULADO NA ÁREA CENTRAL  
DA CIDADE DE SÃO CARLOS-SP ATRAVÉS DE TÉCNICAS  
ESPECTROANALÍTICAS E AVALIAÇÃO MULTIDIMENSIONAL  
DE SÉRIES TEMPORAIS**

**São Carlos-SP**

**2019**

**EDUARDO CARLOS ALEXANDRINA**

**ANÁLISE DO MATERIAL PARTICULADO NA ÁREA CENTRAL  
DA CIDADE DE SÃO CARLOS-SP ATRAVÉS DE TÉCNICAS  
ESPECTROANALÍTICAS E AVALIAÇÃO MULTIDIMENSIONAL  
DE SÉRIES TEMPORAIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química; área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

**Orientadora: Profa Dra Mônica Lopes Aguiar**

**Co-orientador: Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira-Filho**

**São Carlos-SP**

**2019**



# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

## Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Eduardo Carlos Alexandrina, realizada em 23/05/2019:

*Mônica Lopes Aguiar*

Profa. Dra. Mônica Lopes Aguiar  
UFSCar

*Edenir Rodrigues Pereira Filho*

Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho  
UFSCar

*Nivaldo Aparecido Corrêa*

Prof. Dr. Nivaldo Aparecido Corrêa  
USP

*Mônica Lopes Aguiar*

Profa. Dra. Elaine Schornobay Lui  
UTFPR

*Raquel C. Machado*

Profa. Dra. Raquel Cardoso Machado  
UFSCar

*Roberta Cerasi Urban*

Profa. Dra. Roberta Cerasi Urban  
UFSCar

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Elaine Schornobay Lui e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ao) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

*Mônica Lopes Aguiar*

Profa. Dra. Mônica Lopes Aguiar

*À minha família e a Valéria Braga Pinto,  
meus maiores incentivadores*



## AGRADECIMENTOS

À minha mãe **Josefina Helena Alexandrina**, pelas orações e força para a realização deste trabalho.

À pessoa mais importante neste meu percurso acadêmico, **Valéria Braga Pinto**, por todo amor, carinho, ajuda, incentivo e compreensão, e por estar sempre ao meu lado.

Aos orientadores deste trabalho, **Profa. Dra. Mônica Lopes Aguiar** e ao **Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira-Filho**, pela orientação, oportunidade, ensinamentos transmitidos, valiosas contribuições e principalmente por terem acreditado neste trabalho.

À minha colega e companheira da fase inicial e final do projeto, a **Dra. Elaine Schornobay Lui** e ao seu orientador **Dr. Nivaldo Aparecido Corrêa**, pela parceria técnica e ensinamentos.

Aos meus colegas **Diego V. Babos**, **Vinicius C. Costa** e **Daniel F. Andrade**, do grupo de Análise Instrumental Aplicada do Departamento de Química da UFSCar, pelos conhecimentos compartilhados, valiosas contribuições e principalmente a parceria técnica.

Ao meu colega **Evandro S. Ortigossa** do Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação (ICMC) da USP/São Carlos, pela parceria técnica e contribuições teóricas.

Aos meus colegas **Bruno**, **Camila**, **Flavia**, **Bárbara**, **Raíssa**, **Ana Isabela**, **Daniela**, **Ricardo Arbach**, **Justi**, **Lili**, **Paula**, **Ana Clara**, **Cadu**, **Samirys**, do grupo de Controle Ambiental I, pelas risadas, companheirismo e apoio técnico.

Aos técnicos **Marcos** e **Oscar**, pela disposição e ajuda na manutenção da unidade experimental.

À secretária **Raquel** da Pós-graduação do Departamento de Engenharia Química da UFSCar, pela paciência em solucionar minhas solicitações de documentos.

Ao meu pai, **Antônio Bartolomeu Alexandrina**, aos meus irmãos, **Bahia**, **Yuri**, **Joice** e **Helena**, aos tios **Dani** e **Casy**, à minha cunhada **Sônia**, aos meus sobrinhos **Echy**, **Uriel** e **Janet** e a todos os meus familiares por todo amor, incentivo e por estarmos sempre unidos.

Aos amigos da comunidade africana de São Carlos, por todo incentivo, troca de experiências, momentos de descontração e amizade construída durante este período em São Carlos.

Aos amigos **Aristides**, **Ricardo (rei)**, **Isabel Baptista**, **Roberta (chegada)**, **Prof. Claudio Lúcio**, **Chandú**, **Kiabanga**, **Bideu**, **Dj Salu**, **Malungo**, **Katio** e outros, por todo incentivo, troca de experiências, momentos de descontração e amizade construída durante este período no Brasil.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos (código de financiamento 001) e aos Departamentos de Engenharia Química, Química da UFSCar e ao Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação (ICMC) da USP/São Carlos, pela infraestrutura para à realização deste trabalho.

A todos os professores do Departamento de Engenharia Química, que tanto contribuíram para a minha formação acadêmica e crescimento profissional.

*As editoras, Elsevier e a Taylor & Francis Group. Pela consideração na publicação destes trabalhos que são de extrema importância para a comunidade científica nacional e internacional.*

*Finalmente, agradeço a todos(as), que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, com uma palavra de consolo, incentivo, convívio ou carinho.*

## RESUMO

Devido à tendência mundial de industrialização e urbanização, os poluentes atmosféricos são emitidos em grandes quantidades em escala global, particularmente nos países em desenvolvimento, o que produz efeitos adversos na saúde humana, causando problemas como doenças respiratórias e pulmonares. Diante deste cenário, o objetivo desta pesquisa foi de estudar o material particulado MP<sub>10</sub>, coletado no centro da cidade de São Carlos, por meio da análise de séries temporais multidimensionais e de análise espectroanalítica. As coletas foram do período de 2014 a 2015 (coletas diárias) e de 2015 a 2017 (coletas em dias alternados), especificamente na Praça dos Voluntários. No processo de análise de séries temporais multidimensionais, foi desenvolvido um sistema de visualização de dados baseado na web, com auxílio das bibliotecas Java Script e D<sup>3</sup>, tendo como objetivo apoiar a análise evolutiva do comportamento do material particulado atmosférico (MP<sub>10</sub>) coletado na cidade. As coletas foram realizadas utilizando o amostrador de grandes volumes, no tempo de 23 horas e 30 minutos. Os valores obtidos no monitoramento de 2014 a 2017 mostraram claramente uma diminuição do poluente MP<sub>10</sub> no ar atmosférico da cidade, em comparação com dados de registros históricos da campanha de 1997 a 2006. Essa tendência decrescente nas concentrações de MP<sub>10</sub> pode ser devido a um aumento do rigor no cumprimento do Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013, que exige o controle da poluição do ar. Para o processo de análise espectroanalítica, as amostras coletadas no período de 2014 a 2015 foram diretamente analisadas por WD-XRF, identificando os seguintes elementos: Al, Ca, Ce, Cl, Fe, K, Mg, P, S, Si, Ti, V e Zn; e por LIBS (Ba, Ca, Fe, K, Mg, Na, Si e Ti), para fins qualitativos. Para análises quantitativas, os elementos Al, Ba, Ca, Fe, K, Na, S e Zn foram submetidos à extração, com solução ácida extrativa (HNO<sub>3</sub> e HCl), e determinados por ICP OES. As concentrações desses elementos apresentaram variações espaciais (ng m<sup>-3</sup>), que foram significativamente maiores para Al (19,0), Ba (13,6), Ca (20,0), Na (27,0), S (37,1) e Zn (9,5) no inverno; no outono, para Na (26,4); na primavera, para Fe (11,6), K (13,1) e S (25,3); e o verão não apresentou altas concentrações, na comparação entre as estações do ano. Utilizando o modelo matemático (PCA), modelo estatístico (Pearson) e a equação de fator de enriquecimento (FE) nesses resultados de WD-XRF, LIBS e ICP OES, foi possível traçar o perfil das possíveis origens desses elementos químicos no ar atmosférico coletado na cidade.

**Palavras-Chave:** MP<sub>10</sub>; Séries temporais; Técnicas espectroanalíticas; Análise de componentes principais; Coeficiente de Pearson; Fator de enriquecimento.

## ABSTRACT

Due to the worldwide trend of industrialization and urbanization, air pollutants are emitted large quantities on a global scale, particularly in developing countries, which produces adverse effects on human health by causing health problems such as respiratory and lung diseases. In view of this scenario, the objective of this research was to study the PM<sub>10</sub> particulate matter, collected in the city center of São Carlos, through the analysis of multidimensional time series and spectral analysis. The collections were from the collection period from 2014 to 2015 (daily collections) and from 2015 to 2017 (collections on alternate days), specifically at Praça dos Voluntários. In the process of analysis of multidimensional time series, a web - based data visualization system was developed with the help of the Java Script and D<sup>3</sup> libraries to support the evolutionary analysis of atmospheric particulate matter (PM<sub>10</sub>) collected in the city. The samples were collected using the large volume sampler, in the time of 23 hours and 30 minutes. The values obtained in the monitoring from 2014 to 2017 clearly showed a decrease of the pollutant PM<sub>10</sub> in the atmospheric air of the city, compared with data from historical records of the campaign from 1997 to 2006. This decreasing trend in PM<sub>10</sub> concentrations may be due to an increase in strict compliance with State Decree No. 59113 of 04/23/2013, which requires the control of air pollution. For the spectroanalytical analysis, samples collected in the period from 2014 to 2015 were directly analyzed by WD-XRF, identifying the following elements: Al, Ca, Ce, Cl, Fe, K, Mg, P, S, Si, Ti, V and Zn; and for LIBS (Ba, Ca, Fe, K, Mg, Na, Si and Ti) for qualitative purposes. For quantitative analysis, the elements Al, Ba, Ca, Fe, K, Na, S and Zn were subjected to extraction with extractive acid solution (HNO<sub>3</sub> and HCl) and determined by ICP OES. The concentrations of these elements presented spatial variations (ng m<sup>-3</sup>), which were significantly higher for Al (19.0), Ba (13.6), Ca (20.0), Na (27.0), S (37.1) and Zn (9.5) in winter; in autumn, to Na (26.4); in the spring, for Fe (11.6), K (13.1) and S (25.3); and summer did not show high concentrations in the comparison between the seasons of the year. Using the mathematical model (PCA), statistical model (Pearson) and the enrichment factor equation (EF) in these WD-XRF, LIBS and ICP OES results, it was possible to trace the possible origins of these chemical elements in collected atmospheric air in the city.

**Keywords:** PM<sub>10</sub>. Time series. Spectroanalytical techniques. Principal component analysis. Pearson coefficient. Enrichment factor.

**LISTA DE FIGURAS**

|   |    |
|---|----|
| Figura 1-Diagrama esquemático da metodologia interativa de visualização de informações .....  | 12 |
| Figura 2-Exemplo da criação de uma Timeboxes .....  | 13 |
| Figura 3-Diagrama de blocos de procedimentos gerais do estudo .....   | 25 |
| Figura 4-Localização da Cidade de São Carlos no Estado de São Paulo, Brasil .....   | 27 |
| Figura 5-Localização da Estação de amostragem na Cidade de São Carlos .....   | 28 |
| Figura 6-(a) AGV-MP <sub>10</sub> e (b) Processo de amostragem .....  | 30 |
| Figura 7-(a) Cabeça de separação do AGV-MP <sub>10</sub> com detalhe dos nove bocais e (b) Detalhe do filtro com MP <sub>10</sub> após 24horas de amostragem no equipamento ..... | 30 |
| Figura 8-Equipamento (AGV-MP <sub>10</sub> ) na Praça dos Voluntários .....   | 33 |

**LISTA DE TABELAS**

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1- Padrões de qualidade do ar para MP <sub>10</sub> recomendados por CETESB, US-EPA, EEA e OMS .....        | 6  |
| Tabela 2-Valores de referência dos elementos mais relevante neste estudo, baseado em Taylor, McLennan e Mason..... | 24 |
| Tabela 3-Características básicas dos conjuntos de dados de MP <sub>10</sub> .....                                  | 34 |
| Tabela 4-As condições de leituras das amostras nas visões axial e radial .....                                     | 38 |

**LISTA DE ACRÔNIMOS**

ABNT-NBR: Associação Brasileira de Normas Técnicas-Norma Brasileira

AGV: Amostrador de Grandes Volumes

BA: Estado da Bahia

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

CETESB: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

ES: Estado do Espírito Santo

EEA: European Environment Agency

FE: Fator de enriquecimento

ICP OES: Inductively coupled plasma optical emission spectrometry

LIBS: Laser-induced breakdown spectroscopy

PCA: Análise de Componentes Principais

PCs: Componentes Principais

MP: Material Particulado

MP<sub>10</sub>: Material Particulado de diâmetro aerodinâmico menor do que 10µm

RJ: Estado do Rio de Janeiro

R: coeficiente de correlação de Pearson

SP: Estado de São Paulo

SISNAMA: Sistema Nacional de Meio Ambiente

US-EPA: United States Environmental Protection Agency

WD-XRF: Wavelength dispersive X-ray fluorescence

## SUMÁRIO

|  |      |
|--|------|
| RESUMO .....   | VII  |
| ABSTRACT .....   | VIII |
| LISTA DE FIGURAS .....   | IX   |
| LISTA DE TABELAS .....   | X    |
| LISTA DE ACRÔNIMOS .....   | XI   |
| CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....   | 1    |
| 1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....  | 1    |
| 1.2 OBJETIVOS.....   | 3    |
| 1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO .....  | 3    |
| CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....  | 4    |
| 2.1 AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS E MATERIAL PARTICULADO (MP <sub>10</sub> ).....             | 4    |
| 2.2 PADRÕES DE QUALIDADE DO AR E LEGISLAÇÃO AMBIENTAL.....                             | 5    |
| 2.3 DANOS DEVIDOS À POLUIÇÃO DO AR .....   | 6    |
| 2.3.1 Saúde.....   | 6    |
| 2.3.2 Materiais .....  | 7    |
| 2.3.3 Economia .....   | 7    |
| 2.3.4 Propriedades da atmosfera .....  | 8    |
| 2.3.5 Vegetação.....   | 8    |
| 2.4 MONITORAMENTO DO MATERIAL PARTICULADO.....   | 8    |
| 2.5 SÉRIES TEMPORAIS .....   | 9    |
| 2.5.1 Dimensionalidade das Séries Temporais .....                                      | 10   |
| 2.5.2 Pré-processamento e mineração dos dados.....                                     | 10   |
| 2.5.3 Visualização de Informações em Séries Temporais .....                            | 11   |
| 2.5.4 Desafios em Visualização de Séries Temporais .....                               | 12   |
| 2.5.5 Visualização Exploratória Interativa .....                                       | 13   |
| 2.5.6 Ferramentas Web utilizadas.....  | 13   |
| 2.5.7 Séries Temporais Aplicadas a Problemas Ambientais .....                          | 15   |
| 2.6 TÉCNICAS ESPECTROANALÍTICAS.....   | 16   |
| 2.6.1 Fluorescência de Raios-X (XRF).....  | 16   |
| 2.6.2 LIBS ( <i>Laser-induced breakdown spectroscopy</i> ) .....                       | 18   |
| 2.6.3 ICP OES ( <i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> )..... | 18   |
| 2.6.4 Tratamento de dados espectroanalíticos .....                                     | 19   |



|  |  |    |
|--|--|----|
| 2.6.4.1  | Análise de componentes principais (PCA) .....  | 19 |
| 2.6.4.2  | Coeficiente de correlação de Pearson (R) .....   | 23 |
| 2.6.4.3  | Factor de enriquecimento (FE) .....  | 23 |
| CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS .....                               |  | 25 |
| 3.1  | ÁREA DE ESTUDO .....   | 26 |
| 3.1.1  | O estado de São Paulo .....  | 26 |
| 3.1.2  | A cidade de São Carlos .....   | 26 |
| 3.1.3  | Sazonalidade e climatologia .....  | 27 |
| 3.1.4  | Área de Coleta .....   | 28 |
| 3.2  | AMOSTRAGEM.....  | 29 |
| 3.2.1  | Amostrador de Grandes Volumes (AGV) MP <sub>10</sub> .....   | 29 |
| 3.2.2  | Campanha realizada.....  | 31 |
| 3.3  | PROCEDIMENTO PARA A VISUALIZAÇÃO DE INFORMAÇÕES EM SERIES TEMPORAIS MULTIDIMENSIONAIS APLICADA AO MP <sub>10</sub> AMOSTRADO EM SÃO CARLOS ..... | 33 |
| 3.4  | TÉCNICAS ESPECTROANALITICAS APLICADAS PARA O MP <sub>10</sub> .....  | 35 |
| 3.4.1  | WDXRF.....   | 35 |
| 3.4.2  | LIBS.....  | 36 |
| 3.4.3  | ICP OES.....   | 37 |
| 3.4.4  | Análise exploratória dos dados .....   | 38 |
| CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES .....                           |  | 39 |
| CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES ..... |  | 73 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....                                     |  | 75 |

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

---

### 1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O crescimento populacional e o desenvolvimento social são fatores que contribuem para o aumento do impacto das atividades humanas sobre o meio ambiente (ZHAO *et al.*, 2019). Em países em desenvolvimento, o impacto ambiental nas áreas urbanas e suburbanas tem provocado situações que englobam problemas habitacionais, econômicos, de saneamento básico e de poluição das águas, do solo e do ar (POZZA, 2009; ROMANO; FLETCHER, 2018).

A poluição do ar é um assunto que tem demandado extensivas pesquisas nos últimos anos e atualmente é tema de grande importância na busca da preservação do meio ambiente e na implementação de um desenvolvimento sustentável. Esse tipo de poluição afeta de diversas formas a saúde humana, e também degrada a fauna e a flora (LUI, 2016; VIEIRA DE SOUZA; SCUR; HILSDORF, 2018; VILAS BOAS *et al.*, 2018; ZHANG; CEN; LUO, 2018).

As legislações relacionadas à poluição do ar existentes em diversas partes do mundo, e apresentam as particularidades de cada nação onde elas foram estabelecidas. No entanto, uma característica comum evidente em legislações como a do Brasil, dos Estados Unidos e de países que fazem parte da União Europeia, é o estabelecimento de padrões de qualidade do ar para um número restrito de poluentes (CONAMA, 1990; EEA, 2008; US-EPA, 2019a).

Dentre os poluentes atmosféricos, o material particulado (MP) possui importância significativa, devido à sua complexa composição química e às suas propriedades físicas. O MP é uma mistura de partículas sólidas ou líquidas que permanecem em suspensão na atmosfera por horas ou até dias, podendo mover-se por distâncias consideráveis a partir da fonte (CETESB, 2019). De acordo com a origem, as partículas em suspensão são classificadas como primárias ou secundárias. As primárias, tem como origem a ressuspensão de solos e de veículos automotores, e as secundárias, originadas de processos químicos na atmosfera (US-EPA, 2019a).

Essas partículas, com diâmetros aerodinâmicos na faixa de 0,1 a 10 µm são relatadas na literatura como aquelas que podem ficar retidas no trato respiratório superior ou penetrar mais profundamente nos alvéolos pulmonares, causando doenças nos sistemas

respiratório e cardiovascular ( CARUGNO *et al.*, 2018; SANTURTÚN *et al.*, 2017; FENG *et al.*, 2019).

A poluição atmosférica nos centros urbanos é proveniente de fontes naturais e antropogênicas (AZHARI; LATIF; MOHAMED, 2018; SHEN *et al.*, 2018). Assim, a aquisição e a análise de dados ambientais são de importância central para a identificação dos precursores de poluição, em termos locais e globais. Entender a origem e o movimento sazonal dos poluentes é essencial para que os órgãos públicos tomem decisões apropriadas, com o objetivo de minimizar o impacto da poluição do ar na saúde humana. Existem ferramentas que auxiliam na organização dos dados decorrentes da poluição do ar. No entanto, tais ferramentas mostram gráficos de resultados (por exemplo, exibição de dados de concentrações de MP) que são pouco interativos. Para solucionar essa dificuldade, nesta pesquisa, foi utilizada uma ferramenta para interpretação de informações do setor de finanças (por exemplo, bolsa de valores) aplicadas à visualização e entendimento de dados da poluição do ar, o que irá possibilitar a orientação de pesquisas futuras e a identificação de padrões (MCLACHLAN *et al.*, 2008).

Além das ferramentas que auxiliam no entendimento do comportamento sazonal da concentração do material particulado dentro de um período, tem crescido também o interesse na utilização de técnicas espectroanalíticas para identificação e quantificação de elementos químicos presentes no material particulado que são prejudiciais à saúde humana ( MARZOUNI *et al.*, 2016; PROST *et al.*, 2018; YATKIN; GERBOLES, 2013).

No Brasil, a maioria dos estudos sobre o monitoramento do material particulado da faixa de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$  se concentram nos grandes centros urbanos, como por exemplo, nas cidades de São Paulo capital (SP), Campinas (SP), Rio de Janeiro (RJ), Vitória (ES), Porto Alegre (RS), Salvador (BA), entre outras (DE FREITAS *et al.*, 2016; LAZZARI, 2009; LYRA; ODA-SOUZA; VIOLA, 2011; PRIOLI, 2016; VIANNA, 2014). A cidade de São Carlos, sendo um centro urbano de pequeno porte, tem um histórico de monitoramento de material particulado, dados estes foram obtidas de 1997 a 2006 (BRUNO, 2005; MARQUES, 2000; POZZA, 2009) e novamente de 2014 a 2015 (ALEXANDRINA, 2015; LUI, 2016).

Neste sentido, o objetivo deste estudo foi analisar o material particulado menor que 10  $\mu\text{m}$  (MP<sub>10</sub>) coletado na área central da cidade de São Carlos-SP por meio da avaliação multidimensional de séries temporais e de técnicas espectroanalíticas.

## 1.2 OBJETIVOS

Neste estudo foram levantadas duas metas, que são:

- a) Avaliar o material particulado (MP<sub>10</sub>) da cidade de São Carlos-SP (Brasil) da campanha de amostragem recente de 2014 a 2017 e da série histórica de 1997 a 2006 a partir da análise e visualização de séries temporais multidimensionais.
- b) Avaliar o uso de diferentes técnicas espectroanalíticas para análise e determinação elementar da campanha de amostragem de 2014 a 2015 do material particulado (MP<sub>10</sub>) da cidade de São Carlos-SP(Brasil).

## 1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho divide-se em cinco capítulos, além desta introdução.

O CAPÍTULO 2 traz uma revisão da literatura sobre aerossóis atmosféricos de material particulado (MP<sub>10</sub>), padrões de qualidade do ar, legislação ambiental (mundial, nacional e estadual), danos devidos à poluição do ar, monitoramento do Material Particulado (MP<sub>10</sub>), séries temporais e técnicas espectroanalíticas.

O CAPÍTULO 3 apresenta o método de visualização de dados de poluição, o procedimento das técnicas espectroanalíticas, descreve o procedimento de amostragem do MP<sub>10</sub> da área central da cidade de São Carlos, o tratamento dos dados para inserção no sistema de visualização via web e o preparo de amostras para análise por intermédio das técnicas espectroanalíticas, nesta pesquisa.

O CAPÍTULO 4 expõe e discute os resultados de dois artigos desenvolvidos nesta tese; o primeiro, *Analysis and visualization of multidimensional time series: Particulate matter (PM<sub>10</sub>) from São Carlos-SP (Brazil)* e o segundo, *Particulate matter (PM<sub>10</sub>) from São Carlos-SP (Brazil): Spectroanalytical Techniques to Evaluate and Determine Chemical Elements*.

O CAPÍTULO 5 resume as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

## CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

Esta seção trará uma breve revisão da literatura sobre aerossóis atmosféricos e material particulado (MP10), padrões de qualidade do ar, legislação ambiental (mundial, nacional e estadual), danos devidos à poluição do ar, monitoramento do Material Particulado (MP10), séries temporais e técnicas espectroanalíticas.

### 2.1 AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS E MATERIAL PARTICULADO (MP<sub>10</sub>)

Aerossóis são partículas sólidas ou gotículas em suspensão em um gás, que variam de 0,001 a 100  $\mu\text{m}$  (HINDS, 1999).

As partículas microscópicas dispersas no ar têm diversas origens: emissões gasosas terrestres, eletricidade, poeiras de meteoritos, emissões vulcânicas, poeiras transportadas pelo vento, processos de combustão, partículas salinas formadas de 'sprays' oceânicos, emissões de indústrias etc. Tais partículas variam consideravelmente nas suas capacidades em afetar não somente a visibilidade e o clima, como a saúde e a qualidade de vida dos seres (ALVES, 2005; HINDS, 1999).

Estes também são formados pelos processos de conversão de gases em partículas ou por desintegração de líquido ou sólido, ou ainda, pela ressuspensão de material particulado ou dissolução de aglomerados (FRIEDLANDER, 2000). Aerossóis podem ser subdivididos de acordo com a forma física das partículas e seu método de geração (HINDS, 1999). Neste estudo serão consideradas somente as partículas sólidas (MP10) em suspensão.

O material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 10  $\mu\text{m}$  (MP10), é definido como partículas inaláveis que, dependendo da distribuição de tamanho na faixa de 0 a 10  $\mu\text{m}$ , podem ficar retidas na parte superior do sistema respiratório ou penetrar mais profundamente alcançando os alvéolos pulmonares (CETESB, 2019).

Dados de concentração de vários estudos em âmbito nacional e internacional indicam que processos antrópicos representam os principais contribuintes da composição do MP10 e do MP2,5 (diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 2,5  $\mu\text{m}$ ), nos centros urbanos das cidades (ADENIRAN; YUSUF; OLAJIRE, 2017; GARCÍA; MANZINI; ISLAS, 2010; KRECL *et al.*, 2018).

Em virtude das fontes antrópicas serem as maiores causadoras da poluição do ar, existe a necessidade de estabelecer limites máximos para emissão de poluentes do ar, assim, leis para a qualidade do ar vêm sendo implantadas em níveis mundial, nacional e regional e, de forma progressiva, vão ficando cada vez mais restritivas (CETESB, 2019; EEA, 2008; US-EPA, 2019b).

## **2.2 PADRÕES DE QUALIDADE DO AR E LEGISLAÇÃO AMBIENTAL**

No Brasil, foi estabelecida a lei ambiental, número 6.938, de 31 de agosto de 1981, regulamentada pelo Decreto 99.274, de 06 de junho de 1990, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente e o Sistema Nacional de Meio Ambiente (SISNAMA). Tal lei estabeleceu os princípios e objetivos dessa política e considerou o meio ambiente como patrimônio público a ser necessariamente assegurado e protegido, tendo em vista o uso coletivo. Com fundamento nos dispositivos dessa lei, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por ela criada, passou a editar normas administrativas relativas à proteção ambiental.

O CONAMA, por meio da resolução nº491, de 19 de novembro de 2018, atualizou os padrões da qualidade do ar para PM10. Tais padrões são os mesmos do órgão estadual de São Paulo, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), publicada em Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013. O objetivo dessa nova resolução foi o estabelecimento de novos padrões de qualidade do ar (**Tabela 1**) e mediante metas gradativas e progressivas, pretende atingir os valores hoje estabelecidos pela Organização Mundial da Saúde (OMS). Os critérios foram:

- a) Metas Intermediárias (MI) - estabelecidas como valores a serem cumpridos em etapas, visando à melhoria gradativa da qualidade do ar, baseadas na busca pela redução das emissões de fontes fixas e móveis, em linha com os princípios do desenvolvimento sustentável;
- b) Padrões Finais (PF) - determinados pelo melhor conhecimento científico para que a saúde da população seja preservada ao máximo em relação aos danos causados pela poluição atmosférica.

Na **Tabela 1** são apresentados os valores recomendados pelo órgão nacional (CONAMA), órgãos internacionais, tais como: US-EPA (*United States Environmental Protection Agency*), EEA (*European Environment Agency*), e os da OMS.

**Tabela 1- Padrões de qualidade do ar para MP<sub>10</sub> recomendados por CETESB, US-EPA, EEA e OMS**

| Poluente         | Padrões de acordo com | Tempo de Amostragem | Concentração ( $\mu\text{g} * \text{m}^{-3}$ ) |     |     |    |
|------------------|-----------------------|---------------------|--|-----|-----|----|
|                  |                       |                     | MI   | MI2 | MI3 | PF |
| MP <sub>10</sub> | CONAMA e CETESB       | 24 horas            | 120  | 100 | 75  | 50 |
|                  |                       | Média anual         | 40   | 35  | 30  | 20 |
|                  | US-EPA                | 24 horas            | 150  |     |     |    |
|                  |                       | 24 horas            | 50   |     |     |    |
|                  | EEA                   | Média anual         | 40   |     |     |    |
|                  |                       | 24 horas            | 50   |     |     |    |
|                  | OMS                   | Média anual         | 20   |     |     |    |

Fonte: (CETESB; US-EPA; OMS, 2019).

## 2.3 DANOS DEVIDOS À POLUIÇÃO DO AR

Poluir é introduzir no ar atmosférico substâncias em quantidades superiores ao que a natureza pode reciclar, e fazê-lo em locais e em momentos inadequados (POZZA, 2009).

Existem diversos aspectos que devem ser considerados no estudo de danos devido à poluição do ar e os mais importantes são: saúde, materiais, economia, propriedades da atmosfera e vegetação (DERISIO, 2012).

### 2.3.1 Saúde

Em diversas partes do mundo são relatados estudos da associação entre a poluição atmosférica e vários indicadores de morbidade e mortalidade, mesmo quando as concentrações de poluentes estão abaixo dos limites internacionalmente padronizados. Os efeitos da poluição do ar sobre a saúde podem provocar: doenças agudas ou crônicas, morte, redução na longevidade, alteração de importantes funções fisiológicas, tais como ventilação do pulmão, transporte de oxigênio pela hemoglobina e degeneração de visibilidade, entre outras (FREITAS, 2003).

Yi; Hong e Kim (2010), avaliaram o efeito sazonal das concentrações de MP<sub>10</sub> na mortalidade e morbidade em Seul, Coreia do Sul. Eles concluíram que o efeito de MP<sub>10</sub> na mortalidade e morbidade varia com a época do ano e que aumenta durante o inverno.

Chiarelli et al., (2011), analisaram a relação entre a poluição do ar e a pressão arterial nos controladores de trânsito de Santo André-SP (Brasil). Eles concluíram que os controladores de tráfego apresentaram alterações na pressão arterial, para melhor, quando expostos a níveis relativamente baixos da poluição do ar ambiente.

Zhang et al. (2017), avaliaram a mortalidade e anos de vida perdidos devido a concentração de MP<sub>10</sub> em Wuhan, China. Eles concluíram que a exposição a curto prazo

ao MP<sub>10</sub> foi linearmente associada a aumentos significativos na incidência de mortalidade e nos anos de vida perdidos.

Renzi et al., (2018), analisaram os efeitos a curto prazo da concentração de MP<sub>10</sub> da região desértica e não desértica, sobre casos de mortalidade em Sicília, Itália. Eles concluíram que o MP<sub>10</sub> é um importante fator de risco para mortalidade não acidental e ocorre especialmente durante o período quente.

### **2.3.2 Materiais**

Alguns fenômenos podem ser identificados no processo de danos devido à poluição do ar sobre materiais. Destacam-se a abrasão, a deposição e a remoção, o ataque químico direto e indireto e a corrosão eletroquímica. Além desses, podem ser ressaltados alguns fatores que influenciam os danos a materiais por atmosferas poluídas: umidade relativa, temperatura, luz solar, velocidade do ar e a posição no espaço do material. Como exemplo, quando não há umidade relativa suficiente, praticamente não há corrosão eletroquímica, mesmo em atmosfera muito poluída. Para vários metais existe uma umidade relativa crítica (depende do material e dos contaminantes atmosféricos), que normalmente fica em torno de 60% para o aço, podendo chegar a 70 % ou 80%, dependendo da região na qual está exposto (PEREIRA DE LIMA, 2007; CRUZ, 2015).

### **2.3.3 Economia**

Os efeitos adversos diretos provocados pela poluição do ar são extremamente dispendiosos para os habitantes de áreas urbanas industrializadas. O custo exato destes efeitos é complexo de se determinar, principalmente porque os bens e serviços ambientais não estão sujeitos às leis de mercado. Duas razões básicas podem explicar esta complexidade. A primeira é que até pouco tempo os bens e serviços ambientais eram considerados bens livres, ou seja, preço zero. A outra é que não é possível, em muitos casos, estabelecer direitos de propriedade sobre os bens ambientais (PEREIRA DE LIMA, 2007).

Exemplificando, pode-se mencionar o estudo realizado pelo Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas da Universidade Federal de São Paulo, pelos professores Simone Miraglia e Nelson Gouveia, sobre as regiões metropolitanas de algumas cidades brasileiras, em 2014, que mostraram que o custo das mortes causadas pela poluição do ar no Brasil resultou em US\$ 1,7 bilhão anualmente (MIRAGLIA; GOUVEIA, 2014).



### **2.3.4 Propriedades da atmosfera**

A primeira indicação da existência da poluição do ar para um cidadão comum é o prejuízo da visibilidade. A visibilidade urbana pode ser afetada principalmente pelos fatores meteorológicos: altura da camada de inversão, velocidade dos ventos e condições de umidade relativa que propiciam aumento no tamanho de partículas higroscópicas que resultam na redução da visibilidade. Tal redução ocorre devido à presença de partículas sólidas e líquidas suspensas no ar atmosférico, que absorvem e dispersam a luz. Esta condição está relacionada ao tamanho, à concentração e às características físicas das partículas poluentes presentes (PEREIRA DE LIMA, 2007; POZZA, 2009).

### **2.3.5 Vegetação**

Os poluentes que causam danos à vegetação são conhecidos como fitotóxicos. Entre os fitotóxicos severos encontram-se o dióxido de enxofre, ozônio etc. As plantas podem ser afetadas pelos poluentes atmosféricos por intermédio dos seguintes mecanismos: redução da capacidade de fotossíntese, deposição de poluentes no solo e penetração dos poluentes através de pequenos poros na superfície das plantas (DERISIO, 2012).

## **2.4 MONITORAMENTO DO MATERIAL PARTICULADO**

O monitoramento do material particulado suspenso no ar atmosférico é uma das várias formas de avaliação da qualidade do ar de uma determinada região. Esta avaliação começa com a amostragem do material particulado, que é feita conforme o propósito do estudo, que pode ser: determinação da concentração do material particulado e verificação do enquadramento na legislação vigente. Em seguida, faz-se a avaliação química para a identificação dos elementos com o intuito de relacioná-los às fontes emissoras (MARQUES, 2000; POZZA, 2009).

Os principais objetivos do monitoramento da qualidade do ar são:

- a) Fornecer dados para ativar ações de emergência durante períodos de estagnação atmosférica, quando os níveis de poluentes na atmosfera possam representar risco à saúde pública;
- b) Avaliar a qualidade do ar levando em consideração os padrões limites estabelecidos para proteger a saúde e o bem-estar das pessoas;
- c) Acompanhar as tendências e mudanças na qualidade do ar devidas às alterações nas emissões dos poluentes.

Segundo Derísio (2012), a localização e a implantação de estações de amostragem de poluentes atmosféricos devem obedecer aos seguintes critérios:

- a) Prioridade para as áreas mais poluídas ou em áreas mais povoadas;
- b) Instalações de estações nos locais de entrada de ar para a região (tendo em atenção a direção dos ventos);
- c) As estações devem estar posicionadas de modo que esteja simulando a altura respirável do ser humano;
- d) Evitar colocar próximos de obstáculos, tais como prédios, chaminés etc.

## 2.5 SÉRIES TEMPORAIS

Uma série temporal é um conjunto de dados caracterizado por uma sequência de observações coletadas ao longo do tempo. Cada unidade discreta de dados de uma série temporal é registrada em intervalos de tempo sucessivos e, geralmente, constantes (SALLES *et al.*, 2019). Neste contexto, a análise de séries temporais é o processo de extração de informações e padrões significativos e não-triviais de um conjunto de dados variante no tempo (KOTU; DESHPANDE, 2019). As séries temporais podem ser encontradas nos mais diversos domínios de aplicação como: finanças, saúde, meteorologia, astronomia, notícias, monitoramento e sensoriamento remoto e meio ambiente, como por exemplo, dados de MP10 (ORTIGOSSA, 2018). Formalmente, um conjunto de séries temporais é expresso em:

$$D = \{(t_1, v_1), (t_2, v_2), \dots, (t_n, v_n)\} \quad (1)$$

com

$$v_i = f\langle t_i \rangle \quad (2)$$

Onde:  $v_i$  é caracterizado por um atributo quantitativo ou mesmo qualitativo.  $D$  é um conjunto bidimensional, pois a evolução temporal de seus pares ordenados  $(t_i, v_i)$  pode ser representada no espaço de um plano cartesiano, por exemplo. No entanto, cada instância  $v_i$  também pode ser individualmente composta por um subconjunto contendo um número arbitrário de elementos,  $v_i = \{v_{i1}, v_{i2}, \dots, v_{ik}\}$ . Estes  $k$  atributos descrevem o espaço de características das variáveis dependentes do conjunto de dados. Neste caso, tal série temporal será denominada de multidimensional, pois suas instâncias são interpretadas como pontos no espaço  $m$ -dimensional, em que  $m$  é o número total de elementos em  $(t_i, v_i)$ .

### 2.5.1 Dimensionalidade das Séries Temporais

Um conjunto de séries temporais pode ser classificado quanto à sua dimensionalidade, em “*unidimensional*” ou “*multidimensional*”. A série temporal *unidimensional* é caracterizada por uma série histórica única, ou seja, contém a amostragem de um único parâmetro de observação, podendo assim, ser suficientemente representada em um plano cartesiano. Séries temporais *multidimensionais* são aquelas que envolvem mais de uma série histórica, ou seja, geradas a partir da observação simultânea de duas ou mais variáveis ao longo do tempo (SOUZA, 1970).

### 2.5.2 Pré-processamento e mineração dos dados

Na etapa de pré-processamento, o foco é eliminar problemas presentes na base de séries temporais que dificultem a realização da análise dos dados. Para tal, é feito o tratamento de inconsistências e incompletudes no conjunto temporal, uma vez que nos dados brutos pode haver informações faltantes, redundantes ou com erros de aferição. Para os dados amostrados e considerados neste trabalho, foi identificado um problema que consiste na ausência de algumas observações da série temporal, ou a presença de observações com valores inválidos, que podem surgir durante a coleta de dados, seja por consequência de algum erro humano, erro no equipamento sensor, ou mesmo condições ambientais (DO AMARAL, 2016; MITSA, 2010). O tratamento de valores faltantes é dependente da aplicação e da análise na mineração de dados. Existem várias estratégias dedicadas ao tratamento de dados faltantes que podem ser consideradas. Uma alternativa é a substituição de valores utilizando métodos de interpolação, por exemplo, seja a interpolação linear ou a não-linear. Outra possibilidade é a não substituição de valores faltantes. Para tal, utilizam-se as técnicas e funções de distâncias que considerem essa característica para análise das séries temporais. Um procedimento comum no pré-processamento é a normalização do conjunto de dados temporal, cujo objetivo é representar todas as séries temporais de uma base de dados em uma mesma escala. Dois tipos de normalização amplamente utilizadas são: normalização *min-max*, em que cada observação de uma série temporal pertence ao intervalo definido como *min*, *max*, em que *min* e *max* são valores arbitrários; e a normalização *z-score*, em que as observações são transformadas de modo a apresentar uma média  $\mu$  e desvio padrão  $\sigma$  arbitrários (DO AMARAL, 2016; MITSA, 2010).

A mineração de séries temporais é aplicada sobre um conjunto de dados com o objetivo de descobrir relações entre esses dados, organizando-os de maneira compreensível

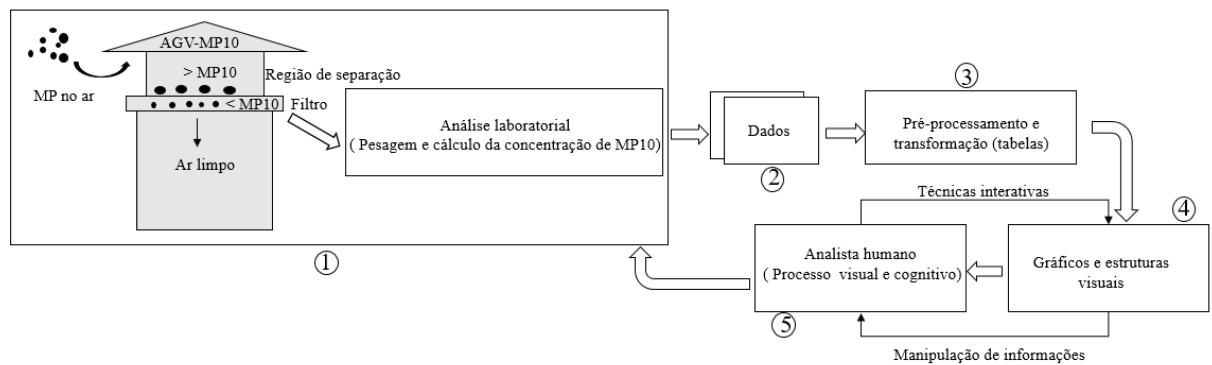
e útil (DE QUEIROZ, 2012). Neste sentido, a mineração de séries temporais busca modelar e compreender o fenômeno temporal que governa o processo evolutivo no qual estes dados estão imersos, desde a identificação de características precursoras de anomalias até, muitas vezes, a realização de previsões (ORTIGOSSA, 2018).

### 2.5.3 Visualização de Informações em Séries Temporais

Seres humanos estão sempre procurando por estruturas, características, padrões, tendências e anomalias nos dados (AIGNER *et al.*, 2007). A visualização de informações tem por objetivo representar dados abstratos dentro de modelos gráficos, visando facilitar a comunicação do usuário com os dados, algo que vem para viabilizar a exploração e a aquisição de informações potencialmente úteis contidas nos dados (ALENCAR, 2007). A visualização de informações interativas é vista como a transformação de dados em representações visuais, por meio de mapeamentos ajustáveis, de modo a possibilitar a interação do usuário com o espaço de informação (DE OLIVEIRA; LEVKOWITZ, 2003; ORTIGOSSA, 2018).

A **Figura 1** ilustra as etapas de visualização de informações em séries temporais. O primeiro estágio corresponde à obtenção dos dados, que são amostrados ou podem ser gerados por algum método de sintetização. Segundo estágio, os dados são apenas registrados e dispostos em sistemas de armazenamento, como as planilhas eletrônicas. Essa é a etapa mais longa do processo, pois envolve o mundo real. A princípio, os dados brutos nada têm a ensinar sobre o ambiente de origem devido a sua complexidade de interpretação. Terceiro estágio, são aplicadas as técnicas de mineração de dados, de pré-processamento e de transformação. Aqui, os atributos de interesse devem ser identificados, sendo que a extração dos mesmos pode ser feita por seleção manual ou com a assistência de métodos automatizados. Quarto estágio, são gerados os gráficos e estruturas visuais e, o quinto estágio, o usuário interpreta os gráficos e retira conclusões pertinentes (ORTIGOSSA, 2018).

**Figura 1-Diagrama esquemático da metodologia interativa de visualização de informações**



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2019.

Dentro da visualização se destacam duas áreas: a visualização científica e a visualização de informações. Na visualização científica são criados modelos gráficos de dados do mundo físico, por exemplo, o corpo humano, a terra e as moléculas entre outros. Na visualização de informações manipulam-se tipos de dados que não possuem um mapeamento espacial óbvio, ou seja, criam-se metáforas visuais capazes de representar esses dados abstratos (ALENCAR, 2007). A visualização de séries temporais é enquadrada na área de visualização de informações, porque requer a criação de metáforas visuais.

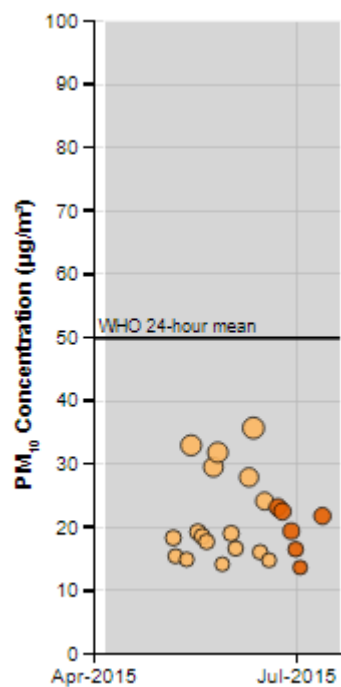
### 2.5.4 Desafios em Visualização de Séries Temporais

Os modos mais simples e tradicionais de se visualizar séries temporais são os gráficos de linhas, histogramas, circulares e os de barras (ALENCAR, 2007; ORTIGOSSA, 2018). Muitas das técnicas tradicionais, como os gráficos de linha, não são escaláveis, do ponto de vista visual, quando se tem volumes de dados muito grandes. Os problemas associados ao uso de técnicas de visualização para conjuntos de dados muito grandes são: primeiramente, a “perda de velocidade e interação”, quando o conjunto de dados cresce, o tempo necessário para completar as representações gráficas, o que reduz o tempo de resposta da aplicação e dificulta o uso de técnicas de interação. Em segundo, “occlusão visual”, que ocorre quando dois ou mais elementos visuais se sobrepõem, obstruindo sua percepção, ou seja, a occlusão é agravada pela quantidade de itens a serem exibidos (ALENCAR, 2007).

### 2.5.5 Visualização Exploratória Interativa

As técnicas interativas encontradas em sistemas de visualização modernos são recursos que ajudam os usuários a manipular e interpretar direta ou indiretamente os dados (YI *et al.*, 2007). Há duas ferramentas desenvolvidas para a visualização exploratória interativa, que são: *Timeboxes* e a *TimeSearch (searchbox)* (HOCHHEISER; SHNEIDERMAN, 2004). *TimeBoxes* são regiões de consultas visuais retangulares desenhadas diretamente em uma exibição bidimensional de dados de séries temporais, como pode ser observado na Figura 2.

Figura 2-Exemplo da criação de uma *Timeboxes*



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2019.

*TimeSearch* é uma ferramenta de visualização de informação baseada no uso de *TimeBoxes* para execução de consultas sobre um conjunto de dados com uma ou mais variáveis no tempo.

### 2.5.6 Ferramentas Web utilizadas

A Web é um sistema computacional baseado no modelo cliente-servidor. O servidor é responsável por receber e processar solicitações do cliente, que são enviadas por meio de um navegador Web. O resultado desse processamento solicitado ao servidor é uma página Web, a qual é enviada de volta ao cliente e logo é exibida no navegador

(PAGLIOSA, 2015). O conteúdo de uma página Web (textos, imagens e links entre outros) é definido por elementos descritos em HTML (*Hypertext Markup Language*), cuja versão mais recente é HTML5 (WANG; SALIM; MOSKOVITS, 2013). Além disso, uma página Web pode utilizar elementos CSS (*Cascade Style Sheets*), para definir localização, cor, estilo entre outros, de seu conteúdo, caracterizando assim a aparência e o leiaute da página (PAGLIOSA, 2015).

HTML é uma linguagem de marcação simples usada para criar hipertexto, documentos que são portáteis de uma plataforma para outra (WOOD *et al.*, 2000). Os elementos de uma página em HTML são organizados em um navegador segundo um modelo denominado DOM (*Document Object Model*). O DOM é uma interface de programação de aplicação que define a estrutura lógica de documentos e a maneira como um documento é acessado e manipulado (WOOD *et al.*, 2000). DOM é um modelo criado para padronizar a elaboração de documentos XML (*eXtensible Markup Language*) e HTML (PAGLIOSA, 2015). Com o DOM, os programadores podem adicionar, modificar, excluir elementos e até mesmo conteúdo (WOOD *et al.*, 2000).

Dentro dos arquivos HTML, os programas podem ser escritos em *JavaScript* (CROCKFORD, 2008). *JavaScript* é uma das linguagens mais utilizadas em aplicações de navegadores Web. Sua associação com a Web faz com que seja uma das linguagens de programação mais populares do mundo. Programas escritos em *JavaScript* podem ser executados na maioria dos computadores e dispositivos portáteis, pois estes já vêm com navegadores Web que suportam *JavaScript* instalados, independente do sistema operacional. O padrão SVG (*Scalable Vector Graphics*) pode ser utilizado para definir gráficos bidimensionais baseados em vetores (EISENBERG, 2002). A junção de *JavaScript* e SVG permite a criação de gráficos sofisticados e acessíveis à maioria dos usuários da Internet. Essa junção é feita utilizando bibliotecas *JavaScript* para manipulação de documentos DOM, por meio do uso de HTML5, SVG e CSS (PAGLIOSA, 2015).

D<sup>3</sup>.js, ou simplesmente D<sup>3</sup> (*Data-Driven Documents*) (BOSTOCK; OGIEVETSKY; HEER, 2011) é uma biblioteca *JavaScript* dedicada à construção de elementos gráficos em SVG a partir de conjuntos de dados, que permite manipular o modelo de documento por objetos. D<sup>3</sup> é capaz de carregar informações numéricas e categóricas de diversos tipos, utilizando métodos computacionais de manipulação de dados de modo simplificado (ORTIGOSSA, 2018). Com estes métodos, é possível ler os padrões de arquivos mais utilizados para o armazenamento de informações, entre eles o CSV (*Comma-Separated Values*), TSV (*Tab-Separated Values*), inclusive páginas HTML

também podem servir como dados de entrada aos métodos de manuseio de dados da biblioteca D<sup>3</sup>. Assim, por aliar alta qualidade visual, recursos interativos, eficiência computacional e uma boa documentação, D<sup>3</sup> foi a biblioteca gráfica escolhida para o desenvolvimento Web desta pesquisa.

O Python foi a linguagem de programação escolhida para o desenvolvimento de partes do sistema dependentes de operações de processamento de dados intensos. Python é uma das linguagens mais populares para computação científica, isto porque, sua natureza interativa de alto nível e a sua grande disponibilidade de bibliotecas científicas, o torna atraente para desenvolver algoritmos para análise exploratória de dados (PEDREGOSA *et al.*, 2011). Como uma linguagem de propósito geral, é cada vez mais utilizada, não apenas em ambientes acadêmicos, mas também na indústria.

### **2.5.7 Séries Temporais Aplicadas a Problemas Ambientais**

Algumas pesquisas ambientais realizaram análise de dados temporais para verificar comportamentos futuros (predições) (POZZA, 2009). Estudos recentes mostram a aplicação de séries temporais em problemas ambientais relacionados à poluição do ar e seus efeitos sobre a saúde humana.

Zeng *et al.*, (2017) aplicaram o modelo aditivo generalizado (GAM), que é uma combinação do modelo linear generalizado e do modelo aditivo, para prever epidemiologia decorrente da poluição do ar. No estudo, eles avaliaram a relação entre MP<sub>10</sub> e anos de vida perdidos devido às doenças respiratórias. O modelo previu que há uma forte relação em mulheres e idosos acima de 65 anos.

Wu *et al.*, (2018) utilizaram os modelos de regressão de Poisson, de distribuição polinomial de atraso e de distribuição de atraso não linear, para prever se havia uma redução de risco de mortalidade decorrente de material particulado no ar atmosférico. Eles concluíram que houve redução do material particulado, mas os idosos acima de 65 anos continuam a ser o grupo mais afetado.

Qiu *et al.*, (2018) aplicaram o modelo aditivo generalizado com distribuição quase-Poisson, para estimar casos específicos de morbidade respiratória devido à poluição do ar na Bacia de Sichuan, China. Eles concluíram que crianças ( $\leq 14$  anos) e idosos ( $\geq 65$  anos) foram os mais vulneráveis aos efeitos da poluição.



Arroyo *et al.*, (2019) utilizaram modelos lineares generalizados de distribuição de Poisson, para prever o impacto da poluição do ar sobre o baixo peso (<2500g) das crianças que nascem na Espanha. Eles concluíram que havia 6.105 casos associados à inalação de MP<sub>10</sub> e 9.385 atribuídos à NO<sub>2</sub>, durante o período de 9 anos (2001-2009) de pesquisa, e por meio destes resultados, eles sugeriram ao governo, a necessidade de projetos estruturais e a conscientização da saúde pública para a redução da poluição do ar.

## 2.6 TÉCNICAS ESPECTROANALÍTICAS

As técnicas espectroanalíticas são de grande importância no entendimento da composição química de amostras da poluição do ar atmosférico, uma vez que os elementos químicos contidos na composição do MP são prejudiciais à saúde humana (HANDLER *et al.*, 2008; SINGH *et al.*, 2019; TERZI *et al.*, 2010). Nos últimos 10 anos, vários trabalhos foram publicados (MURÁNSZKY *et al.*, 2011; PIAZZALUNGA *et al.*, 2010; YATKIN; GERBOLES, 2017), nos quais foi relatado o uso de técnicas espectroanalíticas, tais como: fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), e de técnicas não espectroanalíticas como cromatografia iônica (IC), análise de ativação neutrônica instrumental (INAA), espectroscopia na região do infravermelho (IV) e emissão de raios X induzida por partículas (PIXE). A seguir apresentamos as técnicas utilizadas nesta pesquisa, que são: WD-XRF (*Wavelength dispersive X-ray fluorescence*), ICP OES (*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*), e a LIBS (*Laser-induced breakdown spectroscopy*).

### 2.6.1 Fluorescência de Raios-X (XRF)

A fluorescência de raios X (XRF) é uma das técnicas mais populares de análise química. Permite a quali-quantificação não destrutiva de vários elementos simultaneamente sem pré-tratamento de amostras. XRF têm uma ampla aplicação em geoquímica, ciência dos materiais, arqueologia, meio ambiente etc. (PANCHUK *et al.*, 2018). A técnica se baseia na interação da radiação dos raios X com os átomos. A ejeção de elétrons e formação de vagas ocorre como resultado desta interação. Estas vagas são então preenchidas com elétrons de orbitais mais altos com emissão de radiação de raios-X característicos de uma única energia para um elemento específico e essa emissão é o sinal analítico registrado. Normalmente, a XRF é derivada de transições de elétrons

internamente. O número de transições permitidas é limitado e isso é o motivo para alta seletividade da técnica. O número de linhas espectrais é comparativamente pequeno e sua sobreposição não é comum (JENKINS, 1999).

Existem duas formas principais de registro de sinal em XRF: energia dispersiva (EDXRF) e comprimento de onda dispersivo (WDXRF). No caso de espectros de EDXRF, é usado um detector semicondutor com resolução de alta energia. No WDXRF é empregado um analisador de cristal que classifica os fótons de acordo com sua energia. O WDXRF fornece maior resolução e menor limite de detecção, isto implica em maior tempo de acumulação de espectro, o que exige equipamentos mais caros e volumosos. O EDXRF é bastante rápido e compacto. Em geral, o EDXRF é aplicado com mais frequência que o WDXRF.

Alguns trabalhos na literatura relatam a utilização da XRF para analisar amostras de MP<sub>10</sub>.

López *et al.*, (2011) utilizaram a fluorescência de raios-X de radiação síncroton, para identificação de elementos químicos que compõem o material particulado MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub> na cidade de Córdoba, Argentina. Eles concluíram que os altos níveis de concentrações de MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub> estavam associados a tráfego terrestre e a combustão de veículos automotivos para partículas finas (MP<sub>2,5</sub>) e material ressuspensão (poeira da construção) para MP<sub>10</sub>.

Samek *et al.*, (2018) utilizaram a fluorescência de raios-X para avaliar a composição química dos materiais particulados MP<sub>1</sub> e MP<sub>2,5</sub> em Cracóvia, Polônia. Eles concluíram que, para ambos os materiais MP<sub>1</sub> e MP<sub>2,5</sub>, os elementos Cu, K, Pb e Zn apresentaram altas concentrações no inverno e as origens foram a combustão, queima de biomassa e tráfego de veículos. E Ca e Fe apresentaram altas concentrações no outono e as origens foram a indústria e o solo.

Talbi *et al.*, (2018) utilizaram a fluorescência de raios-X para identificação de metais tóxicos no MP<sub>1</sub>, MP<sub>2,5</sub> e MP<sub>10</sub> coletados na cidade de Argel, Argélia. Eles concluíram que altas concentrações de Pb, Cr, Cu e Mn no MP<sub>1</sub>, MP<sub>2,5</sub> e MP<sub>10</sub> tem como origem as fontes antropogênicas. E alta concentração de Fe no MP<sub>10</sub> foi devido à processos de fundição, poeira de travagem, erosão e transporte de rocha de silicato.

### **2.6.2 LIBS (*Laser-induced breakdown spectroscopy*)**

É uma técnica analítica de emissão ótica que emprega um pulso de laser focado para criar um micro-plasma na superfície de uma amostra sólida, a fim de obter espectros de emissão dos elementos químicos (NOLL, 2012). Suas vantagens incluem medições rápidas (em poucos segundos), alta sensibilidade para elementos leves (H, Be, Li, C, N, O, Na e Mg) e pouca ou nenhuma preparação de amostra. A LIBS tem sido usada para determinar as composições elementares de solos e plantas (AWASTHI *et al.*, 2017), alimentos (COSTA *et al.*, 2017a), compostos de borracha (ELFAHAM; ALNOZAHY; ASHMAWY, 2018), polímeros de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (COSTA *et al.*, 2017b), entre outros. As limitações desta técnica estão relacionadas as dificuldades em obter amostras homogêneas e padrões de calibração sólidos, baixa repetibilidade e altos limites de detecção (ZHANG; YUEH; SINGH, 2011).

Na literatura não é muito comum encontrar trabalhos que relatem a utilização para analisar o material particulado suspenso no ar atmosférico, mas pode-se destacar o trabalho publicado por Carranza *et al.*, (2001), em que os autores afirmaram ser uma técnica promissora para as questões desafiadoras associadas à coleta e análise de amostra da poluição do ar em tempo real.

### **2.6.3 ICP OES (*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*)**

O ICP OES baseia-se na ionização dos elementos sob uma intensa atmosfera de plasma de argônio (NOVAES *et al.*, 2016). A técnica apresenta várias vantagens, incluindo alta sensibilidade, limites baixos de detecção e análise rápida de vários elementos. As limitações incluem manuseio e preparação de amostras complexas e demoradas, risco de contaminação, análise destrutiva e alto consumo de amostras (WALKNER *et al.*, 2017; ZHANG, N. *et al.*, 2017). Existem inúmeras aplicações para o ICP OES, como a análise de alimentos (MRMOSANIN *et al.*, 2018), materiais geológicos (DE OCA *et al.*, 2018) e amostras de óleo bruto (DOS ANJOS *et al.*, 2018).

Alguns trabalhos podem ser localizados na literatura que relatam a utilização da ICP OES para analisar amostras de MP<sub>10</sub>.

López *et al.*, (2005) avaliaram os elementos químicos no MP<sub>10</sub> coletados na cidade Zaragoza, Espanha. Eles concluíram que, os elementos quantificados Zn, Pb e Cu apresentam altos valores em fontes de origem antropogênicas.

El-Araby *et al.*, (2011) avaliaram a deposição de metais tóxicos do ar atmosférico de aerossóis do norte do Egito. Eles concluíram que, os elementos quantificados Ba, Sb, Ce e Zn são mais significativos quando a fonte de origem é antropogênica.

Gómez *et al.*, (2017) fizeram caracterização química multielementar no MP<sub>2,5</sub> coletado em Bueno Aires (Argentina) e Tóquio (Japão). Eles concluíram que, nas duas cidades estudadas, os fatores de enriquecimento se mostram alto para os elementos Se>Sb>Cd>Zn>Pb>As, indicando que estes elementos foram de origem antropogênica.

Tang e Han (2017) analisaram as características dos principais elementos e metais tóxicos na poeira atmosférica coletada em Pequim, China. Eles concluíram que, as concentrações médias de Ca, Pb, Zn e Cu na poeira atmosférica foram maiores que as da camada superficial do solo.

#### **2.6.4 Tratamento de dados espectroanalíticos**

Estudos científicos envolvendo análises de problemas ambientais sempre necessitam de um grande número de amostras e elementos químicos a serem determinados. Assim, gerar uma grande quantidade de dados e sua interpretação não é fácil quando abordagens univariadas são usadas. Nesse sentido, o uso das ferramentas quimiométricas e métodos matemáticos tornam-se indispensáveis para interpretação de dados analíticos.

#### **2.6.5 Análise de componentes principais (PCA)**

Um dos métodos amplamente utilizados para a interpretação de dados químicos é a análise de componentes principais (PCA). Este possibilita a avaliação de diversas variáveis simultaneamente, reduzindo a dimensionalidade da matriz de dados, extraindo informações relevantes (MASSART *et al.*, 1988). O objetivo principal é simplificar a análise de dados para inúmeras variáveis. Novas variáveis, denominadas componentes principais (PCs), são calculadas a partir de combinações lineares das originais, com base na variação máxima. Dessa forma, o primeiro conjunto de PCs descreve a maior parte da variação no conjunto de dados, enquanto o outro conjunto descreve a próxima variação mais alta, assim por diante. O conjunto de dados é então apresentado graficamente como gráficos de scores (amostras de MP10) e loadings (elementos químicos destas amostras de MP10), que fornecem informações sobre as amostras e as variáveis (elementos químicos), respectivamente (BRO; SMILDE, 2014).

A PCA é baseada na decomposição do autovetor da matriz de covariância das variáveis do processo. Aqui, usaremos as linhas de uma matriz de dados  $X$ , que correspondem às amostras, enquanto as colunas correspondem às variáveis (WISE; GALLAGHER, 1996). Para a matriz de dados  $X$  com  $m$  linhas e  $n$  colunas, a matriz de covariância (COV) de  $X$  é definida como:

$$COV(X) = \frac{X^T X}{m-1} \quad (3)$$

Se as colunas da matriz de dados  $X$  forem “centradas na média”, isto é ajustado para ter uma média igual a zero, subtraindo a média original de cada coluna.

PCA decompõe a matriz de dados  $X$  como a soma do produto externo de vetores scores  $t_i$  (ou seja, contém informações sobre a interação de amostras entre si) e carregando  $p_i$  (isto é, autovetores da matriz de covariância), e mais uma matriz residual ( $E$ ):

$$[X] = [t_1] * [p_1]^{[T]} + [t_2] * [p_2]^{[T]} + \dots + [t_k] * [p_k]^{[T]} + [E] \quad (4)$$

Onde:  $k$  deve ser menor ou igual à menor dimensão de  $X$ , isto é,  $k \leq \min \{m, n\}$ ;  $T$  é o termo transposta de matriz ou vetor.

A covariância (COV) de  $X$ , também pode ser definida como:

$$COV(X)p_i = \lambda_i p_i \quad (5)$$

Onde:  $\lambda_i$  é o autovalor associado ao autovetor  $p_i$ .

Na PCA,  $p_i$  são conhecidos como loadings e contém informações sobre como as variáveis se relacionam umas com as outras. Os  $t_i$  formam um conjunto ortogonal ( $t_i^T t_j = 0$ ), para  $i \neq j$ , enquanto que os  $p_i$  são ortonormais ( $p_i^T p_j = 0$ ), para  $i \neq j$ ,  $p_i^T p_j = 1$ , para  $i=j$ . Observação para  $X$  e qualquer par de  $t_i, p_j$ .

$$Xp_i = t_i \quad (6)$$

O  $\lambda_i$  na equação 5, descreve a quantidade de variância presente no par  $(t_i, p_j)$ . Os pares  $(t_i, p_j)$  estão em ordem decrescente de  $\lambda_i$  e o primeiro par captura a maior quantidade de informação de qualquer par no processo. Também é provado que o par  $(t_i, p_j)$  captura a maior quantidade de variação nos dados que é possível capturar com um fator linear e, em seguida, cada par a seguir captura a maior quantidade possível de variação remanescente nesta etapa.

Também é possível fazer um ajuste estatístico do modelo Q, para i-ésima amostra na matriz de dados X, ou seja,  $X_i$ :

$$Q = X_i(I - P_k P_k^T) X_i^T \quad (7)$$

Onde:  $P_k$  é a matriz dos primeiros k vetores de loadings retidos no modelo PCA e I é a matriz identidade de tamanho apropriado (n por n).

A estatística Q mede a quantidade de variação em cada amostra não capturada pelos k componentes principais retidos no modelo e também indica quão bem cada amostra está em conformidade com o modelo PCA.

A estatística  $T^2$  mede a variação presente no modelo PCA.  $T^2$  é a soma dos scores quadráticos normalizados definidos como:

$$T^2 = X_i \frac{P}{\lambda} P^T X_i^T \quad (8)$$

A matriz  $1/\lambda$  é uma matriz diagonal contendo os autovalores inversos associados aos autovetores k (componentes principais) retidos no modelo.

A PCA é também baseada na decomposição do valor singular (SVD) (MANDEL, 1983) e, é explicada usando a matriz X e pode ser escrita como:

$$X = U D V^T + E \quad (9)$$

Onde: U contém os mesmos vetores de coluna, como t (scores),  $V^T$  é idêntico a  $P^T$  (loadings), mas normalizado para um comprimento e D é uma matriz diagonal. Esses elementos diagonais de D são as raízes quadradas dos autovalores de  $X^T X$ .

Uma vez que o modelo de PC foi desenvolvido para uma matriz de treinamento, ele é ajustado ao modelo, dando scores para os novos objetos ou loadings para as novas variáveis. A fórmula para um novo objeto x é a seguinte:

$$t = xP \quad (10)$$

A PCA é também baseada no algoritmo de mínimos quadrados parciais iterativos não lineares (NIPALS) (WOLD; SJOSTROM, 1998), é explicado usando a matriz  $X$  que é chamada para cada dimensão. O vetor score  $t$  é selecionado a partir da coluna da matriz  $X$  com a maior variância e, em seguida, o vetor loading  $p^T$  é calculado usando a seguinte equação:

$$p^T = \frac{t^T X}{t^T t} \quad (11)$$

Agora  $p$  é normalizado para o comprimento da unidade pela multiplicação de um fator constante  $c$ :

$$c = \frac{1}{\sqrt{p^T p}} \quad (12)$$

Em seguida, o novo vetor score é calculado para o  $i$ -ésimo elemento usando a seguinte equação:

$$t = \frac{X p}{p^T p} \quad (13)$$

Verifique-se se há uma sobreposição entre dados diferentes usando a soma das diferenças quadradas entre todos os elementos em dois vetores scores consecutivos. Se os dados se encontrarem, continua-se com a Eq. 12, caso contrário, encontra-se outros valores de scores com a segunda maior variância. Se a sobreposição não foi alcançada no número máximo de iterações, então não há direção fortemente preferida de máxima variação, para calcular o residual, usamos a seguinte equação:

$$E = X - t p^T \quad (14)$$

Observação importante: a redução de dimensão só pode ser alcançada se as variáveis originais forem correlacionadas. Se as variáveis originais não são correlacionadas, o PCA não se aplica, exceto para ordená-las de acordo com a sua variância.

### 2.6.6 Coeficiente de correlação de Pearson (R)

Correlação é definida como uma relação existente entre fenômenos, coisas, variáveis matemáticas ou estatísticas, que tendem a variar, se associarem ou ocorrer juntas de uma maneira não esperada apenas pelo acaso (AKOGLU, 2018).

O coeficiente de correlação de Pearson (R) é um índice adimensional, que é invariante para transformações lineares de qualquer variável (RODGERS; NICEWANDER, 1988). O Karl Pearson em 1895 desenvolveu a seguinte expressão matemática para o cálculo de R entre duas variáveis:

$$R = \frac{\sum(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{[\sum(X_i - \bar{X})^2 \sum(Y_i - \bar{Y})^2]}} \quad (15)$$

Onde:  $X_i$  e  $Y_i$  são os valores de um conjunto de medidas em indivíduos  $i= 1, \dots, N$  (total de amostras);  $\bar{Y}$  e  $\bar{X}$  são as médias do conjunto de variáveis.

O coeficiente de correlação de Pearson (R) varia entre -1 e +1. Zero significa que não há correlação, 1 significa uma correlação completa ou perfeita. O sinal do R mostra a direção da correlação. Um R negativo significa que as variáveis são inversamente relacionadas. A força da correlação aumenta de 0 para +1 e de 0 para -1.

#### 2.6.6.1 Factor de enriquecimento (FE)

O fator de enriquecimento é um indicador adimensional, calculado a partir da concentração de um dado elemento encontrado no material particulado. Relacionando-o à concentração padrão já estabelecida para o elemento em questão na natureza, é possível mostrar se a concentração do elemento em particular está enriquecida comparada à concentração que seria esperada se o elemento fosse originado a partir de fontes naturais (JUNIOR, 2014). O FE é calculado pela seguinte expressão:

$$FE = \frac{\left(\frac{X}{Al}\right)_{MP_{10}}}{\left(\frac{X}{Al}\right)_{\text{crosta terrestre}}} \quad (16)$$

Onde:  $X_{MP_{10}}$  é a concentração do elemento na amostra de  $MP_{10}$ ;  $X_{\text{crosta terrestre}}$  é a concentração do elemento na crosta terrestre.



Neste estudo, foi considerado o alumínio (Al), como elemento de referência para o cálculo, porque é um elemento muito abundante na crosta terrestre e não é significativamente afetado pela poluição do ar. As concentrações da crosta terrestre foram obtidas das referências de Taylor e McLennan (1985) e Mason (1966), observados na **Tabela 2**.

**Tabela 2-Valores de referência dos elementos mais relevante neste estudo, baseado em Taylor, McLennan e Mason**

| <b>Elementos químicos</b> | <b>Concentração na crosta terrestre (mg kg<sup>-1</sup>)</b> |
|---------------------------|--|
| <b>Al</b>                 | 80400  |
| <b>Ba</b>                 | 550  |
| <b>Ca</b>                 | 30000  |
| <b>Fe</b>                 | 35000  |
| <b>K</b>                  | 28000  |
| <b>Na</b>                 | 28900  |
| <b>S</b>                  | 260  |
| <b>Zn</b>                 | 71   |

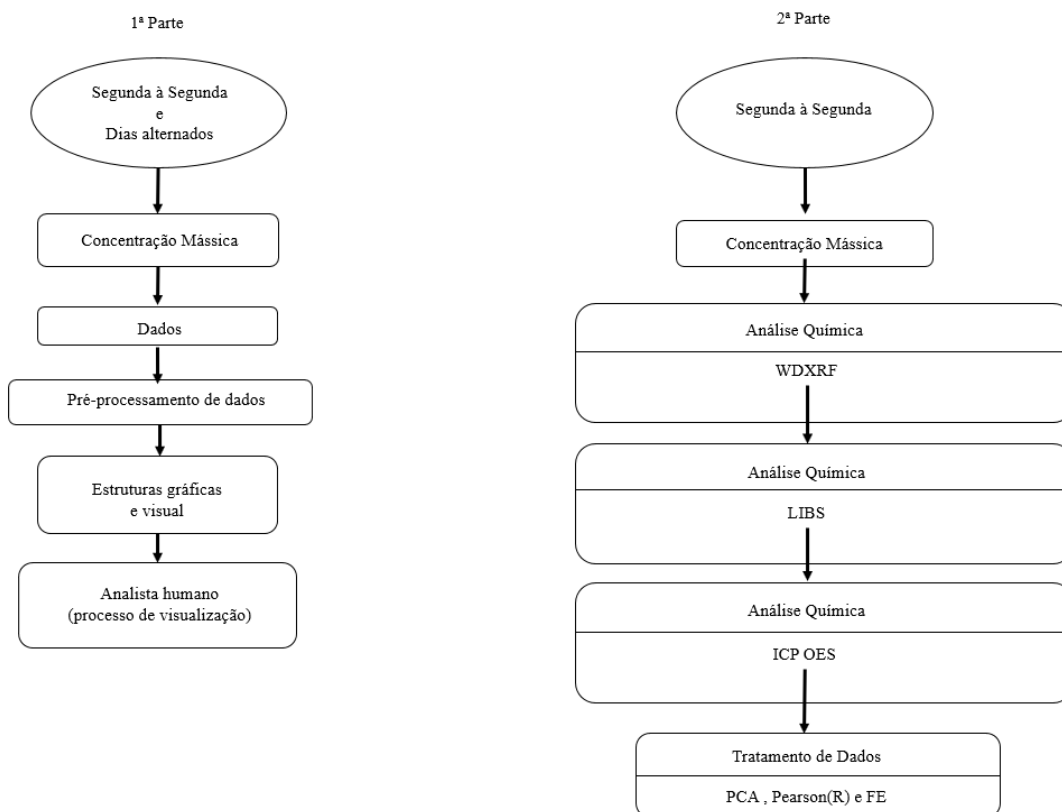
Fonte: Elaborado pelo autor (2019) e adaptado de (MASON; TAYLOR (1985) e MCLENNAN (1966)).

## CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os procedimentos, materiais e métodos utilizados no presente trabalho de monitoramento, análise de série temporal multidimensional e análise de elementos químicos do material particulado inalável (MP<sub>10</sub>) na cidade de São Carlos, interior do Estado de São Paulo, Brasil. Serão descritos, o equipamento de caracterização física (um amostrador de grandes volumes, dotado de cabeçotes para a separação inercial em um estágio, com diâmetro de corte de 10 $\mu$ m), procedimentos para a visualização de dados em séries temporais multidimensionais e as técnicas analíticas WDXRF, LIBS e ICP OES na identificação e quantificação dos elementos químicos presentes no MP<sub>10</sub>.

O diagrama de blocos da **Figura 3**, demonstra de forma esquemática os procedimentos gerais empregados no presente estudo, os quais serão mais detalhados nas seções posteriores.

**Figura 3-Diagrama de blocos de procedimentos gerais do estudo**



Fonte: Elaborado pelo Autor (2019).

### 3.1 ÁREA DE ESTUDO

Nesta seção serão descritos o Estado de São Paulo, a Cidade de São Carlos, a Sazonalidade e climatologia e a Área de coleta.

#### 3.1.1 O estado de São Paulo

Localizado na Região Sudeste do Brasil, o Estado de São Paulo possui 248.220 km<sup>2</sup> de área territorial, que correspondem a 2,91% do território nacional. O Estado de São Paulo é a unidade da Federação de maior ocupação territorial, maior contingente populacional, em torno de 46 milhões de habitantes, maior polo de desenvolvimento econômico (industrial e de serviço), maior frota automotiva e, como consequência, apresenta grande alteração na qualidade do ar (CETESB, 2019; IBGE, 2019).

O Estado possui muitos municípios do interior com forte desenvolvimento industrial e atividades agrícolas, o que implica em maiores fontes de emissão de poluentes atmosféricos, como por exemplo, veículos automotivos e queimadas da palha de cana-de-açúcar (BRUNO, 2005; POZZA, 2009).

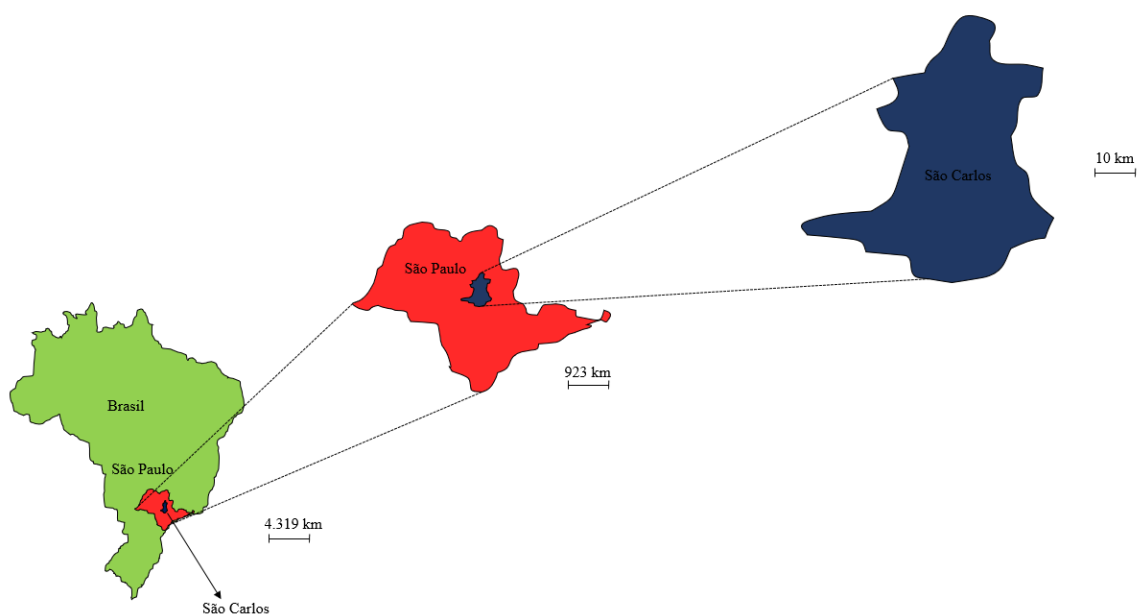
#### 3.1.2 A cidade de São Carlos

Fundada em 1857, durante o período de expansão da cultura do café, a cidade de São Carlos possui 1.137 km<sup>2</sup> de área territorial, que correspondem a 0,46% do território do Estado de São Paulo (IBGE, 2019).

Localizada (**Figura 4**) próxima do centro geográfico do Estado de São Paulo (22°S; 48°W), a cidade de São Carlos é uma cidade de tamanho médio, se destaca entre as cidades médias Brasileiras pelo vigor acadêmico, tecnológico e industrial. A cidade é um dos municípios que abriga um “citygate” do gasoduto Brasil-Bolívia. Os setores de agroindústria são bem desenvolvidos, tanto na pecuária, na sucro-alcooleira e no cultivo de cana-de-açúcar. Devido a todos esses fatores, São Carlos possui um perfil similar ao de muitas cidades do interior do Estado de São Paulo, podendo ser considerada para estudos, possibilitando-se assim a caracterização desta região central do Estado de São Paulo como uma área onde as atividades industrial e rural têm intensidade equivalente à urbana, justificando-se a importância do monitoramento da qualidade do ar atmosférico e a escolha de São Carlos como epicentro das pesquisas (MARQUES, 2000). Segundo dados do IBGE, São Carlos possui 249.415 habitantes (IBGE, 2019).

A cidade de São Carlos possui intensa atividade industrial nas áreas mecânica, têxtil e cerâmica e com expansão crescente da agroindústria, como a produção de álcool, papel, algodão e alimentos, tornando-a representativa da região do sudeste do país, que inclui algumas cidades como Ribeirão Preto, Piracicaba, São José do Rio Preto etc., onde a atividade industrial rural é equivalente à urbana (BRUNO, 2005).

**Figura 4-Localização da Cidade de São Carlos no Estado de São Paulo, Brasil**



Fonte: Elaborado pelo Autor (2019) e Adaptado do Google.

### 3.1.3 Sazonalidade e climatologia

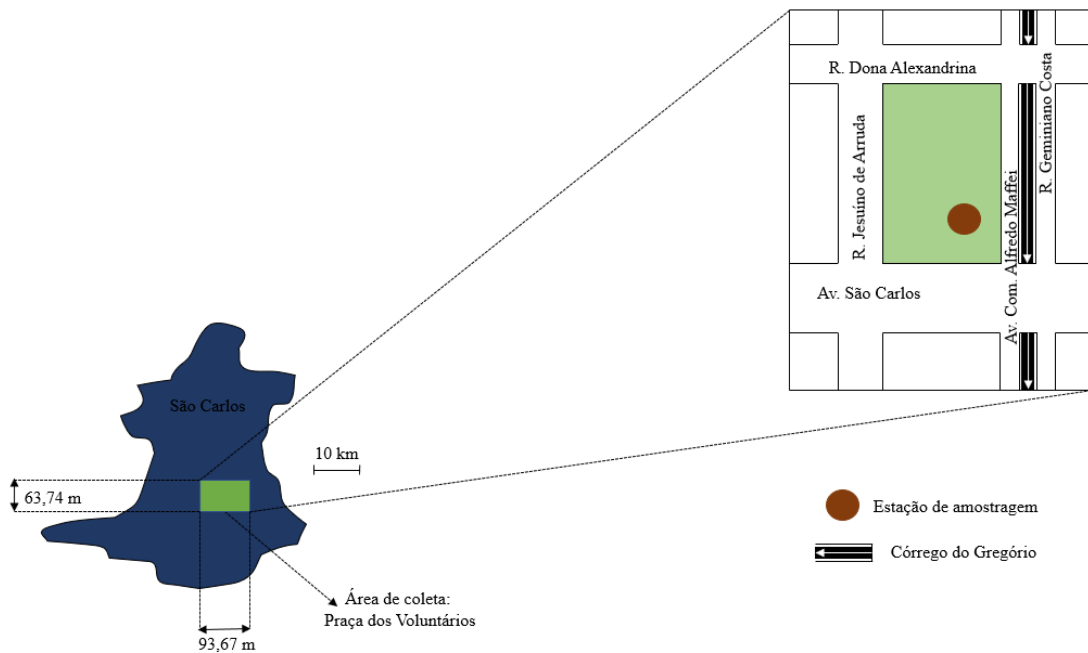
O clima de São Carlos (<http://www.saocarlos.sp.gov.br/>) é temperado de altitude, apresenta verão chuvoso e inverno seco, com precipitação média de 1.512 mm/ano e umidade relativa de ar média de 76% no verão e 54% no inverno. A cidade apresenta como dados de altitude: máxima; média; mínima, que são 1000; 856; 520 m.

A sazonalidade da cidade de São Carlos é baseada em quatro estações: Outono (março a junho), Inverno (junho a outubro), Primavera (outubro a dezembro) e Verão (dezembro a março), estes critérios foram utilizados neste trabalho. Essa divisão foi realizada com o objetivo de acompanhar a sazonalidade das estações no ano.

### 3.1.4 Área de Coleta

A região onde se localiza a estação de monitoramento é a Praça dos Voluntários (**Figura 5**). Este local é histórico porque vários trabalhos (ALEXANDRINA, 2015; BRUNO, 2005; CELLI, 1999; LUI, 2016; MARQUES, 2000; POZZA, 2009) foram realizados neste ponto e de acordo os pesquisadores(as), este local é bastante utilizado pelos munícipes, porque congrega o mercado central, praça a céu aberto (venda ambulante) e lojas, e também está rodeada da Avenida São Carlos e a rua Dona Alexandrina, que são os principais acessos ao centro comercial. E, segundo os pesquisadores(as), por ser um local com intensa atividade, foi considerado ideal para o estudo do material particulado MP<sub>10</sub> que é prejudicial à saúde humana, tratando-se de centros urbanos.

**Figura 5-Localização da Estação de amostragem na Cidade de São Carlos**



Fonte: Elaborado pelo Autor (2019) e Adaptado do Google.

## 3.2 AMOSTRAGEM

A determinação do material particulado ( $MP_{10}$ ) em suspensão no ar atmosférico pode ser considerada como um processo de duas fases. Primeiramente, o ar ambiente carregado de partículas é amostrado por intermédio de amostradores específicos que possuem um apropriado orifício de entrada por onde o fluxo de ar passa, depositando o  $MP_{10}$  sobre um filtro, filtros estes que podem ser de fibra de vidro, fibra de quartzo etc.; em seguida, é realizada a análise do material particulado ( $MP_{10}$ ) coletado. O conceito de método de amostragem é genérico, levando em consideração apenas a configuração do orifício de entrada do equipamento e o fluxo de ar amostrado. Vários métodos de amostragem podem ser empregados para avaliar a concentração de partículas em suspensão do ar atmosférico. Dependendo dos objetivos a serem definidos para a amostragem, podem ser utilizados desde métodos mais simples, como por exemplo, medidas de massa total em suspensão e fumaça preta, até métodos mais sofisticados, como por exemplo a coleta de partículas por frações de tamanho para subsequente caracterização física e química (DE ALMEIDA, 1999).

### 3.2.1 Amostrador de Grandes Volumes (AGV) $MP_{10}$

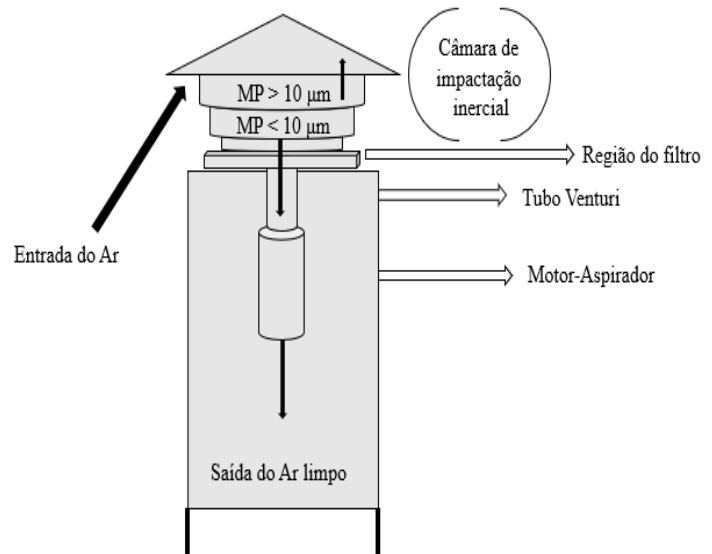
A coleta de  $MP_{10}$  em suspensão no ar atmosférico foi realizada utilizando-se um Amostrador de Grandes Volumes (AGV) modelo HV1200/MFC da marca GRASEBY-GMW, adaptado da ENERGÉTICA (atendendo à Resolução nº 3 do CONAMA e à NBR 13412), ilustrado esquematicamente na **Figura 6**(a e b), que consiste numa bomba de sucção à vazão constante, a qual é controlada por um medidor de vazão do tipo Venturi, um cabeçote com separador inercial de um estágio e um filtro. O ar entra pelo cabeçote (**Figura 7** (a e b)) perfazendo 360° de forma que a amostragem seja feita independentemente da direção do vento e a geometria de entrada da cabeça de separação favorece apenas a coleta de partículas com diâmetro aerodinâmico igual ou inferior a 10 $\mu$ m. O ar é então acelerado por nove bocais e projetado para a câmara de impactação inercial e onde o material  $MP \leq 10\mu$ m fica retido numa placa untada com graxa de silicone.

**Figura 6-(a) AGV-MP<sub>10</sub> e (b) Processo de amostragem**

(a)- AGV-MP<sub>10</sub> completo.



(b)- Esquema do processo de amostragem.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2019) e Adaptado da Energética.

**Figura 7-(a) Cabeça de separação do AGV-MP<sub>10</sub> com detalhe dos nove bocais e (b) Detalhe do filtro com MP<sub>10</sub> após 24 horas de amostragem no equipamento**

(a)- Cabeça de separação do tamanho das partículas.



(b)- Detalhe do filtro com MP<sub>10</sub> após 24 horas de amostragem.



Fonte: Acervo Pessoal (2019) e Adaptado da Energética.

### 3.2.2 Campanha realizada

As amostragens foram realizadas em duas fases. A primeira fase, as coletas foram de Segunda a Segunda-Feira do período de abril/2014 a abril/2015 (ALEXANDRINA, 2015), com objetivo de avaliar o material particulado MP<sub>10</sub> diariamente. A segunda fase, as coletas ocorreram em dias alternados do período de maio/2015 a novembro/2017, de acordo com a ABN-NBR 9547, baseada nas 40CFR, part.50, apêndix B, US-EPA.

As amostragens de MP<sub>10</sub> foram realizadas utilizando o filtro de fibra de vidro de dimensões 20x25 cm que possui eficiência de 99% para partículas maiores que 0,3 µm de tamanho. Antes dos filtros serem levados ao local da amostragem, eles eram colocados em um dessecador de madeira coberta de acrílico de dimensões 28,5x37,5 cm construído pelo grupo de Controle Ambiental I do Departamento de Engenharia Química da UFSCar por um período de 24 horas para serem secos. Neste dessecador colocava-se uma bandeja de vidro de dimensões 21x21 cm, a qual continha sílica gel azul, o objetivo dessa sílica gel azul é de reter o máximo de umidade retirada do filtro. Os filtros foram pesados antes e após a coleta para determinar o ganho líquido em peso (massa), esta pesagem foi feita em balança analítica de Modelo AY220 e erro de 0,001g. No local de amostragem, o AGV-MP<sub>10</sub> succiona certa quantidade de ar ambiente através de um filtro de fibra de vidro, adquirido na empresa Energética, instalado dentro da camisola de abrigo, durante um período de amostragem de 24 horas (nominais). A vazão imprimida pelo aparelho era entorno de 1,13m<sup>3</sup>/min, e a geometria de entrada da cabeça de separação favorecia apenas a coleta de partículas com diâmetro aerodinâmico ≤ 10µm. A duração de amostragem era controlada por um programador de tempo (timer com exatidão de ± 15 minutos em 24 horas). O volume amostrado era corrigido para as condições padrão (25°C, 760 mm Hg), determinado a partir da vazão medida e o tempo de amostragem. Com os valores de massa, volume amostrado, calculava-se a concentração de MP<sub>10</sub> resolvendo as equações 17, 18, 19, 20 e 21.

$$C_{MP10} = 10^6 \times \frac{M}{V} \quad (17)$$

$$M = M_C - M_S \quad (18)$$



$$V = V_p \times t \quad (19)$$

$$V_p = V_R \times \frac{P_B}{760 \text{ mmHg}} \times \frac{298 \text{ K}}{T_A} \quad (20)$$

$$V_R = \frac{1}{a_2} \times \left( \frac{P_o}{P_B} - b_2 \right) \times (\sqrt{T_A}) \quad (21)$$

Onde:

- $C_{MP10}$ : Concentração de  $MP_{10}$ ,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;
- $10^6$ : fator de correção,  $\mu\text{g}/\text{g}$ ;
- $M$ : Massa líquida;
- $V$ : Volume amostrado;
- $M_C$ : Massa do filtro com  $MP_{10}$ ;
- $M_S$ : Massa do filtro sem  $MP_{10}$ ;
- $V_p$ : Vazão padrão amostrado, para o período de amostragem,  $\text{m}^3/\text{min.}$ ;
- $t$ : tempo de amostragem, min;
- $V_R$ : Vazão real média, para o período de amostragem,  $\text{m}^3/\text{min.}$ ;
- $P_B$ : Pressão barométrica ambiente média durante o período de amostragem, mmHg;
- $T_A$ : Temperatura ambiente média durante o período de amostragem, K;
- $P_o$ : Pressão de estagnação, mmHg;
- $a_2$  e  $b_2$  são, respectivamente, os parâmetros inclinação e intercepto da reta de ensaio.

A **Figura 8** mostra uma fotografia do AGV-MP<sub>10</sub> utilizado na amostragem do material particulado de diâmetro aerodinâmico  $\leq 10\mu\text{m}$  no local de coleta, Praça dos Voluntários.

**Figura 8-Equipamento (AGV-MP<sub>10</sub>) na Praça dos Voluntários**



Fonte: Acervo Pessoal (2019).

### **3.3 PROCEDIMENTO PARA A VISUALIZAÇÃO DE INFORMAÇÕES EM SERIES TEMPORAIS MULTIDIMENSIONAIS APLICADA AO MP<sub>10</sub> AMOSTRADO EM SÃO CARLOS**

Nesta seção serão descritas as etapas de processamento de dados e a ferramenta de visualização desenvolvida. As amostras para esta seção são de três fases. Primeiro, de abril/2014 a abril/2015; segundo, de maio/2015 a novembro/2017; terceira, de setembro/1997 a fevereiro/2006.

As amostras da primeira fase foram coletadas diariamente (de segunda a segunda), com objetivo de acompanhar o comportamento do MP<sub>10</sub> a cada dia. As da segunda fase foram coletadas em dias alternados (um dia sim e um dia não), com objetivo de observar o comportamento de MP<sub>10</sub> com intervalo de um dia não coletado. Nas amostras da terceira fase, os dados foram coletados pelos colegas Eduardo Carlos Celli, Kleber Augusto Marques, Ricardo Luiz Bruno e Simone Andréa Pozza, do Grupo de Controle Ambiental do Departamento de Engenharia Química, no período de 9 anos (1997-2006), em que as coletas foram realizadas em média duas vezes por semana.

A separação desses dados em três bases distintas, originadas de duas campanhas de coleta recentes e uma campanha com registros de dados de MP<sub>10</sub> históricos (1997-2006), foi motivada por diversas questões, dentre elas, a grande mudança nas legislações ambientais ao longo dos últimos anos, sendo atualmente mais rígidas e também da Lei nº 11.241/2002), específica para a queimada da palha de cana. Assim, o objetivo com a implementação da ferramenta de visualização de séries temporais multidimensionais via Web foi de explorar visualmente os reflexos que tais mudanças tiveram sobre o comportamento das concentrações do MP<sub>10</sub>. A **Tabela 3** sumariza as principais características dos conjuntos de séries temporais dos dados de MP<sub>10</sub> das campanhas de 1997-2006, 2014-2015 e 2015-2017.

**Tabela 3- Características básicas dos conjuntos de dados de MP<sub>10</sub>**

| <b>Período de amostragem</b>          | <b>Critérios de coletas</b> | <b>Nº de coletas</b> |
|---------------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| <b>Setembro/1997 a fevereiro/2006</b> | Duas vezes/semana           | 683                  |
| <b>Abril/2014 a abril/2015</b>        | Diariamente                 | 309                  |
| <b>Maió/2015 a novembro/2017</b>      | Dias alternados             | 276                  |

Fonte: Dados da Pesquisa.

Primeiramente, os dados foram organizados em planilhas eletrônicas, cada coluna da planilha continha as informações de cada variável ambiental em análise. Por sua vez, cada uma das linhas da planilha continha os dados completos de um registro, ou seja, os dados aferidos em um dia de amostragem. Essas planilhas foram posteriormente convertidas em tabelas no formato TSV, que é um formato de arquivo de texto plano, em que os campos (variáveis) são delimitados por tabulação.

Durante os ciclos de coleta ocorreram algumas falhas, para qualquer um dos dois conjuntos de dados do monitoramento ambiental. Essas falhas estão relacionadas com problemas no equipamento de amostragens, como, o desgaste da escova de grafite (20 dias de vida útil) que lubrifica o motor-aspirador, o tempo de vida útil do próprio motor-aspirador que é de 100 dias de coletas, além de quedas de energia. Ocorrido um desses problemas, a amostragem foi considerada corrompida e descartada, assim como os dados meteorológicos, dados estes que foram adquiridos no site do Instituto Brasileiro de Meteorologia (<http://www.inmet.gov.br/portal/>). Essa decisão de descarte de dados não causou prejuízos aos resultados, visto que as falhas do equipamento foram ocorrências pontuais que representaram menos de 0,5% do total amostrado. Por isso, essas instâncias corrompidas podem ser consideradas numericamente insignificantes.

Para dar suporte à exploração dos dados amostrados, foi construída uma interface gráfica baseada em web, que está disponível online em <<https://evortigosa.github.io/pollution/>>, com livre acesso. A interface foi desenvolvida utilizando principalmente a linguagem de programação *JavaScript*, com *D<sup>3</sup>.js*. A biblioteca *D<sup>3</sup>* simplifica a manipulação de tabelas ao permitir um grande controle sobre a construção de elementos gráficos interativos e de alta qualidade em SVG, o que faz da *D<sup>3</sup>* uma escolha superior quando comparada a alternativas como o HTML5 Canvas, por exemplo. A vantagem de se utilizar *JavaScript* e *D<sup>3</sup>* está no fato de serem portáteis por praticamente todos os navegadores Web modernos. Isto é, não é necessário instalar o “*software D<sup>3</sup>*” para que usuários, em qualquer parte do mundo, operando os mais variados tipos de dispositivos, tenham acesso ao sistema e consigam fazer pesquisas nos dados disponibilizados. Basta ter conexão com a Internet (ORTIGOSSA, 2018).

### 3.4 TÉCNICAS ESPECTROANALÍTICAS APLICADAS PARA O MP<sub>10</sub>

Nesta seção serão descritas as etapas de preparo de amostras e condições técnicas utilizadas para cada técnica e as ferramentas matemáticas e computacionais no tratamento dos dados. As amostras para esta seção são do período de abril/2014 a abril/2015.

#### 3.4.1 WDXRF

A técnica analítica WDXRF foi utilizada para avaliação qualitativa da composição química da amostra de MP<sub>10</sub>. Por tratar-se de uma técnica não destrutiva. Neste presente trabalho o preparo de amostras e as análises para o WDXRF foram realizados no laboratório do grupo de Análise Instrumental Aplicada do Departamento de Química da UFSCar. As amostras com MP<sub>10</sub> foram cortadas em quatro fragmentos de diâmetros de 38 mm e acondicionados em placas de Petri descartáveis.

O Perform-X ARL (Thermo Fisher, Madison, WI, EUA) foi o equipamento utilizado para análise qualitativa e direta nas amostras por WDXRF. As amostras foram irradiadas com emissões de raios-X primárias de um tubo de ródio (Rh) (4200 W). Os raios X emitidos devido às transições eletrônicas dos elementos passaram por colimadores e entraram na seção óptica do equipamento, onde foram refletidos por cristais específicos. Os detectores registraram as contagens por segundo das linhas de emissão de raios X dos elementos, usando diferentes cristais de difração. Cada cristal refletiu diferentes regiões de comprimento de onda, variando de 0,124 Å (0,0124 nm) (LiF220) a 162.662 Å (16,2662 nm) (AX16c). O equipamento foi equipado com 5 cristais para dispersão de comprimento

de onda, 4 colimadores (0,15; 0,40; 1,00; e 2,60 mm), 2 detectores, um contador proporcional de vazão (FPC) e um contador de cintilação (SC). Para todos os elementos avaliados neste estudo, apenas a transição eletrônica  $K\alpha$  foi monitorada. Nesta técnica foram identificados os seguintes elementos: Al, Ca, Ce, Cl, Fe, K, Mg, P, S, Si, Ti, V e Zn.

### 3.4.2 LIBS

Após a análise com WDXRF, os mesmos filtros foram encaminhados para a análise no LIBS, que é uma técnica pouco destrutiva, onde foram submetidos a uma varredura para a identificação de elementos químicos que compõem a matriz  $MP_{10}$ . Este processo

foi realizado também no laboratório do grupo de Análise Instrumental Aplicada do Departamento de Química da UFSCar.

O J200 (Applied Spectra, Fremont, CA, USA) foi o equipamento utilizado para a análise qualitativa e direta nas amostras por LIBS. O instrumento consiste de um laser Nd:YAG com emissão em um comprimento de onda de 1064 nm e um espectrômetro CCD de 6 canais cobrindo uma faixa de 186 a 1042 nm. A resolução espectral foi  $<0,1$  nm para a região ultravioleta (UV) a visível (VIS) e  $<0,12$  nm para o VIS a região do infravermelho próximo (NIR). O software *Axiom 2.5* do mesmo fabricante foi usado para controlar os parâmetros operacionais do instrumento, incluindo a energia de pulso do laser (0 a 100 mJ), o tempo de atraso (0 a 2  $\mu$ s) e o tamanho do ponto (50 a 250  $\mu$ m). O software *Axiom 2.5* também foi usado para controlar o movimento da amostra fornecido por um estágio XYZ automatizado e um sistema de imagem de câmeras coloridas CMOS (1280x1024). A largura do portal foi de 1,05 ms, que foi o tempo necessário para o espectrômetro registrar os sinais de emissão. O tempo total de aquisição do sinal para cada amostra foi de 2 min, os espectros foram gravados usando sete varreduras horizontais e seis verticais e um total de 600 espectros foram adquiridos para cada amostra. Nesta técnica foram identificados os seguintes elementos: Ba, Ca, Fe, K, Mg, Na, Si e Ti.

### 3.4.3 ICP OES

Após a análise com WDXRF e LIBS, e diante dos resultados das técnicas anteriores foram escolhidos os seguintes elementos químicos Al, Ba, Ca, Fe, K, Na, S e Zn para serem quantificados na técnica ICP OES, por apresentarem maiores sinais espectrais, o que se presumiram terem maiores concentrações dos mesmos nas amostras de filtros com MP<sub>10</sub> estudadas. Foram separados 61 filtros com MP<sub>10</sub>, onde os critérios para a escolha das amostras MP<sub>10</sub> foram, a alta concentração de MP<sub>10</sub>, que significa baixa precipitação, a baixa concentração de MP<sub>10</sub> significa alta precipitação e a temperatura (alta e baixa). Em cada filtro foram retirados três partes de papel filtro com MP<sub>10</sub> com as dimensões 25,4x203,2 mm, esta preparação foi baseada no método de referencia IO-3.1 (EPA / 625 / R-96 / 010a), onde se aplicaram a extração ácida para extrair o material particulado MP<sub>10</sub> que fica retido no filtro com MP<sub>10</sub> (US-EPA, 2017). A extração foi realizada com porções de 300 mg dos filtros de fibra de vidro (contendo MP<sub>10</sub>), os quais foram pesados com precisão em tubos de PFA, seguido da adição de 10 mL de mistura ácida contendo 6% (v v<sup>-1</sup>) de HNO<sub>3</sub> e 16% (v v<sup>-1</sup>) HCl. Os tubos foram fechados e mantidos a 90 ° C por 30 min em um bloco digestor. Após o resfriamento, 10 mL de água ultrapura foram adicionados e as soluções foram filtradas em tubos de polipropileno de 50 mL para posterior análise. Este processo foi realizado também no laboratório do grupo de Análise Instrumental Aplicada do Departamento de Química da UFSCar.

O iCAP 6000 (Thermo Scientific, Waltham, MA, EUA) foi o equipamento utilizado para a quantificação dos elementos. O instrumento consistiu na aplicação de uma potência de 1,15 kW; tempo de integração para a linha de baixa emissão de 15 segundos; tempo de integração para a linha de alta emissão de 5 segundos; vazão de introdução da amostra de 2,1 mL/min.; tempo de estabilização da bomba de 5 segundos; taxa de fluxo de gás auxiliar de argônio de 0,5 L/min.; taxa de fluxo de gás de plasma de argônio de 12 L/min.; taxa de fluxo de gás nebulizador de argônio de 0,7 L/min.; número de réplicas foi de 3. As leituras foram feitas em três modos de visão, a visão axial e radial, a axial e a radial, como podem ser observados na **Tabela 4**, os elementos e comprimentos de ondas.

**Tabela 4-As condições de leituras das amostras nas visões axial e radial**

| <b>Al (nm)</b> |        | <b>Ba (nm)</b> |         | <b>Ca (nm)</b> |         | <b>Fe (nm)</b> |        |
|----------------|--------|----------------|---------|----------------|---------|----------------|--------|
| axial          | radial | axial          | radial  | axial          | radial  | axial          | radial |
| 394,401        |        | 233,527        |         | 184,006        |         | 240,488        |        |
| 396,152        |        |                | 455,403 | 396,847        | 393,366 | 259,940        |        |
| <b>K (nm)</b>  |        | <b>Na (nm)</b> |         | <b>S (nm)</b>  |         | <b>Zn (nm)</b> |        |
| axial          | radial | axial          | radial  | axial          | radial  | radial         |        |
| 766,490        |        | 589,592        |         | 182,034        | 180,731 | 202,548        |        |
| 769,896        |        |                |         |                |         | 206,200        |        |

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2019.

### 3.4.4 Análise exploratória dos dados

Para as técnicas analíticas WDXRF, LIBS e ICP OES foram aplicadas a PCA para fins de normalização/padronização, inspeção de dados e tratamento. Os seguintes programas computacionais: MATLAB R2017b, Pirouette 4.5, OriginPro2016, LIBS ++ e Aurora (*Applied Spectra*) auxiliaram na análise exploratória dos dados. Os dados do WDXRF e do ICP OES foram autoescalados (média igual a zero e variação unitária), enquanto que os dados da LIBS foram centrados na média (média igual a zero).

Os dados adquiridos pelo ICP OES também foram submetidos a outra análise exploratória, o coeficiente de correlação de Pearson (R) e também, foi aplicada o conceito de Fator de enriquecimento (FE), para traçar o perfil da possível origem dos elementos químicos.

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões em formato de dois artigos já aceitos pelas revistas científicas internacionais.

O primeiro artigo, intitulado “*Analysis and visualization of multidimensional time series: Particulate matter (PM10) from São Carlos-SP (Brazil)*”, publicado no periódico *Atmospheric Pollution Research* (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apr.2019.03.001>), teve como propósito a implementação de uma ferramenta de visualização de séries temporais multidimensionais, que pode ser acessada pelo link (<https://evortigosa.github.io/pollution/>). Tal ferramenta permite explorar visualmente o comportamento sazonal do MP10 coletado no centro da cidade de São Carlos-SP. Os dados utilizados foram de três conjuntos: o primeiro, de abril/2014 a abril/2015; o segundo, de maio/2015 a novembro/2017; e o terceiro, de setembro/1997 a fevereiro/2006. Comparando-se os dados da série histórica (1997-2006) e os dados recentes (2014-2015 e 2015-2017) e em outra comparação apenas entre os dados recentes (2014-2015 e 2015-2017), a utilização da ferramenta possibilitou observar a redução da concentração de MP10 no ar atmosférico da cidade. Supõe-se que essa redução de poluentes MP10 esteja relacionada ao rigor da lei ambiental vigente no estado, que se tornou menos flexível ao longo dos anos. A seguir, encontra-se o artigo supracitado, com todas as informações sobre a ferramenta e respectivos resultados.



HOSTED BY



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

## Atmospheric Pollution Research

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apr](http://www.elsevier.com/locate/apr)Analysis and visualization of multidimensional time series: Particulate matter (PM<sub>10</sub>) from São Carlos-SP (Brazil)Eduardo Carlos Alexandrina<sup>a</sup>, Evandro S. Ortigossa<sup>b</sup>, Elaine Schornobay Lui<sup>c</sup>, José Antônio Silveira Gonçalves<sup>a</sup>, Nivaldo Aparecido Corrêa<sup>d</sup>, Luis Gustavo Nonato<sup>b</sup>, Mônica Lopes Aguiar<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Department of Chemical Engineering, Federal University of São Carlos, Brazil<sup>b</sup> Institute of Mathematical and Computer Sciences, University of São Paulo, Brazil<sup>c</sup> Department of Environmental Engineering, Technological Federal University of Paraná, Brazil<sup>d</sup> Department of Hydraulic Engineering and Sanitation, University of São Paulo, Brazil

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Air pollution  
Particulate matter (PM<sub>10</sub>)  
Information visualization  
Time series  
Air quality

## ABSTRACT

Data visualization techniques have been successfully used in a time series context for many years. In this work, a web-based data visualization system was developed to support the evolutionary analysis of atmospheric particulate matter (PM<sub>10</sub>) behavior, collected in the central region of São Carlos, São Paulo State, Brazil. The samples were acquired following two patterns: daily in the first stage and on alternate days in the second stage. Each measurement covered a period of 23 h and 30 min, using a large volume sampler (high-volume). To interrogate the acquired data, an interactive visualization tool was developed in JavaScript and D3 library. The tool is portable and can be used in all modern web browsers, not requiring any software installation. The values obtained from São Carlos' PM<sub>10</sub> monitoring campaign from 2014 to 2017 clearly showed a decrease of PM<sub>10</sub> in the city atmosphere, in comparison with past data from the 1997 to 2005 campaign. This decreasing trend in PM<sub>10</sub> concentrations could be due to an increase in the severity of law n° 997 of 05/31/1976 and decree 54.487 of 06/26/2009, which charges the anthropogenic agents with air pollution control.

## 1. Introduction

PM<sub>10</sub> is inhalable particulate matter with an aerodynamic diameter less than or equal to 10 μm. Depending on the size distribution in the 0–10 μm range, the particulates may be retained in the upper respiratory tract or may penetrate deeper into the pulmonary alveoli, causing disease in the cardiovascular system (WHO, 2005; Brook, 2008; Bootdee et al., 2016; Du et al., 2016; Marzouni et al., 2016; Mohammed et al., 2017).

Atmospheric pollution in urban centers comes from natural and anthropogenic sources (Azhari et al., 2018; Shen et al., 2018). Thus, the acquisition and analysis of environmental data are of central importance to the identification of the precursors to pollution, in local and global terms. Understanding the origin and seasonal movement of pollutants is essential for public management agencies to make appropriate decisions aimed at reducing the impact of air pollution on human health. However, there is a large gap between the devices' ability to obtain and store data and the ability of the available tools to

organize and display the data. A process is required to search for characteristics that may guide future research, by identifying patterns and features within the data (McLachlan et al., 2008).

Traditionally, datasets are organized into digital spreadsheets. These spreadsheets support a wide range of operations, and spreadsheet inspection is a method widely used for data analysis, providing detailed descriptions of the content. However, spreadsheet inspection is not an efficient methodology to convey trends and correlation evolution between data points (Chang et al., 2007). Although some spreadsheet-based tools are able to create charts to visually support data inspection, often the tools only generate static charts, without allowing the user to drill-down into the information. Furthermore, not every user has the skills to properly operate spreadsheet software and quickly present the resulting analysis to potential stakeholders.

Datasets in which values are collected over the time are called time series. Time series are found in almost all application domains, such as finance, business, health, meteorology, astronomy, computer networks, project planning and management (Aigner et al., 2008). A time series

Peer review under responsibility of Turkish National Committee for Air Pollution Research and Control.

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [mlaguiar@ufscar.br](mailto:mlaguiar@ufscar.br), [arquivomonica@outlook.com](mailto:arquivomonica@outlook.com) (M.L. Aguiar).

<https://doi.org/10.1016/j.apr.2019.03.001>

Received 31 August 2018; Received in revised form 25 February 2019; Accepted 4 March 2019

1309-1042/ © 2019 Turkish National Committee for Air Pollution Research and Control. Production and hosting by Elsevier B.V. All rights reserved.

can be formally defined as a set of data with each discrete information unit  $p$  described by an ordered pair,  $p = (t, v)$ , where  $t$  is the timestamp at which  $v$  was recorded. The time-dependent variable  $v$  can be one-dimensional, or even a subset of variables. It is common to find sets of time series that have instances composed of a subset of variables that are dependent and independent. For example, a time series dataset of air pollutants, sampled in a given region, may have its instances composed of a number of meteorological variables from the environment, measured and recorded at different time intervals. These multiple variables are also referenced by the term “dimensions,” indicating a multidimensional time series.

With approximately half the neural tissues directly or indirectly linked to vision, the human cognitive system is more efficient when visually stimulated. Thus, the required effort to distinguish patterns and features in datasets is reduced when it is displayed in graphical format (Hoffman, 1998). Therefore, feature extraction and support for data analysis in time series have motivated intense research, with a focus on information visualization.

Information visualization is the mapping of data into a graphical format, which simplifies its interpretation, helping the analyst discover trends, patterns, and features. Visualization techniques in time series have been successfully used for many years. Line and bar charts are widely employed in temporal data representation, in many varied applications. Although line metaphors effectively deal with just a few time series simultaneously, line charts are not suitable for multiple series, resulting in problems such as visual clutter (Heer et al., 2009). A comprehensive visualization devoted to multidimensional time series representation allows for data analysis by providing the user with interactive tools to yield insights over multiple threads of information. This is beyond the capabilities of the simple charts, such as line (Javed et al., 2010) and bar charts.

An innovative aspect of visual analytics is the introduction of interactive graphical interfaces to improve analysis (Heer and Shneiderman, 2012). An information visualization tool was developed composed of different and interconnected graphic metaphors, as well as user interaction techniques. The aim of the proposed approach is to allow for the exploration of the behavior of particulate matter (PM<sub>10</sub>) present in the urban atmosphere of São Carlos-SP, in order to understand the synergy between air quality and climate. The tool is a web-based interface composed of different and interconnected graphic metaphors, as well as user interaction techniques, developed to provide visual analysis. The user can identify the general patterns of air pollutants throughout the multiple records and interactively drill-down into the details as required through visualization techniques that facilitate data analysis on different contexts levels.

In summary, the main contributions of this work are:

- Analysis of PM<sub>10</sub> acquired in the central region of São Carlos-SP, with discussions of its behavior and possible impacts
- A new methodology to uncover relevant information to understand patterns and temporal dynamics of atmospheric pollutants, based not only on the PM<sub>10</sub> sampled but also on climate variation
- A freely-accessible visualization-assisted tool that integrates analytical machinery into a set of linked views. The tool simplifies the (hypothesis generation for further) study of meteorological and environmental data, with the main focus on the PM<sub>10</sub> time series

## 2. Materials and methods

The city of São Carlos was founded in 1857, during the expansion of coffee cultivation. The municipality covers an area of approximately 1137 km<sup>2</sup> and is located near the geographical center of the State of São Paulo (22° S, 48° W) (Fig. 1). The urban area corresponds to 6% of the total area (67.25 km<sup>2</sup>) and the occupied urban area is 33 km<sup>2</sup> (IBGE, 2017). The region has a mild climate, with an annual average temperature of 19.6 °C and an average air relative humidity of 76% in the

summer and 54% in the winter (IBGE, 2017). São Carlos is a city with important academic, technological, and industrial activities. The industrial sector includes the manufacture of consumer goods, textiles, ceramics, and mechanical systems. The city is also a gateway for the Brazil-Bolivia gas pipeline. The agribusiness sector is well developed, including livestock farming (for beef and milk production), extensive sugar cane cultivation (for sugar and ethanol), and cellulose production.

São Carlos is representative of medium-sized cities in southeastern Brazil, with characteristics similar to those of Ribeirão Preto, Piracicaba, and São José do Rio Preto, among others, where rural and urban industrial activities are equally important. These features justify the significance of air quality monitoring and the selection of São Carlos as a focus for research (Marques et al., 2001). The PM<sub>10</sub> monitoring site in the central area of the city was located in “Dos Voluntários” public square (latitude 22°1′12″S; longitude 47°53′24″W), which was considered appropriate, due to the high daily flows of people, services, and vehicles in the vicinity.

### 2.1. PM<sub>10</sub> sampling

PM<sub>10</sub> measurements were taken daily from April 2014 to March 2015 (Monday to Monday) and from May 2015 to November 2017 (alternate days), following the protocol of the Brazilian Technical Standards Association (ABNT-NBR 9547, 1997), based on the USEPA Method 40 CFR Part 50 Appendix B. A high-volume sampler (Model 1200/MFC, Graseby-GMW) was used equipped with a constant flow pump and a single-stage inertial impactor to remove particles larger than 10 μm. After the impactor, the sample air passed through 16 outlet nozzles to reach the filter at the bottom of the head, where PM smaller than 10 μm was collected. The glass fiber filters (Energética, 2014) were dried at 25 °C for 24 h in a wooden desiccator (37 × 27 cm) constructed in-house at the UFSCar Department of Chemical Engineering. After drying, the filters were weighed on an electronic balance with a precision of 0.100 mg (Model AY220, Shimadzu). The sampling time was 24 h for each filter, in accordance with the ABNT-NBR 9547 standard. The concentrations of PM<sub>10</sub> collected were obtained using Eq. (1), where  $M_T$  is the total mass (g),  $V_P$  is the standard volume (m<sup>3</sup>), and  $10^6$  is the conversion factor to μg g<sup>-1</sup>:

$$C_{PM10} = \frac{10^6 * M_T}{V_P} \quad (1)$$

The mass was obtained using Eq. (2), where  $M_i$  and  $M_f$  are the initial and final masses, respectively:

$$M_T = M_f - M_i \quad (2)$$

The total volume sampled was obtained using Eq. (3), where  $Q_P$  is the standard flow of the sampler corrected for standard conditions (m<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>) and  $t$  is the elapsed sampling time in minutes:

$$V_P = Q_P * t \quad (3)$$

Standard flow rate ( $Q_P$ ) was obtained using Eq. (4), where  $Q_R$  is the average real volumetric flow rate for the sampling period (m<sup>3</sup>/min),  $P_M$  is the average ambient barometric pressure during the sampling interval (mmHg), and  $T_M$  is the ambient temperature during the sampling period (K).  $P_P$  is the standard barometric pressure (760 mmHg) and  $T_P$  is the standard temperature (298 K). The real average volumetric flow rate ( $Q_R$ ) during sampling was obtained from the barometric pressure ( $P_M$ ), the average ambient temperature ( $T_M$ ), and the stagnation pressure (below the filter,  $P_0$ ). In practice,  $P_0$  and  $P_M$  were adopted in the fractional form ( $P_0/P_M$ ), referred to as “average stagnation pressure rate.” The flow,  $Q_R$ , simply becomes a function of  $P_0/P_M$  and  $T_M$ .

$$Q_P = \frac{Q_R * P_M}{P_P} * T_P \quad (4)$$



Fig. 1. Map indicates the location of São Carlos and the sampling site.

The meteorological variables of precipitation, temperature, wind speed and humidity were acquired from the National Institute of Meteorology (INMET) database and are essential for the  $PM_{10}$  concentration calculation (INMET, 2014).

### 3. Visual data analysis

This section presents how the system was developed and how it can be used to analyze real-world datasets. This section also describes data pre-processing techniques and the computational tools applied to visually transmit the information. The graphical interface was developed to provide data exploration on demand.

#### 3.1. Data description and pre-processing

As previously defined in section 2, the sampling point for data acquisition was in the central region of São Carlos-SP. Following the procedures described in 2.1, the date and mass concentration of  $PM_{10}$  ( $\mu g m^{-3}$ ) were recorded from the local atmospheric air. In addition, meteorological variables of the sampling site were also recorded, such as precipitation in millimeters, wind speed in m/s, wind direction in degrees, average temperature in degrees Celsius, and the relative air humidity rate (INMET, 2014).

Three different datasets were considered. The first dataset consisted of records acquired on alternate days (May 2015 to November 2017), while the second set was comprised of information acquired daily (April 2014 to April 2015). A third dataset contained a historical time series from 1997 to 2006. There was a temporal gap between 2006 and 2014, when there was no air quality monitoring program in São Carlos. This separation into three distinct datasets was prompted by the change in environmental legislation over the last few years, which is currently more rigid (Table 1). The three datasets were compared in order to verify the temporal changes influenced by the acquisition patterns and legislation evolution.

Initially, data were stored in electronic spreadsheets, in which each

**Table 1**  
Dataset basic features.

| Sampling interval               | Acquisition pattern | Number of instances |
|---------------------------------|---------------------|---------------------|
| May 2015 to November 2017       | Alternate days      | 276                 |
| April 2014 to April 2015        | Daily               | 309                 |
| September 1997 to February 2006 | Twice a week        | 683                 |

of the columns of spreadsheet registered one of the environmental variables measured. In turn, the rows recorded the instances of variables for each sampling day (time). These spreadsheets were converted to a TSV (Tab-Separated Values) format, one of the D3 input file types.

During the sampling intervals, there were occasional failures in all three datasets. These failures were due to problems with the filtering equipment, such as power outages, or even a mechanical failure, which caused an interruption during the acquisition cycle. If there was a failure, the sample was considered corrupted and was discarded. For the failed events, all variables recorded during the respective sampling day were removed from the dataset. Removing the corrupted instances maintained the consistency and completeness of the dataset. It did not cause significant losses to results, since the equipment failures, in general, were isolated occurrences, and the number of corrupted samples was less than 0.5% of the total data.

#### 3.2. Visualization system

An efficient information visualization system must be designed to reduce the cognitive effort involved in analyzing data (Goethem et al., 2016). To support the visual analysis of acquired data, a web-based visualization system was built, which is available online with open access at <https://evortigosa.github.io/pollution/>. The interface was developed mainly in the JavaScript programming language with D3.js (Bostock et al., 2011).

With the D3 library, it is possible to handle numerical and categorical data of various types and generate applications that dynamically associate this data with interactive high-end scalable vector graphics (SVG) elements. The tools are portable and can be used in all modern web browsers, requiring zero supplementary software. Note that the proposed system was designed for an optimal visual experience on devices with Full HD resolution ( $1920 \times 1080$ ) or higher. Hi-resolution screens are becoming a standard, but is also possible to use any low-resolution device. The user only needs to adjust the web browser zoom properties, using the *Ctrl* + and *Ctrl*-commands (for almost all web browsers). The *F11* key also may be useful to full screen the web page.

Fig. 2 shows the initial view of the interface. The graphical metaphor used to display the  $PM_{10}$  concentration is a scatterplot. Scatterplots have the advantage of consuming only a few pixels to represent a single data point. Thus, scatterplots are considered space-efficient charts, and are well-established metaphors used in chemical analysis. However, scatterplots usually suffer from occlusion when the number of points is larger than the screen size or when the points present a high

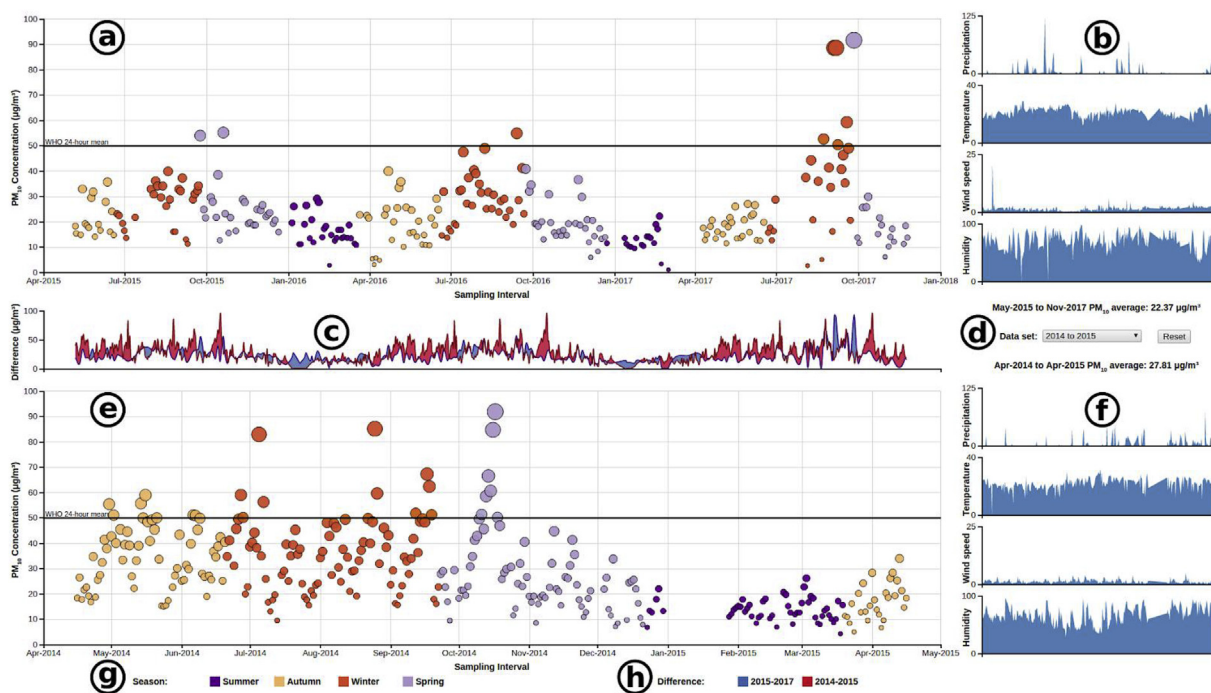


Fig. 2. The initial view of the interface.

local density, producing overlap (Jugel et al., 2014). As many authors have noted, occlusion and overlapping generate visual clutter, a major issue in the context of information visualization (Eick and Karr, 2002; Ellis and Dix, 2007; Javed et al., 2010). Thus, mechanisms were developed to mitigate these disadvantages.

In the upper section of Fig. 2 is the representation of the time series recorded on alternate days between May 2015 and November 2017 (current standard). This representation is divided into two subgroups. On the left side of Fig. 2a is a scatterplot displaying the evolution of particulate matter. A line denoting the acceptable level of pollutants is on the scatterplot according to the legislation. On the right side of Fig. 2b are four area charts, vertically disposed, representing the evolution of precipitation, temperature, wind speed and relative humidity, for the same time interval as the scatterplot. This setup follows the concept of small multiples, which is a set of auxiliary charts within a main view, in order to monitor and compare different variables of the dataset within small portions of space (Ziegler et al., 2010). This auxiliary charts allows for PM<sub>10</sub> evolution to be tracked simultaneously with the behavior of four meteorological variables, which have different scales. Similarly, in the bottom section of Fig. 2e–f is the representation of the information acquired daily from April 2014 to April 2015. All charts of the auxiliary groups have the same aspect ratios.

Note that the visualization tool has a grid-juxtaposed layout, with two main sections vertically stacked. This layout setup has some desirable advantages, such as an increased user performance while exploring relations among multiple data dimensions, allowing better relational cognition, besides producing an efficient interface in terms of screen's space exploitation (Javed and Elmqvist, 2012; Sadana and Stasko, 2016).

The PM<sub>10</sub> points are color-coded in both scatterplots according to the respective seasons, which can be “summer,” “autumn,” “winter,” or “spring.” Seasonal information is translated using the legend positioned in the bottom left of the interface (Fig. 2g). All the colors used in the visualization system were selected based on the color map suggested by ColorBrewer, a well-known color scheme guide (Harrower and Brewer, 2003). A diverging color scheme was used, carefully chosen as print, LCD, photocopy, and colorblind friendly. The circles were not totally opaque in order to visualize points that suffer from some degree of

occlusion.

To reinforce the visual perception of the PM<sub>10</sub> concentration magnitude, each circle had its diameter scaled. This scale was obtained from the maximum and minimum concentration values recorded in all datasets under analysis. The higher the concentration value, the larger the circle diameter. This choice follows the significance principle of design, where larger elements are perceptually interpreted as more significant, as seen on the iconic Facebook's IPO visualization, from The New York Times (NYTimes, 2012).

In the center of the interface of Fig. 2c is the bivariate chart, which is a double line chart with one line for each variable. The area between the two lines was filled with the color that represented the line with the highest value. This chart will be described in detail in section 3.4. To the right of Fig. 2d is a combo-box where it is possible to change the dataset under analysis in the lower scatterplot. By clicking, the tool will display the option to switch to the dataset registered between 1997 and 2006. There is a button placed at the combo-box' right side that is intended to restart the interface to its initial state. The legend indicated in Fig. 2h decodes the color pattern adopted in the bivariate chart.

The layout was planned so that the user could compare the current pattern of acquisition (2015–2017) on the top of the screen, with data acquired in previous years (1997–2006 and 2014–2015) shown in the bottom. Thus, it is possible to verify the temporal evolution of atmospheric pollutants, comparing different periods, current and past, and respective features. Note that the scatterplots and the bivariate chart have the same horizontal size. Fig. 3 shows the particulate matter acquired between 1997 and 2006. Almost 10 years of monitoring were translated into a dataset with a high density of points, which resulted in several occlusions.

Initially the interface was designed with an overview of two datasets. Features of interest that might not be readable from another viewpoint were pronounced from the beginning to be selected as inputs to future exploration, or to be the starting point for an update of the current system perspective (Craft and Cairns, 2005).

### 3.3. Interactive tools

A visualization tool must map a number of data features without



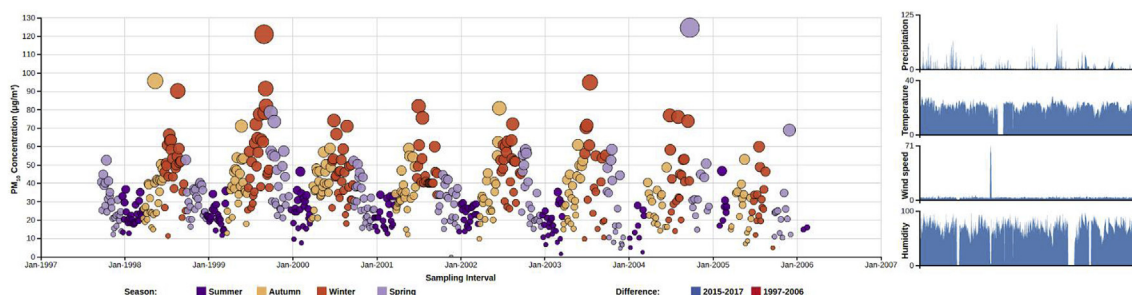


Fig. 3. In choosing the dataset from 1997 to 2006, the bottom chart is updated to display the historical patterns of PM<sub>10</sub>.

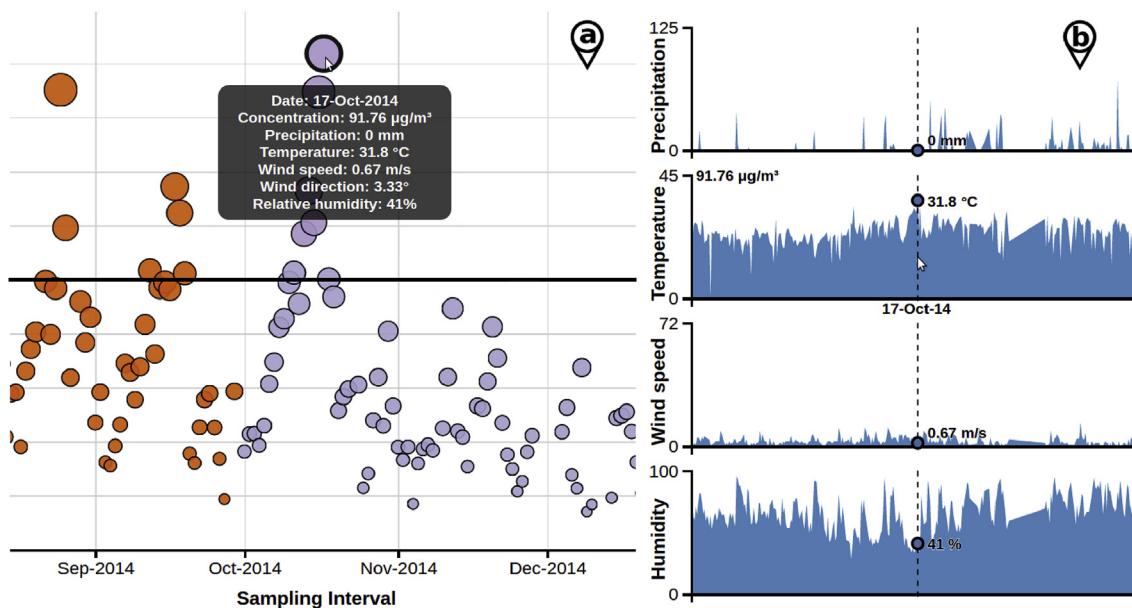


Fig. 4. Each data point bears a set of information about the sample, which can be accessed by (a) moving the mouse over a point or (b) in the auxiliary group.

user interaction. It must offer resources to identify properties by simply navigating within the information space. The visualization tool should be designed to provide additional information channels from which the user can identify properties in the data, in accordance with individualized needs (Andrews et al., 2002). Fig. 4a shows one of the user's interaction tools. By moving the mouse over any of the data points, a tooltip containing detailed weather information for that point can be seen. In Fig. 4a example, a cut-off from the 2014 to 2015 dataset was seen on October 17, 2014.

The axes of the auxiliary charts (meteorological variables) presented only essential labeling as compact metaphors. The vertical axes displayed only the variable name, as well as the maximum and minimum values. The horizontal axes corresponded to the same range under analysis on the PM<sub>10</sub> scatterplot linked to the auxiliary group. The time scale labels were not printed, because it was the same as the PM<sub>10</sub> display, and would pollute the interface with redundant information. However, by navigating in the inner space of one auxiliary chart, a vertical reference line can be activated, revealing information on the variables under the cursor position, as seen in Fig. 4b. By moving the mouse over the chart, the information is smoothly updated. Note that the tooltip of Fig. 4a and graphs in the auxiliary region of Fig. 4b present similar information in different contexts and an overview in the auxiliary group.

After analyzing the general profile described by PM<sub>10</sub> concentrations, the user can investigate in detail the behavior of a portion of the data in the top or bottom scatterplot, or even in both. To provide this level of interactivity, a zooming selection tool was developed. This technique adjusts the position of data elements on the screen to reduce

the complexity of the representation by removing non-essential information from view (Craft and Cairns, 2005). Applying “zooming-in” over a region reorganizes the elements revealing information that was previously occluded, due to clustering in high-density data areas. Conversely, “zooming out” reduces the space between elements allowing for larger amounts of information to be seen. With these tools, the interface's viewpoint will be updated to represent only the data the user selected in order to proceed with more detailed visual analysis. Fig. 5 illustrates the zooming-in operation.

Providing more in-depth detail for all items is impractical when there are many visible data points in a limited space (Craft and Cairns, 2005). Thus, to select a data region, the user can simply click with the left mouse button on the chart where the data of interest starts. Holding down the left mouse button, the user must drag the cursor, creating a selection area including all data the user wishes to verify. As seen in Fig. 5a, a gray-shaded rectangle opens to assist the user in identifying which points are within the selection. When the data are selected and the left mouse button is released, zooming-in will automatically start, smoothly widening the selected region until filling the entire area of the scatterplot.

In Fig. 5a, the area related to the year 1999 was selected. Fig. 5b shows the result of this action. It was then possible to explore the chosen interval in more detail with less overlapping elements, since the represented items were delimited from several hundred down to just a few dozen. This act made it easier to navigate through data details or even individual items (Shneiderman, 1996). If it was necessary to verify, for example, PM<sub>10</sub> concentration only for the winter of 1999, the user will need to make a new selection comprising the points between

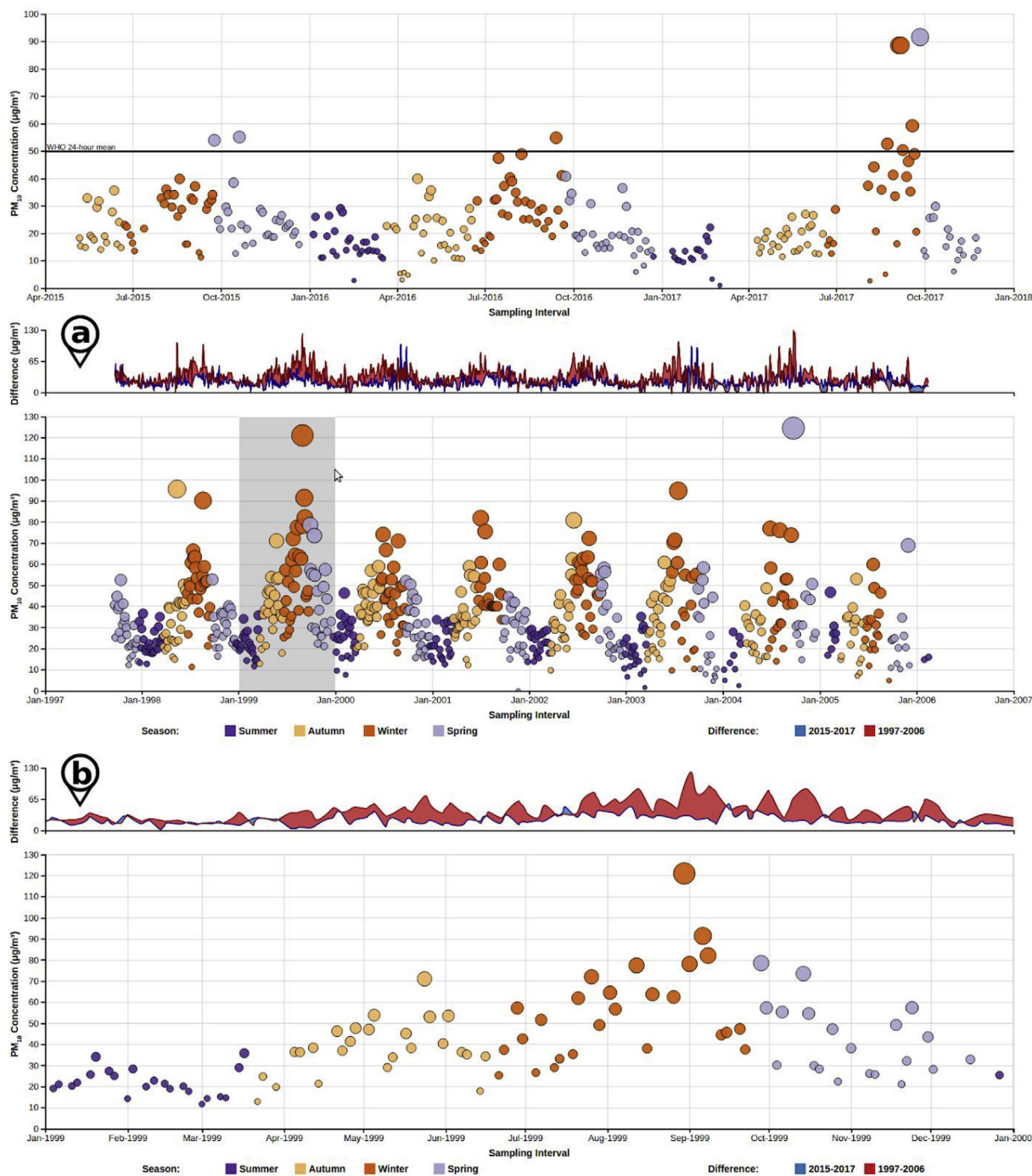


Fig. 5. Data selection with zooming-in. Clicking and dragging within the scatterplot, the user selects an area of interest. (a) From the dataset sampled between 1997 and 2006, only the area corresponding to 1999 was selected. (b) Zooming-in rearranges the view to represent only the selected range, the year 1999 (b).

June and September of 1999 following the zooming-in procedure above. By zooming-in successively, elements can be selected until only one is left. To reverse the last zooming-in action, the user can double-click anywhere on the scatterplot and zooming out will smoothly restore the metaphor to its previous state. In addition, the content of the side auxiliary group is updated whenever zooming-in or zooming out is applied over its linked scatterplot.

The effect of a zooming operation (zooming-in or zooming out) is local and independent. In other words, selecting objects in the upper scatterplot will not affect objects in the lower scatterplot (the same as the auxiliary charts). The transition between the zooming states is smooth to preserve the user's sense of position and context during

navigation (Shneiderman, 1996). Note that the term “zooming” is often related geometrically to defining scalar changes on the screen's element representation (Craft and Cairns, 2005). Within this study, “zooming” was used semantically to describe changes in the viewpoint from which the data are represented (McLachlan et al., 2008).

### 3.4. Comparative analysis between different intervals

The chart placed in the center of the interface was developed to improve the visual perception of the difference in PM<sub>10</sub> between the time intervals under analysis. This chart is a variation of the bivariate area chart, which is a composition of two superposed and

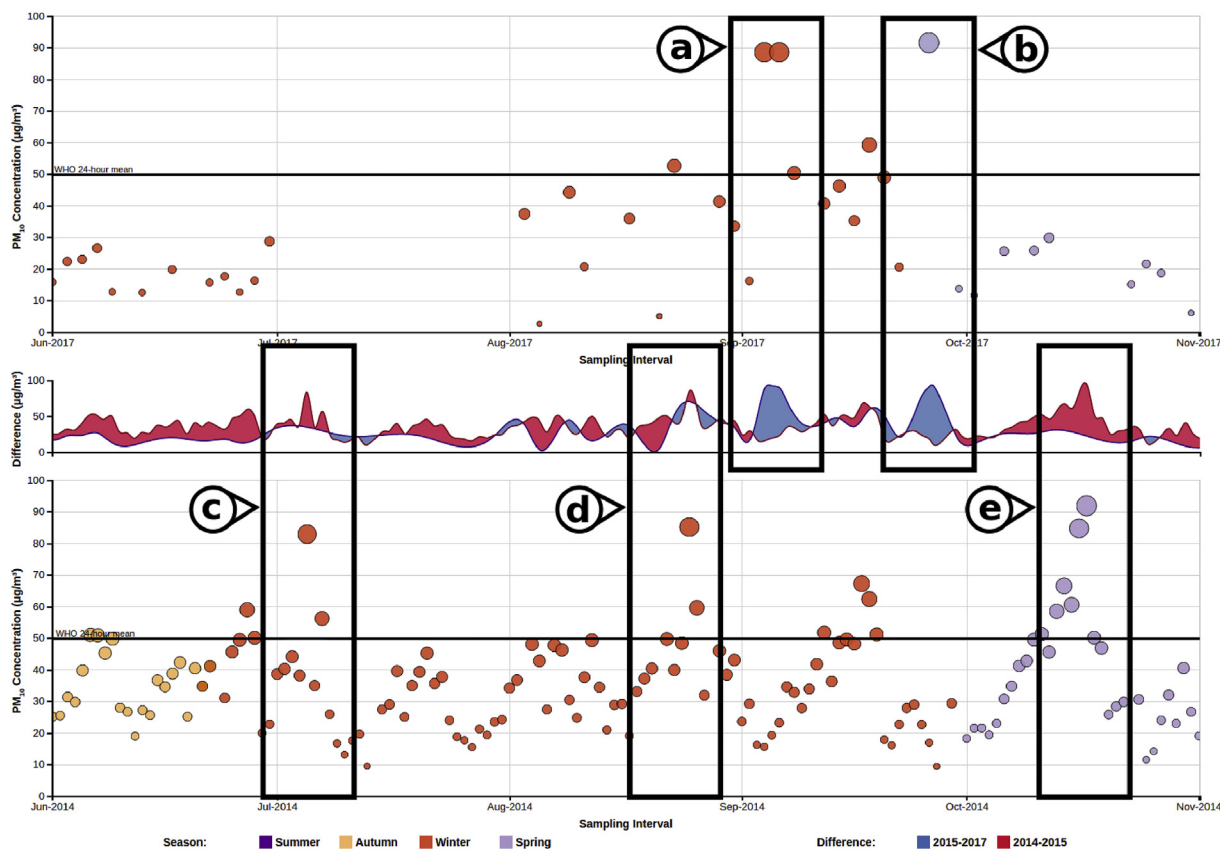


Fig. 6. Value differences between two datasets. 2015–2017 (blue) and 2014–2015 (red).

interconnected lines in the same visual space. To highlight the difference, the area between the lines was filled with different colors depending on which line had the highest value. The chart enables the recognition of temporal changes between two variables by showing periodic increases or decreases in the strength of the variables over time. The goal of this chart is to highlight the evolutionary difference between two datasets, directly expressed by the colored area between its curves. Thus, it is possible to empirically determine the relationship between two variables, by simultaneous contrast in the same space.

This type of chart is based on the statistical principle of bivariate analysis, which is a technique applied to verify trends between two variables (Babbie, 2012). Fig. 6 shows PM<sub>10</sub> concentration from 2015 to 2017 (A) in blue and from 2014 to 2015 (B) in red. The chart depicts the relative difference between the two datasets through amplitude variation of the colored areas. For intervals where data points from dataset A present higher values in relation to the counterparts from B, the area between the two lines will be filled with blue. Conversely, where points from B present higher values than those of A, the area will be filled with red.

Although a point-to-point inspection is not the purpose of the bivariate chart, a user interaction tool was added. Similar to that developed for the auxiliary charts, this tool is a vertical reference line that follows the mouse position on the chart's internal area. Two markers with the respective values of PM<sub>10</sub> concentrations follow the silhouette of both curves, serving as a contextual reference.

In the bivariate chart, it is preferable to compare datasets with corresponding time intervals in order to properly reflect the difference between two equivalent seasons, for example. Some issues became evident during the development of this chart and data treatment was necessary with regard to the input datasets. The first was related to the size difference between the three datasets. This difference was not related to the total amount of instances in each dataset, but it was instead related to the large time difference between the intervals, which

covered one year, three years and 10 years, as defined in section 3.1.

It would not be useful, or even logical, to represent the difference between two datasets with different temporal amplitudes without some adjustment to coincide the seasons. Not carrying out this adjustment would cause a loss of one of the main goals of this chart, which was to identify features from the comparison of the seasonal differences between two curves. To mitigate this problem, data interpolation was applied with the sliding-window strategy (Keogh et al., 2003).

Consider the datasets A and B with a time span of three years and one year, respectively. In this approach, a lesser extent set will be compared point by point to a larger extent set. When the lesser extent set ends, it successively restarts until the end of the larger dataset. The terms lesser and larger strictly refer to the temporal extent of datasets and not to the number of instances. With this strategy, the comparison of months within corresponding seasons was guaranteed, even with datasets that cover arbitrary time intervals. Note that the sliding-window strategy generates cycles of comparison, which will result in the temporal non-linearity of the lesser extent dataset throughout the comparison process.

It was assumed that within the datasets intervals between subsequent days may not coincide. For example, day *d* of month *m* from dataset A may not have a counterpart in B, either by the alternating of acquisition days or even by some failure. Interpolation by cubic splines was used to ensure correspondence between instances from the datasets, allowing for point-to-point comparison. Cubic splines are a robust approach described in detail by McKinley and Levine (1998) that divides the interpolation range into a series of subintervals and interpolates these subintervals with cubic polynomials, obtaining a smooth-shaped curve.

Another important issue is related to long time intervals with no data acquisition. This is a rare occurrence and does not cause a loss of information to other interface units. However, in some cases, there are missing records for intervals longer than two weeks. Large intervals

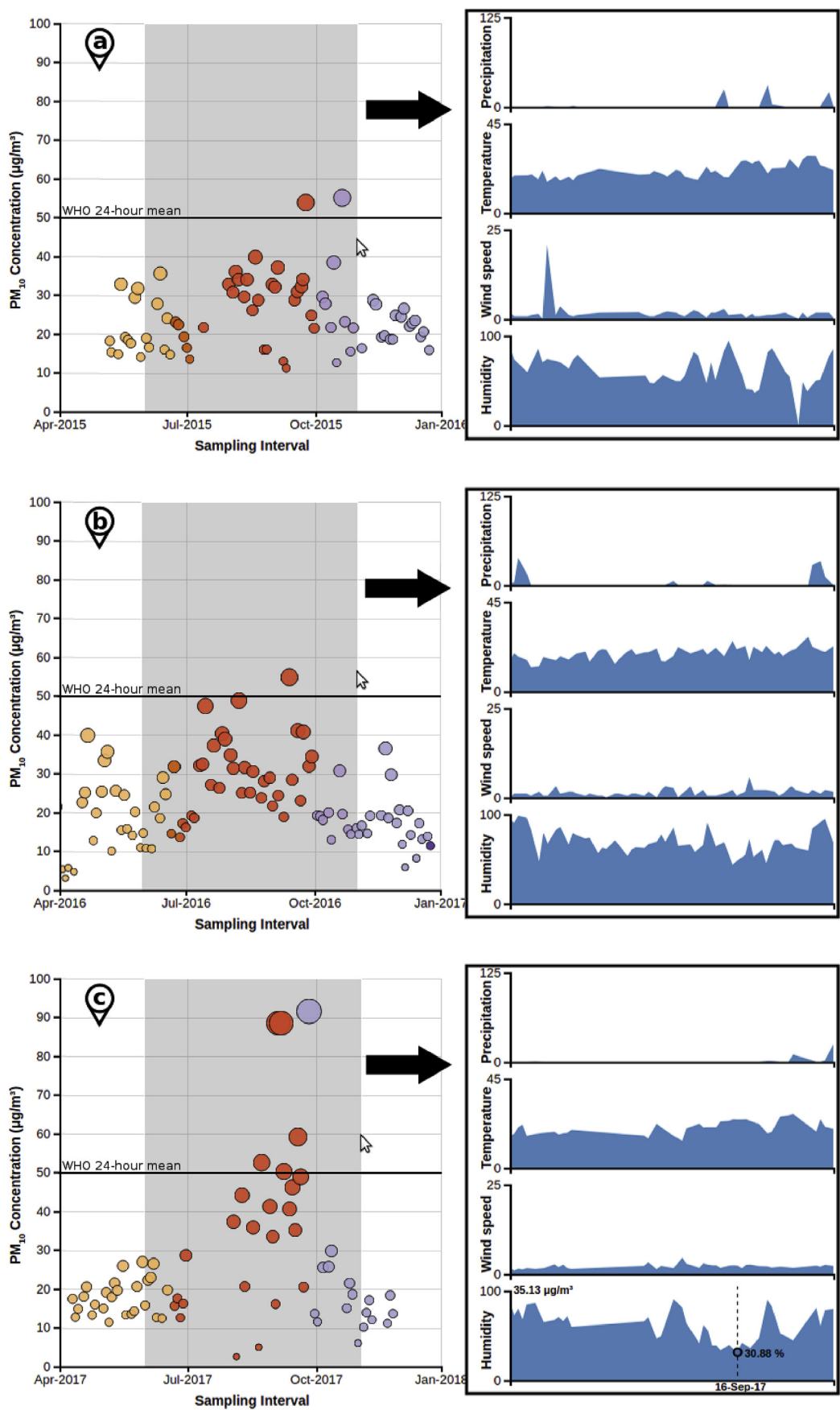


Fig. 7. PM<sub>10</sub> peaks in the dataset from May 2015 to November 2017. (a) Zooming-in selecting data between June and October 2015, (b) June and October 2016, and (c) June and October 2017.



between two consecutive data points tend to present undesired effects in the interpolation method. The estimates may be very different from the mean, possibly even achieving negative values. Unreasonable estimates may result in aesthetic damage to the bivariate chart, but there are several pre-processing strategies that can be applied for missing data. Data imputation is a strategy that replaces a missing value with a constant and reasonable value (Myrtveit et al., 2001). Input missing values are derived from the dataset itself, through the mean, median or mode value, for example. In this work, values of  $PM_{10}$  that were missing for intervals longer than a week were replaced with the mean value. In empirical tests, only an imputation for an entire missing week was sufficient, that is, only a day was filled within a missing week. Other strategies could be considered, but mean imputation was sufficient for this study's information visualization purposes. The mean value does not cause an abrupt influence since it is a general trend of the dataset.

After adjusting the sliding-window and missing data, as required, interpolations were performed and input into the bivariate chart. A Python script was developed for this task. The script reads two datasets,  $C_1$  and  $C_2$ , which will be referred to as initial datasets and, for each dataset, two vectors are generated with the concentration values of  $PM_{10}$  and related sampling dates. The pairs of vectors are interpolated by cubic splines resulting in two curves defined by interpolating functions. Next, a new dataset is generated containing a date value and two concentration values for each date. The date is obtained by the unique concatenation of the dates from both initial datasets. The concentration values result from a point-to-point iteration of  $C_1$  and  $C_2$  interpolating functions.

Two new input files were generated: one regarding the difference between 2015–2017 and 2014–2015, which is automatically loaded when the interface is initialized, and another concerning 2015–2017 and 1997–2006, which is loaded when the user selects the dataset from 1997 to 2006. The readings, data interpolation and writing to the new files did not take more than one second each (using a quad-core 3.40 GHz i7 processor and 24 GB RAM, running 64-bit Linux). For brevity, the script is not included here, but it is available online and the folder can be accessed at <https://goo.gl/CbDJAn> (the datasets are also included in this folder).

Fig. 6 illustrates the bivariate chart after exploration steps on datasets A and B. The dataset that creates peaks of concentration is highlighted in blue-colored areas from the top-mapped data of Fig. 6a–b and red-colored areas from the bottom-mapped data (Fig. 6c–e). The bivariate chart has no labels on the horizontal axis (time). This decision is justified by the construction of the bivariate chart, which interconnects and overlaps two time series recorded over different years. It would be redundant to display these labels, since the scatterplots already exhibit temporal labeling on the horizontal axes.

When the scatterplots are zoomed, the content of the bivariate chart will be updated to match the information selected by the user. However, it should be noted that the update only has an effect when it originates from the scatterplot of the dataset with the larger temporal interval. This design choice was due to the cyclic effect and the non-linearity of sliding-window interpolation. This may cause visual confusion because the smaller temporal amplitude dataset can present more than one correspondence in the bivariate chart for the selected data segment. While this can be seen as a limitation, it prevents misleading information, suggesting that the user select equivalent month/seasons from both scatterplots. The bivariate chart will then correctly reflect the difference between the variables, as illustrated in Fig. 6.

#### 4. Case study

The goal of this case study is to analyze pollutant temporal patterns from different acquisition intervals, in order to understand changes according to seasonality and meteorological variables. Starting the visual analysis with only information available from May 2015 to November 2017, there were three intervals that showed peaks in  $PM_{10}$

concentrations. These three ranges exhibited some common features, which were investigated in depth using the information visualization interface.

In the three cases of Fig. 7 there was an increasing trend in the  $PM_{10}$  values, which began in the middle of June. This trend coincided with the beginning of winter, a season regionally defined by low rainfall rates and a drop in temperatures. As Fig. 7 shows, this trend achieved its maximum annual values notably between August and October. The year of 2015 of Fig. 7a presented a slight difference in relation to the other two years, with its  $PM_{10}$  concentration peaks in September and October (late winter and early spring). In 2016 of Figs. 7b and 2017 of Fig. 7c, concentration peaks were limited to winter (August and September) with a sharp decrease in values beginning in October (beginning of spring).

By comparing the profiles described by meteorological variables represented in all auxiliary charts, a relative stability in the weather of the sampled region was noted (Fig. 7). In general, there were long periods without precipitation, with average temperatures in the 20s. The winds were mild, with rare occurrences above  $3\text{ ms}^{-1}$ . The air relative humidity presented levels close to 50% on several occasions. The highest concentration levels of  $PM_{10}$  occurred in September 2017, with values exceeding  $85\text{ }\mu\text{gm}^{-3}$ . It should be highlighted that there was a “coincidence” between the time interval containing this maximum  $PM_{10}$  concentration and a significant decrease in humidity rates. In September 2017 the humidity levels decreased to near 30% over several consecutive days. Obviously, the inverse relation between these two coincident variables does not yield a conclusion about the environmental behavior. However, with these insights quickly provided by the visual analysis tool, among hundreds of data points, a hypothesis can then be generated for further investigation and statistical testing.

Another import feature of the pollutant's dynamics is its seasonality. In Fig. 3 the  $PM_{10}$  data from 1997 to 2006 are shown, and the seasonal variations can be observed. In the autumn and winter seasons, the concentration of  $PM_{10}$  was higher than in the spring and summer seasons. According to Pozza et al. (2010), one of the reasons for this seasonality was the deposition of particles, due to the incidence of rainfall. At this time, the current legislation was established by the National Environment Council (CONAMA), as shown in Table 2. At no time did the average daily and annual concentrations exceed the standards established by CONAMA (1990).

The analysis of different environmental epochs of the sampling region provided indications of natural causes that increased or decreased atmospheric pollutant concentrations over time. However, these indications should only be taken as initial information for statistical surveys. The chart profile of pollutant concentration in 2015 of Fig. 7a resembles the profile described in 2014 of Fig. 2e, which is slightly different from 2016 of Figs. 7b and 2017 (Fig. 7c). It is interesting to note that there were no significant changes in the profile of the meteorological variables between the intervals highlighted in the respective auxiliary groups over the years. This feature indicates the incidence of possible events that would be beyond natural factors typical of the region's microclimate. Thus, it is essential to consider and discuss anthropogenic sources of interaction with the environment and the impact of human actions on pollutant emissions at the research site and its surroundings.

Another interesting case study can be seen in the bivariate graph, shown in the center of Fig. 6, particularly the area in Fig. 6a and b

**Table 2**

Limit values recommended by CONAMA (in force for the 1997–2006 monitoring) for  $PM_{10}$  concentration in atmospheric air.

|                    | Sampling time | limit values ( $\mu\text{gm}^{-3}$ ) |
|--------------------|---------------|--------------------------------------|
| CONAMA legislation | 24-hour mean  | 150                                  |
|                    | Annual mean   | 50                                   |

related with September to October 2017. The mean concentration of PM<sub>10</sub> increased by approximately 40% compared to the same time span in 2014. This scenario was due to a large number of sugarcane fires recorded in the surrounding regions of São Carlos. There was no precipitation, temperatures were moderate and the wind speeds were high in September to October 2017, compared to the same interval from 2014. Considering the selected area in Fig. 6e, October to November 2014, PM<sub>10</sub> mean concentration was twice the highest value verified for the same time stamp from 2017. This information was due to the recording of sugar cane fires in this period for 2014, which was not observed in 2017. On the average, temperatures and wind velocities from October to November 2014 were higher than that observed in 2017. The bivariate chart act as an efficient tool to support visual data analysis, as it is intended to follow in more detail the seasonal behavior of PM<sub>10</sub> concentration selecting areas of interest from two different datasets.

## 5. Discussions

Extending the visual analysis to the datasets from May 2015 to November 2017 (upper charts) and April 2014 to April 2015 (lower charts), the aforementioned growth trend in PM<sub>10</sub> concentrations was observed in both. This was especially true in the autumn-winter interval for 2014 to 2015, 2015 to 2016, and 2016 to 2017. This increase could be related to public events in the vicinity of the acquisition site, such as markets and festivals. These events lead to an increase in people and motor vehicles causing the resuspension of soils and vehicle pollutant emissions.

Another interesting fact is that São Carlos is located in a region surrounded by sugar cane producers and sugar mills. From autumn to mid-spring, high amounts of sugar cane are burned. Furthermore, the growth trend of PM<sub>10</sub> concentration for autumn and winter seasons was also associated with low temperatures and low humidity rates, especially in the winter. Wind speed was a parameter dependent on precipitation conditions: strong winds on dry days favored the increase of PM<sub>10</sub> concentration, while the opposite occurred on wet days. In the winter and spring seasons, there was a decrease of the PM<sub>10</sub> concentration. This decrease was associated with high temperatures and high humidity rates. In the spring and summer seasons, low concentrations of PM<sub>10</sub> were recorded as compared to winter and spring, because high volumes of rain were observed, which was the main factor in the cleaning of atmospheric air.

In Fig. 8 data (2015–2016 upper and 2014–2015 lower) showed that for both periods the highest concentrations of PM<sub>10</sub> (on average) were recorded in the spring. This was because there was a high incidence of sugar cane burnings, a common practice related to the crop in regions near the city of São Carlos, as there were no significant rainfalls and the wind speeds were not high. This tendency was evidenced in the bivariate graph of differences, as shown in the center of Fig. 8, where there is a predominance of peaks (high values) with a red colored pattern. The data from 2016 to 2017 of Fig. 9 shows a reduction of the PM<sub>10</sub> concentration in relation to the previous periods of Fig. 8 in the same seasons, which can be explained by the strong winds and low temperatures, associated with the absence of large volumes of rainfall.

Based on studies from the literature, it was verified in this work that increases or decreases in PM<sub>10</sub> concentration for 2014–2017 were related to the following meteorological variables: precipitation, temperature and relative humidity ( $0.80 < R < 1.00$ ) for autumn (Fig. 1Sa, see Supplementary information); relative humidity ( $R = 0.72$ ) for winter (Fig. 1Sb); precipitation, temperature, relative humidity and wind speed ( $0.70 < R < 1.00$ ) for spring (Fig. 1Sc); precipitation, temperature and wind speed ( $0.85 < R < 1$ ) for summer (Fig. 1Sd). Considering 1997–2006, the relative humidity ( $R = 0.73$ ) for autumn (Fig. 2Sa); temperature ( $R = 0.70$ ) for winter (Fig. 2Sb); relative humidity and wind speed ( $0.75 < R < 1.00$ ) for spring (Fig. 2Sc). These influences are justified by Pearson's correlation

coefficient ( $R$ ), which was between 0.70 and 1.00 (De Rooij et al., 2017; Pan et al., 2019).

According to the São Paulo State Environmental Technology and Sanitation Company (CETESB), the public agency that regulates pollution levels of PM<sub>10</sub> and the World Health Organization (WHO), acceptable levels of daily and annual PM<sub>10</sub> are shown in Table 3. In the monitoring period from 2014 to 2015, 23 daily averages were above the value recommended by the WHO but none were above the CETESB values. The annual mean of PM<sub>10</sub> concentration from 2014 to 2015 was  $27.75 \mu\text{g m}^{-3}$ , which is above that recommended by the WHO and below that recommended by the CETESB. From 2015 to 2016 and 2016 to 2017, two and six daily means, respectively, were above the values recommended by the WHO but none were above those of the CETESB. Considering the annual mean from the WHO, from 2015 to 2017 the averages were above the recommended threshold every year, but below the CETESB values.

According to the CETESB (2013), a set of gradual and progressive targets will be established to reduce atmospheric pollution over time, in order to reach the levels currently recommended by the WHO (2005).

The values of PM<sub>10</sub> in the 2014 to 2017 campaign clearly showed a decrease in comparison to the 1997 to 2006 campaign. The absolute values that reinforce the decreasing trend of PM<sub>10</sub> in the city of São Carlos are observed in Table 4. This statement was reinforced when observing the predominance of red-colored areas in the bivariate chart of Fig. 5, which was applied to datasets from 2015 to 2017 (upper) and 1997 to 2006 (lower). This decrease in PM<sub>10</sub> concentrations can be explained by the changes in law n° 997 of 31 05/1976 and decree 54.487 of 06/26/2009, making anthropogenic agents control the pollution (São Paulo State Government, 2009). In addition, the burnings related to sugar cane has incurred numerous discussions over the last few years. Recent lawsuits filed by the Federal Prosecutor and accepted by Federal Court have been gradually increasing prohibitions over sugarcane straw burning in São Paulo state, imposing heavy penalties and monetary fines on those responsible for noncompliance. Therefore, the current decrease in atmospheric pollutant concentrations observed in São Carlos could have benefited from the reduction of straw burnings.

The methodology presented in this paper will help to monitor and analyze the behavior of the PM<sub>10</sub> air pollutant daily or annually in a particular city of interest. This was shown in the recent report on air quality by the European Union published in 2018, which shows the behavior of PM<sub>10</sub> in selected cities (EEA report, 2018).

## 6. Limitations and future work

The way the information is displayed should be carefully studied, so that the visualization tool remains as intuitive as possible, because the more accessible the view is, the larger its audience and impact (Murray, 2013). By allowing the user to control the system content, navigation becomes a more agile and focused process. Therefore, an exploration methodology providing a data overview first was adopted, after which the user can analyze information details on demand, through interactive selections (Shneiderman, 1996). The visualization system can also be accessed in web browsers on mobile devices, such as smartphones and tablets. All features described within can also be operated from these devices, although the web browser zoom adjustment may also be required.

One limitation that has been raised is related to the occasional failures of the sampling equipment. At first, because events were rare, all the corrupted content was removed on the failure day of the related dataset. In future work, fault tolerance mechanisms will be applied. Among these mechanisms, computational intelligence techniques, machine learning algorithms in particular, will be investigated, in order to fill in missing data. Artificial neural networks and associated variants, such as deep learning, are being studied, due to promising predictive results and relative flexibility of implantation (Russo et al., 2015; Hur et al., 2016; Biancofiore et al., 2017; Antanasijevic et al., 2018;

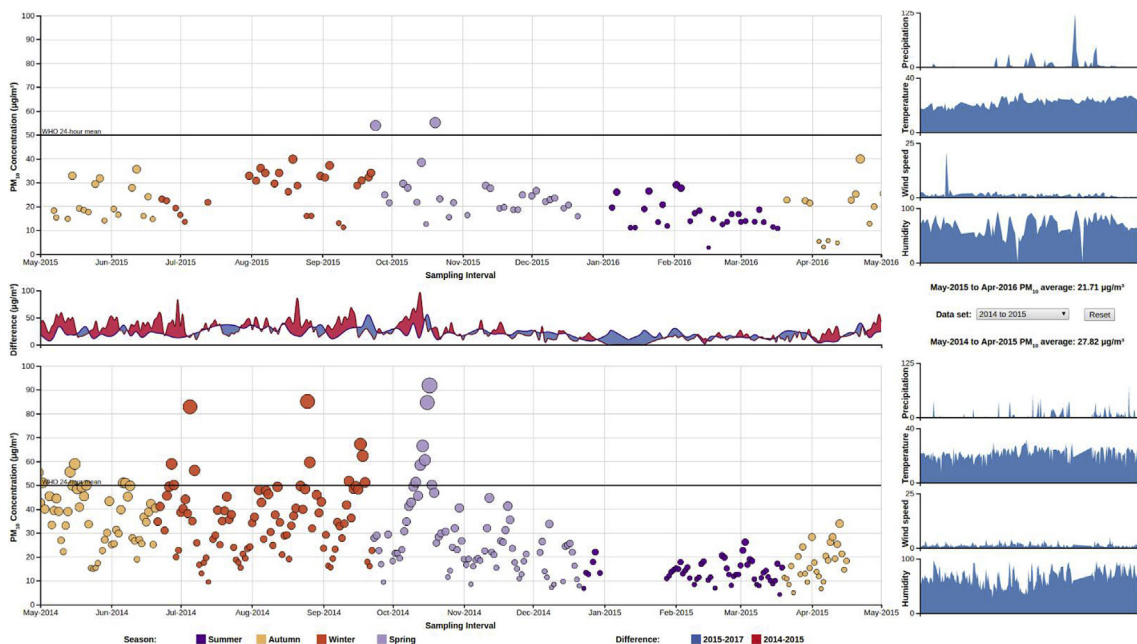


Fig. 8. Data collected for intervals from May 2015 to May 2016 (top) and from May 2014 to May 2015 (bottom).

Franceschi et al., 2018; Park et al., 2018; Korczak and Hernes, 2017). Other statistical tools will be used to support correlations between meteorological and PM<sub>10</sub> variables beyond the visual analysis.

As described, the datasets are rich regarding the environment at the sampling site, and tools that allow proper exploration and correlation of this information with PM<sub>10</sub> would be beneficial. This objective was fulfilled, with the visualization of meteorological data in interactive small multiples. However, wind direction was only displayed punctually in the tooltip when the user inspected a point in a scatterplot. A tool will be developed and implemented so that the user can also directly follow the evolution of this information. Wind direction is expressed in degrees, which is a scale with a complex interpretation not usually represented in visual systems.

Making the information available in real time is also intended in future work. In other words, after being assessed in the laboratory, data will be made available on the system. This may involve the need to update the datasets online after each registered analysis. The current amount of data occlusion is manageable, but when the dataset grows, visualization challenges will as well. In the long term, it will be necessary to address the growing number of data points, which, at some point, may exceed the horizontal number of pixels on the screen. This consequence generates occlusion and visual disorder.

Future work will also include an option for the user to upload datasets. Data download will be made available too. With upload and download options, the proposed visualization system will support a larger scope of visual data analysis requirements in line with open data

Table 3

Limit values recommended by WHO and CETESB (in force for the 2014-Present monitoring) for PM<sub>10</sub> concentration in atmospheric air.

|                           | Sampling time | limit values ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) |
|---------------------------|---------------|---------------------------------------|
| WHO legislation (2005)    | 24- hour mean | 50                                    |
|                           | Annual mean   | 20                                    |
| CETESB legislation (2013) | 24- hour mean | 120                                   |
|                           | Annual mean   | 40                                    |

policies. Finally, the interactive features of the system will be enhanced, such as the integration of hovering tools that will be activated on different charts, performing functionalities simultaneously, no matter which portion of the same data point the user hovers the cursor over.

### 7. Conclusion

In this work, a methodology for data exploration was introduced, based on the composition of graphic metaphors and visual tools that simplify the interpretation of multidimensional time series. It also helps to reveal features, tendencies, and patterns within the multidimensional time series. Different strategies were combined to create a graphical interface that guides the user through thousands of meteorological data points sampled over the years. A representation of multiple variables in a compact format was offered. The user could then objectively navigate through features of interest.

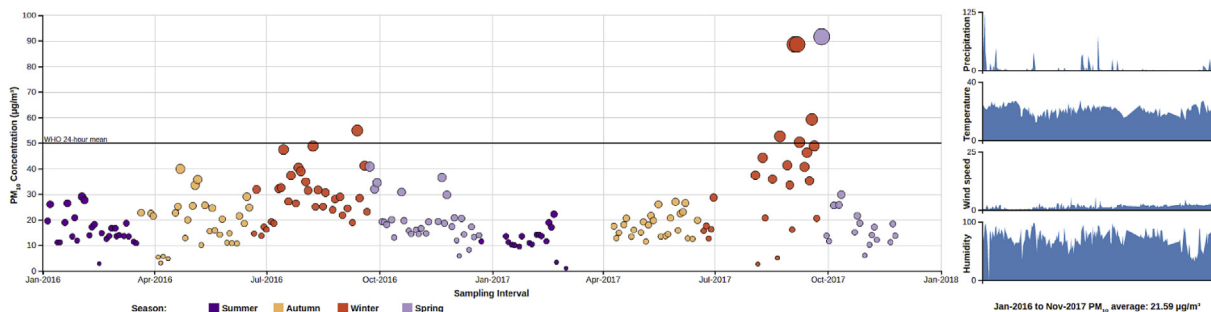


Fig. 9. Profile described by data sampled between January 2016 and November 2017.

**Table 4**  
The values of PM<sub>10</sub> from 2014 to 2017 in comparison to the 1997 to 2006 campaign.

| Recent data <sup>a</sup>       |        |                                |               |               |               |                                |
|--------------------------------|--------|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|--------------------------------|
|                                | Season | C ± SD (µg * m <sup>-3</sup> ) | P ± SD (mm)   | T ± SD (°C)   | RH ± SD (%)   | WS ± SD (m * s <sup>-1</sup> ) |
| 2014–2015                      | Autumn | 29.16 ± 13.15                  | 2.37 ± 9.32   | 20.51 ± 3.13  | 69.63 ± 10.18 | 0.94 ± 0.65                    |
|                                | Winter | 35.67 ± 14.61                  | 1.07 ± 5.15   | 19.97 ± 3.45  | 58.94 ± 14.05 | 1.09 ± 0.73                    |
|                                | Spring | 27.47 ± 16.14                  | 4.83 ± 10.74  | 23.69 ± 3.13  | 62.18 ± 16.59 | 1.31 ± 0.87                    |
|                                | Summer | 13.32 ± 4.37                   | 6.17 ± 9.14   | 21.29 ± 4.24  | 76.23 ± 11.06 | 0.92 ± 0.86                    |
| 2015–2016                      | Autumn | 19.77 ± 8.56                   | 1.58 ± 6.06   | 19.72 ± 3.76  | 72.61 ± 12.58 | 1.00 ± 2.99                    |
|                                | Winter | 26.04 ± 8.52                   | 1.05 ± 4.87   | 19.71 ± 2.71  | 61.43 ± 14.33 | 1.41 ± 0.77                    |
|                                | Spring | 26.36 ± 10.32                  | 4.66 ± 9.05   | 23.71 ± 2.32  | 64.03 ± 21.30 | 1.02 ± 0.57                    |
|                                | Summer | 16.09 ± 5.94                   | 10.25 ± 25.42 | 23.22 ± 1.51  | 75.53 ± 18.60 | 0.77 ± 0.64                    |
| 2016–2017                      | Autumn | 17.83 ± 4.59                   | 0.19 ± 0.60   | 19.45 ± 1.99  | 76.45 ± 6.89  | 1.71 ± 0.48                    |
|                                | Winter | 31.26 ± 15.15                  | 0.22 ± 1.05   | 19.37 ± 2.98  | 62.04 ± 14.70 | 1.63 ± 0.98                    |
|                                | Spring | 20.15 ± 12.83                  | 4.98 ± 12.98  | 21.62 ± 2.44  | 72.10 ± 14.35 | 1.86 ± 1.11                    |
|                                | Summer | 11.94 ± 4.89                   | 2.93 ± 7.19   | 19.86 ± 2.67  | 74.63 ± 12.46 | 1.44 ± 0.63                    |
| Data for the last 10 years ago |        |                                |               |               |               |                                |
| 1997–1998                      | Autumn | 33.79 ± 16.25                  | 3.41 ± 8.02   | 20.35 ± 2.85  | 75.75 ± 8.33  | 2.62 ± 1.38                    |
|                                | Winter | 48.97 ± 15.77                  | 0.71 ± 2.70   | 20.50 ± 3.12  | 63.10 ± 10.08 | 2.66 ± 0.97                    |
|                                | Spring | 28.18 ± 10.19                  | 4.39 ± 9.38   | 23.80 ± 2.59  | 73.65 ± 13.96 | 2.55 ± 0.91                    |
|                                | Summer | 22.64 ± 6.16                   | 9.85 ± 16.93  | 24.60 ± 2.30  | 77.97 ± 8.42  | 2.59 ± 0.93                    |
| 1998–1999                      | Autumn | 37.98 ± 13.02                  | 1.98 ± 6.32   | 23.09 ± 1.37  | 70.71 ± 6.48  | 2.41 ± 0.94                    |
|                                | Winter | 55.72 ± 22.63                  | 0.38 ± 1.92   | 19.60 ± 3.00  | 63.19 ± 12.78 | 2.56 ± 1.09                    |
|                                | Spring | 30.59 ± 8.41                   | 10.11 ± 18.60 | 20.48 ± 1.64  | 70.39 ± 10.71 | 2.93 ± 1.05                    |
|                                | Summer | 21.70 ± 5.83                   | 15.37 ± 22.74 | 20.85 ± 1.94  | 77.41 ± 11.39 | 2.69 ± 0.69                    |
| 1999–2000                      | Autumn | 38.89 ± 10.39                  | 1.13 ± 4.93   | 19.07 ± 2.77  | 58.37 ± 26.40 | 12.93 ± 24.28                  |
|                                | Winter | 43.43 ± 14.26                  | 1.76 ± 4.45   | 16.81 ± 5.08  | 67.01 ± 12.31 | 2.49 ± 0.74                    |
|                                | Spring | 41.34 ± 16.47                  | 2.41 ± 7.44   | 20.96 ± 2.92  | 62.46 ± 9.52  | 3.59 ± 1.25                    |
|                                | Summer | 24.59 ± 8.96                   | 7.24 ± 10.95  | 22.46 ± 1.42  | 79.42 ± 10.20 | 2.70 ± 0.76                    |
| 2000–2001                      | Autumn | 34.76 ± 11.40                  | 0.37 ± 0.91   | 20.15 ± 2.84  | 73.36 ± 9.02  | 2.25 ± 0.66                    |
|                                | Winter | 47.31 ± 12.42                  | 0.00 ± 0.00   | 18.86 ± 2.40  | 62.19 ± 8.52  | 2.60 ± 0.80                    |
|                                | Spring | 29.67 ± 10.88                  | 3.69 ± 7.53   | 16.13 ± 11.03 | 71.91 ± 9.74  | 2.97 ± 0.76                    |
|                                | Summer | 21.88 ± 6.66                   | 3.92 ± 6.46   | 23.16 ± 0.89  | 78.67 ± 7.36  | 2.74 ± 0.59                    |
| 2001–2002                      | Autumn | 34.26 ± 16.39                  | 1.30 ± 5.36   | 20.70 ± 2.38  | 71.43 ± 8.59  | 2.32 ± 0.72                    |
|                                | Winter | 48.10 ± 12.92                  | 0.90 ± 3.57   | 19.09 ± 3.02  | 63.75 ± 13.30 | 2.34 ± 0.93                    |
|                                | Spring | 29.35 ± 9.19                   | 4.46 ± 10.43  | 22.18 ± 1.52  | 69.83 ± 11.93 | 2.53 ± 0.74                    |
|                                | Summer | 22.23 ± 5.19                   | 8.67 ± 17.03  | 22.66 ± 1.39  | 75.73 ± 9.20  | 2.51 ± 0.67                    |
| 2002–2003                      | Autumn | 33.15 ± 13.44                  | 1.56 ± 5.17   | 19.47 ± 2.75  | 74.28 ± 9.97  | 2.23 ± 0.85                    |
|                                | Winter | 41.30 ± 24.52                  | 0.52 ± 1.49   | 17.87 ± 2.40  | 57.88 ± 13.40 | 2.82 ± 0.93                    |
|                                | Spring | 31.52 ± 14.66                  | 7.93 ± 25.37  | 23.38 ± 2.64  | 64.74 ± 15.95 | 3.05 ± 1.13                    |
|                                | Summer | 17.90 ± 8.37                   | 8.60 ± 13.83  | 23.29 ± 1.52  | 74.95 ± 10.32 | 2.53 ± 1.12                    |
| 2003–2004                      | Autumn | 27.23 ± 9.80                   | 1.95 ± 4.63   | 18.67 ± 3.44  | 83.04 ± 5.90  | 2.45 ± 0.65                    |
|                                | Winter | 42.39 ± 19.53                  | 0.00 ± 0.00   | 17.49 ± 2.80  | 60.72 ± 11.59 | 2.59 ± 0.77                    |
|                                | Spring | 27.20 ± 18.99                  | 7.19 ± 13.25  | 21.40 ± 2.15  | 72.33 ± 18.31 | 2.91 ± 0.90                    |
|                                | Summer | 14.74 ± 8.96                   | 8.41 ± 11.95  | 22.37 ± 1.18  | 78.03 ± 11.27 | 2.87 ± 1.28                    |
| 2004–2005                      | Autumn | 25.27 ± 12.67                  | 0.76 ± 2.12   | 19.61 ± 2.26  | 74.72 ± 8.15  | 2.34 ± 0.52                    |
|                                | Winter | 29.61 ± 13.87                  | 0.58 ± 1.28   | 17.48 ± 2.11  | 72.09 ± 11.80 | 2.68 ± 1.00                    |
|                                | Spring | 39.42 ± 27.45                  | 3.75 ± 8.24   | 21.35 ± 2.48  | 69.85 ± 16.19 | 3.09 ± 0.86                    |
|                                | Summer | 27.40 ± 9.68                   | 3.70 ± 6.98   | 22.95 ± 1.07  | 66.50 ± 10.63 | 2.50 ± 0.72                    |
| 2005–2006                      | Spring | 24.09 ± 15.90                  | 2.84 ± 5.20   | 21.01 ± 2.64  | 74.92 ± 12.22 | 2.64 ± 0.62                    |
|                                | Summer | 15.29 ± 0.84                   | 7.05 ± 4.45   | 22.16 ± 1.05  | 84.50 ± 5.66  | 1.70 ± 0.33                    |

<sup>a</sup> C: concentration of the PM<sub>10</sub>; SD: standard deviation; P: precipitation; T: temperature; RH: relative humidity; WS: wind speed.

The visual analysis of particulate matter behavior collected in São Carlos-SP revealed that over the last few decades, there was an improvement in air quality. Agribusiness, one of the major contributors to air pollution, has faced and still faces constraints in certain practices, previously accepted in its production process. However, there is a need to constantly investigate concentrations of atmospheric matter so that the critical periods and emitting entities can be readily identified, to alert authorities for proper environmental control.

The proposed system allowed for the identification of higher intervals of pollutant concentration, in addition to comparing these data to climatic data, which was demonstrated in the case study. With this information, the probable causes and effects of climate change surrounding the city can be hypothesized. This acts as a starting point to address further research involving the air quality of outdoor environments. The integration of graphical representations and interactive techniques allowed for a reorganization of data according to how the visual representation was explored. These functionalities contributed to a set of important visualization tools for multidimensional time series analysis.

### Acknowledgment

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-Brazil (CAPES) - Finance Code 001, The Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), grant 132565/2016-1, São Paulo Research Foundation (FAPESP), grant 2012/14928-2, and Marcos Oishi for the technical and financial support in the execution of the samplings. The views expressed are those of the authors and do not reflect the official policy or position of the sponsors.

### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <https://doi.org/10.1016/j.apr.2019.03.001>.

### References

ABNT (Brazilian Association of Technical Standards), 1997. Methodology for the



- Determination of the Total Concentration of Suspended Particles in Air. <https://www.iso.org/standard/53581.html> Accessed in January 2014.
- Aigner, W., Miksch, S., Muller, W., Schumann, H., Tominski, C., 2008. Visual methods for analyzing time-oriented data. Visualization and computer graphics. *IEEE Trans. Vis. Comput. Graph.* 14 (1), 47–60. <https://doi.org/10.1109/TVCG.2007.70415>.
- Andrews, K., Kienreich, W., Sabol, V., Becker, J., Droschl, G., Kappe, F., Granitzer, M., Auer, P., Tochtermann, K., 2002. The InfoSky visual explorer: exploiting hierarchical structure and document similarities. *Inf. Vis.* 1, 166–181.
- Antanasijević, D., Pocajt, V., Perić-Grujić, A., Ristić, M., 2018. Multiple-input-multiple-output general regression neural networks model for the simultaneous estimation of traffic-related air pollutant emissions. *Atmos. Pollut. Res.* 9, 388–397. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.10.011>.
- Azhari, A., Latif, M.T., Mohamed, A.F., 2018. Road traffic as an air pollutant contributor within an industrial park environment. *Atmos. Pollut. Res.* 9 (4), 680–687. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.01.007>.
- Babbie, E.R., 2012. *The Practice of Social Research*, thirteenth ed. Babbie's.
- Biancofiore, F., Busilacchio, M., Verdecchia, M., Tomassetti, B., Aruffo, E., Bianco, S., Tommaso, S.D., Colangeli, C., Rosatelli, G., Carlo, P.D., 2017. Recursive neural network model for analysis and forecast of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>. *Atmos. Pollut. Res.* 8, 652–659. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2016.12.014>.
- Bootdee, S., Chantara, S., Prapamontol, T., 2016. Determination of PM<sub>2.5</sub> and polycyclic aromatic hydrocarbons from incense burning emission at shrine for health risk assessment. *Atmos. Pollut. Res.* 7, 680–689. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2016.03.002>.
- Bostock, M., Ogievetsky, V., Heer, J., 2011. D3: data-driven documents. *IEEE Transactions on Visualization and Computer Graphics*(1077-2626) vol. 17. IEEE Educational Activities Department, Piscataway, NJ, USA, pp. 2301–2309 dez.
- Brook, R.D., 2008. Review: cardiovascular effects of air pollution. *Clin. Sci.* 115, 175–187. <https://doi.org/10.1042/CS20070444>.
- CETESB (São Paulo State Environmental Technology and Sanitation Company). The State decree no.59,113 of 04/23/2013. <https://cetesb.sp.gov.br/ar/padroes-de-qualidade-do-ar/>, Accessed in November 2018.
- Chang, R., Ghoniem, M., Kosara, R., Ribarsky, W., Yang, J., Suma, E.A., Ziemkiewicz, C., Kern, D.A., Sudjianto, A., 2007. WireVis: visualization of categorical, time-varying data from financial transactions. In: *IEEE VAST*. IEEE Computer Society, pp. 155–162.
- CONAMA (Ministry of the Environment. National Council for the Environment). Resolution no.3 of 06/28/1990. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>, Accessed in April 2014.
- Craft, B., Cairns, P., 2005. Beyond guidelines: what can we learn from the Visual Information Seeking mantra. In: *Proceedings of 9th International Conference on Information Visualization*. IV '05, pp. 110–118. <https://doi.org/10.1109/IV.2005.28>.
- De Rooij, M.M.T., Heederik, D.J.J., Borlé, F., Hoek, G., Wouters, I.M., 2017. Spatial and temporal variation in endotoxin and PM10 concentrations in ambient air in a livestock dense area. *Environ. Res.* 153, 161–170. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.12.004>.
- Du, Y., Xu, X., Chu, M., Guo, Y., Wang, J., 2016. Air particulate matter and cardiovascular disease: the epidemiological, biomedical and clinical evidence. *J. Thorac. Dis.* 8 (1), 8–19. <https://doi.org/10.3978/j.issn.2072-1439.2015.11.37>.
- EEA Report, 2018. European Environment Agency. <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2018>, Accessed date: November 2018 Accessed in.
- Eick, S.G., Karr, A.F., 2002. Visual scalability. *J. Comput. Graph. Stat.* 11 (1), 22–43. <https://doi.org/10.1198/106186002317375604>.
- Ellis, G., Dix, A., 2007. A taxonomy of clutter reduction for information visualization. *IEEE Trans. Vis. Comput. Graph.* 13 (6), 1216–1223.
- Energética, 2014. Amostrador de Grande Volume (AGV) para Partículas de até 10 µm (MP10). ENERGÉTICA IND. E COM. LTDA. Accessed in January 2018. [http://www.energetica.ind.br/wp/env1/wp-content/uploads/2016/01/env1\\_manual-mp10\\_rev\\_11.pdf](http://www.energetica.ind.br/wp/env1/wp-content/uploads/2016/01/env1_manual-mp10_rev_11.pdf).
- Franceschi, F., Cobo, M., Figueredo, M., 2018. Discovering relationships and forecasting PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> concentrations in Bogotá, Colombia, using artificial neural networks, principal component analysis, and k-means clustering. *Atmos. Pollut. Res.* 9, 912–922. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.02.006>.
- Goethem, A.V., Staals, F., Löffler, M., Dykes, J., Speckmann, B., 2016. Multi-granular trend detection for time-series analysis. *IEEE Trans. Vis. Comput. Graph.* 23 (1), 661–670. <https://doi.org/10.1109/TVCG.2016.2598619>.
- Harrower, M., Brewer, C.A., 2003. ColorBrewer.org: an online tool for selecting colour schemes for maps. *Cartogr. J.* 40 (1), 27–37. <https://doi.org/10.1179/000870403235002042>.
- Heer, J., Shneiderman, B., 2012. Interactive Dynamics for visual analysis. *Commun. ACM* 55 (4), 45–54. <https://doi.org/10.1145/2133806.2133821>.
- Heer, J., Kong, N., Agrawala, M., 2009. Sizing the horizon: the effects of chart size and layering on the graphical perception of time series visualizations. In: *Proceedings of the Conference on Human Factors in Computing Systems*, 8 April, Boston, MA, USA, pp. 1303–1312.
- Hoffman, D.D., 1998. *Visual Intelligence: How We Create what We See*, 1 ed. W. W. Norton and Company, Inc., New York.
- Hur, S.-K., Oh, H.-R., Ho, C.-H., Kim, J., Song, C.-K., Chang, L.-S., Lee, J.-B., 2016. Evaluating the predictability of PM<sub>10</sub> grades in Seoul, Korea using a neural network model based on synoptic patterns. *Environ. Pollut.* 218, 1324–1333. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.090>.
- IBGE, 2017. Brazilian Institute of Geography and Statistics. <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/sao-carlos/panorama>, Accessed date: December 2017 Accessed in.
- INMET, 2014. National Institute of Meteorology. <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/estacoesAutomaticas>, Accessed date: April 2014 Accessed in.
- Javed, W., Elmquist, N., 2012. Exploring the design space of composite visualization. In: *Proceedings of the 2012 IEEE Pacific Visualization Symposium*. IEEE Computer Society, Washington, DC, USA, pp. 1–8 PACIFICVIS '12.
- Javed, W., McDonnell, B., Elmquist, N., 2010. Graphical perception of multiple time series. *IEEE Trans. Vis. Comput. Graph.* 16 (6), 927–934. <https://doi.org/10.1109/TVCG.2010.162>.
- Jugel, U., Jerzak, Z., Hackenbroich, G., Markl, V., 2014. A visualization-oriented time series data aggregation. In: *Proceedings of 40th International Conference on Very Large Data Bases*, September 1–15, Hangzhou, China. *Proceedings of the VLDB Endowment*. vol. 7, pp. 797–808 10.
- Keogh, E., Lin, J., Truppel, W., 2003. Clustering of time series subsequences is meaningless: Implications for previous and future research. In: *Proceedings of the Third IEEE International Conference on Data Mining*, November 19–22.
- Korczak, J., Hernes, M., 2017. Deep learning for financial time series forecasting in A-Trader system. In: *Proceedings of the Federated Conference on Computer Science and Information Systems*, September 3–6, Prague, Czech Republic, <https://doi.org/10.15439/2017F449>.
- Marques, K.A., Celli, C.E., Passoni, J.H., Teixeira, D., Bachiega, E., Vidal, E.S., Carvalho, W.M., Aguiar, M.L., Coury, J.R., 2001. Assessment of atmospheric particulate matter in São Carlos-SP. *Environ. Manag. Health* 12, 17–25.
- Marzouni, M.B., Alizadeh, T., Banafsheh, M.R., Khorshiddoust, A.M., Ghozikali, M.G., Akbaripour, S., Sharifi, R., Goudarzi, G., 2016. A comparison of health impacts assessment for PM<sub>10</sub> during two successive years in the ambient air of Kermanshah, Iran. *Atmos. Pollut. Res.* 7, 768–774. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2016.04.004>.
- McKinley, S., Levine, M., 1998. Cubic Spline Interpolation. College of the Redwoods.
- McLachlan, P., Munzner, T., Koutsofios, E., North, S., 2008. Interactive visual exploration of system management time-series data. In: *Proceedings SIGCHI Conference on Human Factors in Computing Systems*, April 5–10, Florence, Italy.
- Mohammed, G., Karani, G., Mitchell, D., 2017. Trace elemental composition in PM10 and PM2.5 collected in Cardiff, Wales. *Energy Procedia* 111, 540–547.
- Murray, S., 2013. *Interactive Data Visualization for the Web*, first ed. O'Reilly Media, Inc.
- Myrtveit, I., Stensrud, E., Olsson, U.H., 2001. Analyzing data sets with missing data: an empirical evaluation of imputation methods and likelihood-based methods. *IEEE Trans. Softw. Eng.* 27 (11), 999–1013.
- NYTimes, 2012. The Facebook Offering: How it Compares? <https://archive.nytimes.com/www.nytimes.com/interactive/2012/05/17/business/dealbook/how-the-facebook-offering-compares.html?hp>, Accessed date: July 2018 Accessed in.
- Pan, S., Du, S., Wang, X., Zhang, X., Xia, L., Jiaping, L., Pei, F., Wei, Y., 2019. Analysis and interpretation of the particulate matter (PM10 and PM2.5) concentrations at the subway stations in Beijing, China. *Sustain. Cities Soc.* 45, 366–377. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2018.11.020>.
- Park, S., Kim, M., Kim, M., Namgung, H.-G., Kim, K.-T., Cho, K.H., Kwon, S.-B., 2018. Predicting PM<sub>10</sub> concentration in Seoul metropolitan subway stations using artificial neural network (ANN). *J. Hazard Mater.* 341, 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.050>.
- Pozza, S.A., Lima, E.P., Comi, T.T., Gimenes, M.L., Coury, J.R., 2010. Time series analysis of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10-2.5</sub> mass concentration in the city of São Carlos, Brazil. *Int. J. Environ. Pollut.* 41 (1/2), 90–108.
- Russo, A., Lind, P.G., Raischel, F., Trigo, R., Mendes, M., 2015. Neural network forecast of daily pollution concentration using optimal meteorological data at synoptic and local scales. *Atmos. Pollut. Res.* 6, 540–549. <https://doi.org/10.5094/APR.2015.060>.
- Sadana, R., Stasko, J., jun. 2016. Multiple Coordinated Visualizations for Tablets. *Computer Graphics Forum*, vol. 35. The Eurographics Association and John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, pp. 261–270.
- Shen, R., Schäfer, K., Schnelle-Kreis, J., Shao, L., Norra, S., Kramar, U., Michalke, B., Abbaszade, G., Streibel, T., Zimmermann, R., Emeis, S., 2018. Seasonal variability and source distribution of haze particles from a continuous one-year study in Beijing. *Atmos. Pollut. Res.* 9 (4), 627–633. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.12.013>.
- Shneiderman, B., 1996. The Eyes Have It: a task by data type taxonomy for information visualizations. In: *Proceedings IEEE Symposium on Visual Languages*, September 3–6, Boulder, Colorado, USA.
- SP, 2018. Brazil, São Paulo State Government. Accessed in. [http://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/legislacao/estadual/decretos/2009\\_Dec\\_Est\\_54487.pdf](http://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/legislacao/estadual/decretos/2009_Dec_Est_54487.pdf), Accessed date: July 2018.
- WHO, 2005. Health risk of particulate matter from long-range transboundary air pollution. World Health Organization Europe, Publication E88189, Denmark Joint WHO/Convention Task Force on the health aspects of air pollution. <http://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/ambient-outdoor-air-quality-and-health>, Accessed date: November 2018 Accessed in.
- Ziegler, H., Jenny, M., Gruse, T., Keim, D.A., 2010. Visual market sector analysis for financial time series data. In: *Proceedings IEEE Conference on Visual Analytics Science and Technology*, October 24–29, Salt Lake City, Utah, USA.

O segundo artigo, intitulado “*Particulate matter (PM10) from São Carlos-SP (Brazil): Spectroanalytical techniques to Evaluate and Determine Chemical elements*”, publicado no periódico *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* (DOI: <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1608977>), teve como propósito a identificação e quantificação de elementos químicos presentes no MP10 coletado no centro da cidade de São Carlos-SP, por meio de técnicas espectroanalíticas ( WD XRF, LIBS e ICP OES). Os dados utilizados neste trabalho foram: abril/2014 a abril/2015. O resultado dessas três técnicas, juntamente com a análise de componentes principais (PCA), o coeficiente de correlação de Pearson(R) e o fator de enriquecimento (FE), permitiram traçar um cenário sobre a origem dos elementos químicos que compõem o MP10 da cidade. A seguir, encontra-se o artigo supracitado, com todas as informações sobre as técnicas espectroanalíticas e respectivos resultados.

Taylor & Francis  
Taylor & Francis Group

**Title:** Particulate matter (PM10) from São Carlos-SP (Brazil): spectroanalytical techniques to evaluate and determine chemical elements

**Author:** Eduardo Carlos Alexandrina, ,  
Diego Victor Babos, et al

**Publication:** International Journal of Environmental Analytical Chemistry

**Publisher:** Taylor & Francis

**Date:** May 8, 2019

Rights managed by Taylor & Francis

LOGIN

If you're a **copyright.com user**, you can login to RightsLink using your copyright.com credentials.

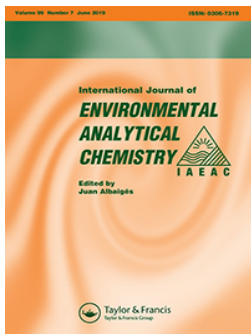
Already a **RightsLink user** or want to [learn more?](#)

### Thesis/Dissertation Reuse Request

Taylor & Francis is pleased to offer reuses of its content for a thesis or dissertation free of charge contingent on resubmission of permission request if work is published.

BACK

CLOSE WINDOW



# International Journal of Environmental Analytical Chemistry

ISSN: 0306-7319 (Print) 1029-0397 (Online) Journal homepage: <https://www.tandfonline.com/loi/geac20>


## Particulate matter (PM<sub>10</sub>) from São Carlos-SP (Brazil): spectroanalytical techniques to evaluate and determine chemical elements

Eduardo Carlos Alexandrina, Diego Victor Babos, Daniel Fernandes Andrade, Vinicius Câmara Costa, Elaine Schornobay Lui, Nivaldo Aparecido Corrêa, Mônica Lopes Aguiar & Edenir Rodrigues Pereira-Filho

To cite this article: Eduardo Carlos Alexandrina, Diego Victor Babos, Daniel Fernandes Andrade, Vinicius Câmara Costa, Elaine Schornobay Lui, Nivaldo Aparecido Corrêa, Mônica Lopes Aguiar & Edenir Rodrigues Pereira-Filho (2019) Particulate matter (PM<sub>10</sub>) from São Carlos-SP (Brazil): spectroanalytical techniques to evaluate and determine chemical elements, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 99:7, 653-669, DOI: [10.1080/03067319.2019.1608977](https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1608977)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1608977>

 View supplementary material 

 Published online: 08 May 2019.

 Submit your article to this journal 

 Article views: 48

 View Crossmark data 





## ARTICLE



## Particulate matter (PM<sub>10</sub>) from São Carlos-SP (Brazil): spectroanalytical techniques to evaluate and determine chemical elements

Eduardo Carlos Alexandrina<sup>a,b</sup>, Diego Victor Babos<sup>b</sup>, Daniel Fernandes Andrade<sup>b</sup>, Vinicius Câmara Costa<sup>b</sup>, Elaine Schornobay Lui<sup>c</sup>, Nivaldo Aparecido Corrêa<sup>d</sup>, Mônica Lopes Aguiar<sup>a</sup> and Edener Rodrigues Pereira-Filho<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemical Engineering, Federal University of São Carlos, São Carlos, Brazil; <sup>b</sup>Group of Applied Instrumental Analysis, Department of Chemistry, Federal University of São Carlos, São Carlos, Brazil; <sup>c</sup>Department of Environmental Engineering, Federal University of Technology of Paraná, Francisco Beltrão, Brazil; <sup>d</sup>Department of Hydraulics and Sanitation, School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, Brazil

### ABSTRACT

Chemical composition of PM<sub>10</sub> was studied during the period of 2014–2015 in the city of São Carlos, Brazil ('Dos Voluntários' Square). PM<sub>10</sub> samples were directly analysed by wavelength dispersive X-ray fluorescence – WD-XRF (Al, Ca, Ce, Cl, Fe, K, Mg, P, S, Si, Ti, V, and Zn), and by laser-induced breakdown spectroscopy – LIBS (Ba, Ca, Fe, K, Mg, Na, Si and Ti) both for qualitative purposes. For quantitative analysis of Al, Ba, Ca, Fe, K, Na, S, and Zn, the analytes were extracted from samples of PM<sub>10</sub> collected, in filters of glass fibre, with an extractive acid solution (HNO<sub>3</sub> and HCl) and determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry – ICP OES. Spatial variations of elemental concentrations (ng m<sup>-3</sup>) were significantly higher in winter Al (19.0), Ba (13.6), Ca (20.0), Na (27.0), S (37.1), and Zn (9.5), autumn showed the highest concentration of Na (26.4), spring showed the highest concentration of Fe (11.6), K (13.1) and also S (25.3) and summer did not show a high concentration in the comparison between the seasons at the site. Using principal component analysis (PCA), as a data interpretation tool, with the data obtained by the WD-XRF and LIBS it was not possible to obtain a good correlation, but with the data of ICP OES, it was possible to verify correlations between identified and determinate elements, with samples collected in the autumn, winter, spring and summer seasons in the city of São Carlos. These associated analytical techniques were excellent tools in environmental monitoring, through the analysis of PM<sub>10</sub> samples, presenting reliable and efficiency strategy, and based on the PCA and the EF equation was possible to draw the profile of the possible origins of these elements in the city.

### ARTICLE HISTORY


Received 6 September 2018

Accepted 8 April 2019

### KEYWORDS

PM<sub>10</sub> pollution; analytical techniques; principal component analysis; enrichment factor

**CONTACT** Edener Rodrigues Pereira-Filho  [erpf@ufscar.br](mailto:erpf@ufscar.br)

 Supplemental data for this article can be accessed [here](#)

© 2019 Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group

## 1. Introduction

PM10 is inhalable particulate matter whose aerodynamic diameter is smaller than or equal to 10  $\mu\text{m}$ . Depending on the size distribution in the 0–10  $\mu\text{m}$  range, these particles may be retained in the upper respiratory tract or penetrate deeper into the pulmonary alveoli or cause disease in the cardiovascular system [1–3].

There is growing interest in the identification and quantification of chemical elements in PM10 that are harmful to human health [4–6]. In the last 10 years, several papers have been published [7–15], in which they reported the use of spectroanalytical techniques such as: energy dispersive X-ray fluorescence (ED-XRF), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), total-reflection X-ray fluorescence (TXRF), and non-spectroanalytical techniques as ion chromatography (IC), instrumental neutron activation analysis (INAA), infrared spectroscopy (IR) and particle-induced X-ray emission (PIXE). The main goal of these papers was to identify and quantify elements that make up the PM10 matrix in the atmospheric air of selected cities. For this purpose, spectroanalytical techniques can also include wavelength dispersive X-ray fluorescence (WD-XRF), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES), and laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). These alternatives are important instrument for qualitative and quantitative analysis of chemical elements harmful to health in samples from anthropogenic and natural sources.

WD-XRF and LIBS are very attractive for the analysis of environmental samples, since it allows the direct analysis of solid samples with minimal or no treatment, besides the possibility of the *in situ* analysis. WD-XRF employs crystals as dispersers of characteristic wavelengths of a chemical element, emitted during the phenomenon of atomic fluorescence in solid and liquid samples [16]. The advantages of WD-XRF include good accuracy, precision, the ability to perform multi-element sequential determinations (typically from Na to U), non-destructive analysis, low limits of detection, and, in several applications, no requirement for sample preparation [17–19]. Limitations of the technique are the need for methods for the correction of matrix effects, as well as for enhancement of characteristic X-rays, due to the interactions among the elements present in the sample [20,21].

LIBS is an optical emission analytical technique that employs a focused laser pulse to create a micro-plasma on the surface of a solid sample, in order to obtain emission spectra of the chemical elements [22]. Its advantages include fast measurements (in a few seconds), high sensitivity for light elements (H, Be, Li, C, N, O, Na, and Mg), and little or no sample preparation. LIBS has been used to determine the elemental compositions of soils and plants [23], foods [24,25], rubber composites [26], and polymers from waste electrical and electronic equipment [27–29], among others [30]. The limitations of this technique are related to difficulties to obtain homogeneous samples and solid calibration standards, the low repeatability, and high limits of detection [31].

ICP OES is based on the ionisation of the elements under an intense argon plasma atmosphere [32]. It has several advantages, including high sensitivity, low limits of detection, and fast multi-element analysis. Limitations include complex and time-consuming sample handling and preparation, contamination risk, destructive analysis, and high sample consumption [33,34]. There are numerous applications for ICP OES, such as the analysis of foods [35,36], geological materials [37], and crude oil samples [38].

Scientific studies involving analysis of environmental problems always need a great number of samples and analytes to be determined. Thus, generating a large amount of data and its interpretation is not easy when univariate approaches are used. In this sense, the use of the chemometric tools has become indispensable for interpretation of analytical data. One of the widely used for the interpretation of chemical data is principal component analysis (PCA). PCA enables the evaluation of several variables simultaneously, reducing dimensionality of the data matrix, extracting relevant information [39]. The main goal is to simplify the analysis of data for numerous variables. New variables, named principal components (PCs), are calculated from linear combinations of the originals, based on maximum variation. In this way, the first set of PCs describes most of the variation in the data set, while the other set describes the next highest variation. The data set is then presented graphically as plots of scores and loadings, which provide information about the samples and the variables, respectively [40].

In the literature, there are several studies [41–45] that used mathematical models and computational tools, such as The Positive Matrix Factorisation (PMF) and Chemical mass balance (CMB). These studies have demonstrated that the chemical elements determined by spectroanalytical techniques that compose of airborne particulate matter collected in various cities around the world, come from different sources. These sources arising from anthropogenic actions (e.g. vehicular emissions or industries) or natural processes (resuspension of soils), regardless of the seasons (autumn, winter, spring and summer) or periods (rainy and dry) of the year. For example, Bernardoni et al. [41] verified that in summer the high concentration of Al and Ca has as main source of origin the resuspension of dust, vehicular emissions, industry and construction works and in the winter, the Fe, K, Zn of vehicular traffic and wood fires; Ramírez et al. [44] verified that the rainy season had high concentrations of Al, Ca and Fe that were associated with fugitive dust, road dust and vehicular emissions.

In the literature, it is rare to find studies that reports the use of WD-XRF [46] and there are no studies that report the use of LIBS in the analysis of PM10 samples. Thus, the goal of this study was to identify by WD-XRF and LIBS, and to quantification by ICP OES the chemical composition in PM10 samples collected from São Carlos-SP (Brazil) during the 2014–2015 period and source profiles.

## 2. Experimental

### 2.1. Sampling location in São Carlos city

The city of São Carlos was founded in 1857, during the period of expansion of coffee cultivation. The municipality (Figure 1) covers an area of 1,137 km<sup>2</sup> and is located near the geographical centre of the State of São Paulo (22° S, 48° W). The urban area corresponds to 6% of the total area. The region has a mild climate, with an average annual temperature of 19.6°C and average air relative humidity of 76% in summer and 54% in winter [47]. São Carlos is a medium-sized city with important academic, technological, and industrial activities. The industrial sector includes the manufacture of consumer goods, textiles, ceramics, and mechanical systems.

The city is a gateway for the Brazil-Bolivia gas pipeline. The agribusiness sector is well developed, including livestock farming (for beef and milk production), extensive sugar

cane cultivation (for sugar and ethanol production), and cellulose production. São Carlos can be considered representative of medium-sized cities in southeastern Brazil, with characteristics similar to those of as the municipalities of Ribeirão Preto, Piracicaba, and São José do Rio Preto, among others, where rural and urban industrial activities are of equal importance. These features justify the importance of air quality monitoring and the selection of São Carlos as a focus for research [48].

The PM<sub>10</sub> monitoring site in the central area of the city was located in the 'Dos Voluntários' public square (latitude 22°1'12''S; longitude 47°53'24''W), which was considered appropriate due to its geographic location, considering the demographic distribution, and the concentration of pollution sources (see details in Figure 1).

## 2.2. PM<sub>10</sub> sampling

Samples were collected daily during the period from 04/16/2014 to 04/16/2015, totalling 309 days of collection. Precipitation, temperature, relative humidity and wind speed recorded during the collection periods were obtained through the platform of the National Institute of Meteorology of the Brazilian Federal Government and is presented in Table 1 [49]. The samples were collected using filters (Energética Ind., Brazil) of glass fibre (Whatman EPM2000) by means of a large volume sampler (Hi-Vol) (Model 1200/MFC, Graseby-GMW). In the Environmental Control Laboratory of the Chemical Engineering Department of the Federal University of São Carlos, the filters were previously conditioned in a desiccator with silica gel. The parameters presented in the next lines describe the conditions:

- All procedures were performed for 24 h before collection, at a temperature of 25°C to 30°C and controlled relative humidity of less than 60%, with a variation of less than 5%, measured by a thermo-hygrometer (INCOTERM TFA-7429, Brazil) coupled to the equipment.



**Figure 1.** Map indicating the locations of the city of São Carlos and the sampling site.

**Table 1.** Precipitation, temperature, relative humidity and speed of the winds in the autumn, winter, spring and summer seasons from 04/16/2014 to 04/16/2015.

| Season | Statistical parameters | Precipitation (mm) | Temperature (°C) | Relative humidity (%) | Wind speed (ms <sup>-1</sup> ) |
|--------|------------------------|--------------------|------------------|-----------------------|--------------------------------|
| Autumn | Average                | 2.39               | 20.59            | 69.69                 | 0.95                           |
|        | Maximum                | 72.60              | 25.80            | 95.67                 | 3.10                           |
|        | Median                 | 0.00               | 20.93            | 67.00                 | 1.00                           |
|        | Minimum                | 0.00               | 7.20             | 52.50                 | 0.00                           |
|        | Standard deviation     | 9.37               | 3.15             | 10.22                 | 0.65                           |
| Winter | Average                | 1.07               | 19.97            | 58.94                 | 1.09                           |
|        | Maximum                | 35.80              | 29.70            | 94.33                 | 3.73                           |
|        | Median                 | 0.00               | 20.20            | 58.00                 | 1.00                           |
|        | Minimum                | 0.00               | 10.90            | 28.00                 | 0.00                           |
|        | Standard deviation     | 5.15               | 3.45             | 14.05                 | 0.73                           |
| Spring | Average                | 4.83               | 23.69            | 62.18                 | 1.31                           |
|        | Maximum                | 52.00              | 31.80            | 92.00                 | 3.77                           |
|        | Median                 | 0.00               | 23.60            | 60.83                 | 1.00                           |
|        | Minimum                | 0.00               | 15.37            | 34.00                 | 0.00                           |
|        | Standard deviation     | 10.74              | 3.13             | 16.59                 | 0.87                           |
| Summer | Average                | 6.17               | 21.29            | 76.23                 | 0.92                           |
|        | Maximum                | 36.80              | 28.46            | 95.00                 | 4.80                           |
|        | Median                 | 3.00               | 22.30            | 75.50                 | 0.67                           |
|        | Minimum                | 0.00               | 12.00            | 52.33                 | 0.00                           |
|        | Standard deviation     | 9.14               | 4.24             | 11.06                 | 0.86                           |

The mass of the filters was precisely weighed before and after the collections on an electronic scale with precision 0.100 mg (Model AY220, Shimadzu). The sampling took place at 'Dos Voluntários' square, in the centre of São Carlos city, starting at 6 am (UTC-03), with Hi-Vol operating range at a minimum flow rate of 1.10 to maximum with 1.20 m<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>, continuously for 24 h [50].

The concentrations of PM<sub>10</sub>, expressed in µg m<sup>-3</sup>, were calculated from the ratio between the difference in the mass (*M*, g) of the filters after and before collection, by the standard volume (*V<sub>p</sub>*, m<sup>3</sup>) of air sampled, multiplied by the conversion factor 10<sup>6</sup> µg\*g<sup>-1</sup>:

$$C_{PM10} = \frac{10^6 * M}{V_p} \quad (1)$$

### 2.3. Analysis for LIBS and WD-XRF

After the samplings, the filters were folded in half and placed inside waterproof envelopes. After the collection campaign was completed, they were sent to the Group of Applied Instrumental Analysis, Department of Chemistry, Federal University of São Carlos, Brazil, for identification and quantification of elemental composition.

For each of the filters (size 203 mm × 254 mm), four fragments were cut at 38 mm in diameter and conditioned in disposable Petri dishes. Sets of 1013 and 983 fragments were used in the WD-XRF and LIBS analyses, respectively.

### 2.4. Sample preparation for analysis by ICP OES

In the case of ICP OES analysis, the IO-3.1 reference method (EPA/625/R-96/010a) was employed for acid extraction of the filter materials [51]. The criteria for choosing the samples PM<sub>10</sub> were the high concentration of PM<sub>10</sub>, which means low precipitation or it did not rain,

and the low concentration of PM<sub>10</sub> means high precipitation and temperature. Thus, each filter was cut into three fragments and quantitative analysis was performed using a set of 183 fragments of PM<sub>10</sub> (61 filters x 3 fragments per filters) and 9 samples of blank. Details about each sample such as the concentration of PM<sub>10</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) and environmental conditions (precipitation and temperature) are shown in [Table 2](#).

The concentrations of Al, Ba, Ca, Fe, K, Na, S, and Zn were determined by ICP OES after acid extraction. The extraction was performed using 300 mg portions of the glass fibre filters (containing PM<sub>10</sub>), which were precisely weighed into PFA tubes, followed by addition of 10 mL of an acid mixture containing 6% ( $\text{v v}^{-1}$ ) HNO<sub>3</sub> and 16% ( $\text{v v}^{-1}$ ) HCl. The tubes were closed and kept at 90°C for 30 min in a digester block. After cooling, 10 mL of ultrapure water was added and the solutions were filtered into 50 mL polypropylene tubes for subsequent analysis.

## 2.5. Instrumentation

A Perform-X ARL instrument (Thermo Fisher, Madison, WI, USA) was used for qualitative and direct analysis of the filters by WD-XRF for Al, Ca, Ce, Cl, Fe, K, Mg, P, S, Si, Ti, V, and Zn. The samples were irradiated with primary X-ray emissions from a rhodium (Rh) tube (4200 W). The X-rays emitted due to the electronic transitions of the elements passed through collimators and entered the optical section of the equipment, where they were reflected by specific crystals. The detectors recorded the counts per second of the X-ray emission lines of the analytes, using different diffraction crystals. Each crystal reflected different wavelength regions, ranging from 0.124 Å (0.0124 nm) (LiF220) to 162.662 Å (16.2662 nm) (AX16c). The instrument was equipped with 5 crystals for wavelength dispersion, 4 collimators (0.15, 0.40, 1.00, and 2.60 mm), 2 detectors, a flow proportional counter (FPC) and a scintillation counter (SC). For all the elements evaluated in this study, only the K $\alpha$  electronic transition was monitored.

LIBS spectra for Ba, Ca, Fe, K, Mg, Na, Si and Ti were obtained using a J200 system (Applied Spectra, Fremont, CA, USA). The instrument consisted of an Nd: YAG laser with emission at a wavelength of 1064 nm and a 6-channel CCD spectrometer covering a range from 186 to 1042 nm. The spectral resolution was <0.1 nm for the ultraviolet (UV) to visible (VIS) region, and <0.12 nm for the VIS to near-infrared (NIR) region. Axiom 2.5 software from the same manufacturer was used to control the instrument operating parameters including the laser pulse energy (0 to 100 mJ), the delay time (0–2  $\mu\text{s}$ ) and the spot size (50–250  $\mu\text{m}$ ). The Axiom 2.5 software was also used to control the sample movement provided by an automated XYZ stage and a 1280 × 1024 complementary metal oxide semiconductor (CMOS) colour camera imaging system. The gate width was 1.05 ms, which was the time required for the spectrometer to record the emission signals. The signal acquisition total time for each sample was 2 min, spectra were recorded using seven horizontal and six vertical scans and a total of 600 spectra were acquired for each sample. Table 15 in Supplementary Material shows the optimised instrumental conditions for qualitative analyses by WD-XRF and LIBS.

Determination of the Al, Ba, Ca, Fe, K, Na, S, and Zn concentrations by ICP OES was performed by iCAP 6000 instrument (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) that allowed sequential emission signal collection using both axial and radial viewings. The instrumental parameters are shown in Table 25 in Supplementary Material.



**Table 2.** Samples used in the analysis with ICP OES of stations (autumn, winter, spring and summer) from 04/16/2014 to 03/13/2015.

| Season | Date       | PM10 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) | Precipitation(mm) | Temperature(°C) | Season     | Date       | PM10 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) | Precipitation(mm) | Temperature(°C) |
|--------|------------|-------------------------------|-------------------|-----------------|------------|------------|-------------------------------|-------------------|-----------------|
| Autumn | 04/16/2014 | 18.27                         | 3.80              | 21.70           | Spring     | 09/25/2014 | 22.58                         | 5.50              | 21.80           |
|        | 04/26/2014 | 27.33                         | 0.00              | 23.70           |            | 10/10/2014 | 49.44                         | 0.00              | 26.55           |
|        | 05/17/2014 | 48.34                         | 0.00              | 16.90           |            | 10/13/2014 | 58.42                         | 0.00              | 28.15           |
|        | 05/19/2014 | 49.08                         | 0.00              | 21.00           |            | 10/14/2014 | 66.41                         | 0.00              | 29.35           |
|        | 05/23/2014 | 15.19                         | 38.80             | 18.90           |            | 10/15/2014 | 60.49                         | 0.00              | 28.40           |
|        | 05/24/2014 | 14.94                         | 5.80              | 19.15           |            | 10/16/2014 | 84.61                         | 0.00              | 28.20           |
|        | 05/29/2014 | 27.10                         | 0.00              | 16.95           |            | 10/18/2014 | 50.06                         | 0.00              | 22.20           |
|        | 05/31/2014 | 43.23                         | 0.00              | 19.20           |            | 10/20/2014 | 25.72                         | 2.70              | 19.10           |
|        | 06/02/2014 | 25.40                         | 3.00              | 19.55           |            | 10/21/2014 | 28.29                         | 0.00              | 21.70           |
|        | 06/07/2014 | 50.81                         | 0.00              | 22.95           |            | 10/27/2014 | 23.92                         | 52.00             | 20.60           |
| Winter | 06/26/2014 | 49.36                         | 0.00              | 20.05           | 11/05/2014 | 15.93      | 36.00                         | 21.80             |                 |
|        | 06/28/2014 | 50.01                         | 0.00              | 21.05           | 11/08/2014 | 18.38      | 44.80                         | 23.23             |                 |
|        | 07/03/2014 | 44.03                         | 0.00              | 22.30           | 11/14/2014 | 20.82      | 13.80                         | 23.33             |                 |
|        | 07/10/2014 | 12.99                         | 8.20              | 18.85           | 11/22/2014 | 23.45      | 0.80                          | 23.57             |                 |
|        | 07/25/2014 | 18.71                         | 20.30             | 13.85           | 11/26/2014 | 12.65      | 18.40                         | 22.50             |                 |
|        | 08/04/2014 | 47.97                         | 0.00              | 21.50           | 12/09/2014 | 7.04       | 5.60                          | 23.37             |                 |
|        | 08/14/2014 | 20.86                         | 1.30              | 13.90           | 12/14/2014 | 9.60       | 22.60                         | 23.13             |                 |
|        | 08/24/2014 | 48.32                         | 0.00              | 24.70           | 12/15/2014 | 24.35      | 6.40                          | 23.30             |                 |
|        | 08/26/2014 | 59.52                         | 0.00              | 29.70           | 12/15/2014 | 10.45      | 28.40                         | 25.07             |                 |
|        | 09/03/2014 | 16.15                         | 35.80             | 21.70           | 12/23/2014 | 6.68       | 36.80                         | 14.33             |                 |
|        | 09/14/2014 | 48.45                         | 0.00              | 25.25           | 01/29/2015 | 11.92      | 8.00                          | 16.30             |                 |
|        | 09/15/2014 | 49.49                         | 0.00              | 19.4            | 01/31/2015 | 14.40      | 0.00                          | 17.70             |                 |
|        | 09/16/2014 | 48.12                         | 0.00              | 23.25           | 02/03/2015 | 17.70      | 33.80                         | 24.10             |                 |
|        | 09/18/2014 | 62.26                         | 0.00              | 24.45           | 02/04/2015 | 12.87      | 12.60                         | 13.90             |                 |
|        | 09/19/2014 | 51.10                         | 0.00              | 25.30           | 02/11/2015 | 11.34      | 11.80                         | 23.60             |                 |
|        | 09/21/2014 | 16.02                         | 35.50             | 21.85           | 02/18/2015 | 6.81       | 24.30                         | 14.10             |                 |
|        |            |                               |                   |                 | 02/21/2015 | 20.48      | 0.00                          | 27.00             |                 |
|        |            |                               |                   |                 | 02/25/2015 | 7.97       | 30.20                         | 25.80             |                 |
|        |            |                               |                   |                 | 02/26/2015 | 11.76      | 14.50                         | 24.30             |                 |
|        |            |                               |                   |                 | 02/28/2015 | 12.55      | 8.00                          | 24.00             |                 |
|        |            |                               |                   | 03/03/2015      | 26.08      | 0.00       | 25.67                         |                   |                 |
|        |            |                               |                   | 03/08/2015      | 8.36       | 3.40       | 21.53                         |                   |                 |
|        |            |                               |                   | 03/09/2015      | 7.85       | 13.00      | 20.73                         |                   |                 |
|        |            |                               |                   | 03/12/2015      | 14.12      | 9.60       | 22.30                         |                   |                 |
|        |            |                               |                   | 03/13/2015      | 11.50      | 3.00       | 21.90                         |                   |                 |

## 2.6. Exploratory analysis of the data sets

For the three techniques used in this study, exploratory analysis of the data was performed using PCA, for the purposes of normalisation/standardisation, data inspection, and treatment. The treatment was aided by the following computational programmes: MATLAB R2017b, Pirouette 4.5, OriginPro2016, LIBS++, and Aurora (Applied Spectra). The WD-XRF and ICP OES data were autoscaled (mean equal to zero and unit variance), while the LIBS data were mean-centred (mean equal to zero).

The data acquired by ICP OES were also subjected to another exploratory analysis, the Pearson's correlation coefficient [52–54]. This correlation ( $R$ ) is mostly sensitive to linear relationships between two or more variables (the chemical elements). It ranges from  $-1$  to  $1$ , with higher absolute values indicating better dependency between the variables.

## 3. Results and discussion

### 3.1. The concentrations of PM10

Figure 2 shows the average and standard deviation of concentrations of PM10 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) observed in autumn, winter, spring and summer seasons from 04/16/2014 to 04/16/2015.

For the comparison among the averages of the PM10 concentration, the analysis of variance (ANOVA) was used, and the averages were different with a significance level of 95% ( $p < 0.05$ ). The averages were 29, 36, 27 and 13  $\mu\text{g m}^{-3}$ , respectively (Figure 2). These results are in agreement with the scientific evidence on the seasonality interference in the concentration of atmospheric particles in the air [55–58]. It was verified that there is a tendency

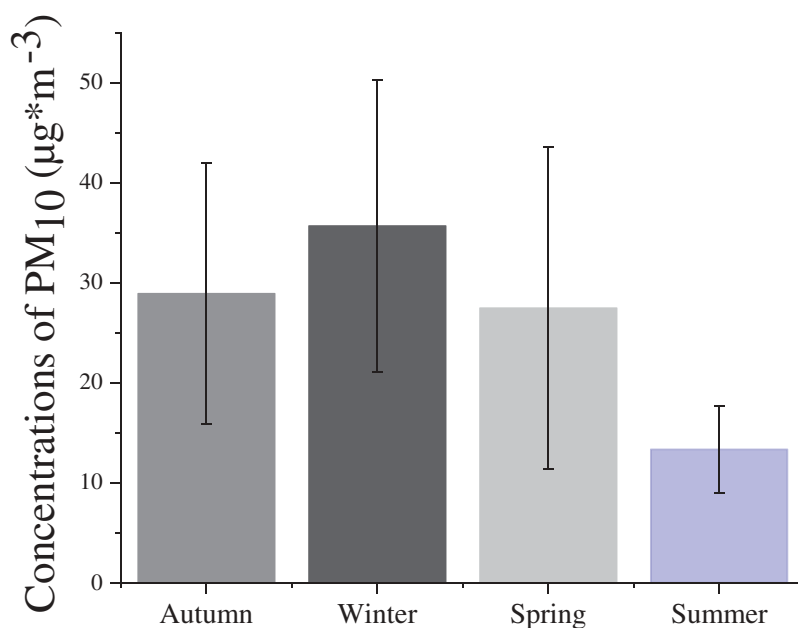


Figure 2. Concentrations (average  $\pm$  standard deviation) of PM10 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) observed in autumn, winter, spring and summer seasons from 04/16/2014 to 04/16/2015.



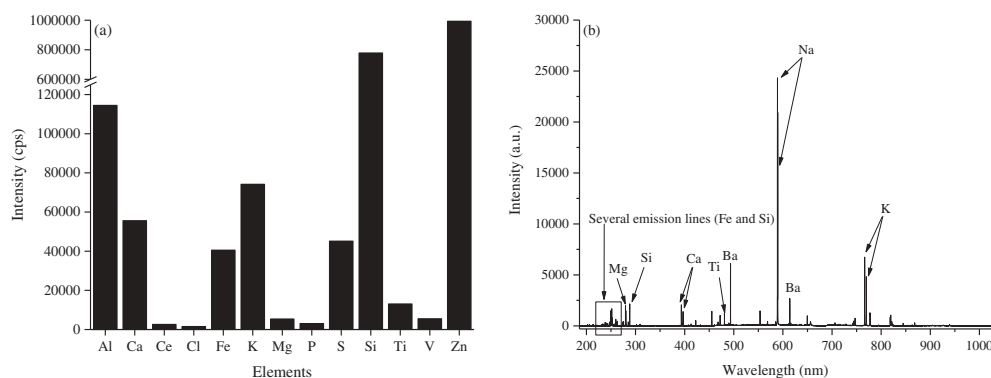
of growth of the concentration of PM<sub>10</sub> from autumn (29  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) to winter (36  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), that is associated to low rainfall rates, temperature and relative humidity and high wind speed.

This trend is interrupted in the spring (27  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) by the fact began to be registered high volumes of rain, temperature, relative humidity, except for the wind speed variable, which in this case, the average was higher than those recorded in previous seasons. And finally, the concentration decreases, due to the inversion of the tendency of the meteorological variables, favouring large volumes of rain, as shown in Table 1. From the winter to the first half of spring, vegetation burnings in the region were recorded, particularly the burning of sugar cane, which is characterised by being strong in the cultivation of this product. Regarding to São Paulo State Environmental Technology and Sanitation Company (CETESB) [59], the air quality standard for PM<sub>10</sub> is 40  $\mu\text{g.m}^{-3}$  for the annual average and 120  $\mu\text{g.m}^{-3}$  for the daily average. The daily and annual average concentrations of PM<sub>10</sub> did not exceed the CETESB standards. Table 3 shows the comparison the annual average in the present study and, other cities [60,61]. The city of São Carlos presented an average annual concentration of PM<sub>10</sub> (28  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) lower than the city of Rio de Janeiro, and greater than Amsterdam, Antwerp, Leicester, and Lille (Table 3). São Carlos has a strong industrial production reinforcing the need for continuous monitoring of PM<sub>10</sub> in this region. With regard to World Health Organization (WHO), the air quality standard for PM<sub>10</sub> is 20  $\mu\text{g.m}^{-3}$  for the annual average. All cities, except Leicester, presented average annual concentrations higher than the value established by WHO. The epidemiological studies showed a trend of increase of pollution particulate matter levels with the increase in the number of cases and hospitalisations for cardiorespiratory diseases [62–64].

According to the PM<sub>10</sub> concentration projections from the European commission for the atmospheric observatory [65] that includes projections up to 2050 (with intervals of 10 years), the city of São Carlos presented an annual average of the concentration of upper PM<sub>10</sub> higher than 33 cities for 2010. The present annual average value will higher than those observed for 38 cities in 2020 and 39 from 2030 to 2050. A total of 807 cities were analysed. The projection shows that no city has exceeded or will exceed the limit of the 40  $\mu\text{g/m}^3$  set by the European Union (EU) and 767 cities have exceeded or will exceed the WHO threshold (20  $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

**Table 3.** Average annual concentrations of PM<sub>10</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) measured at various sampling urban cities and this work.

| City                      | Sampling period       | PM10    |         |        |         | Standard deviation | Reference  |
|---------------------------|-----------------------|---------|---------|--------|---------|--------------------|------------|
|                           |                       | Average | Maximum | Median | Minimum |                    |            |
| São Carlos, Brazil        | 04/16/2014–04/16/2015 | 28      | 92      | 25     | 4       | 15                 | This study |
| Rio de Janeiro, Brazil    | 06/2012–06/2013       | 43      | 214     | -      | 5       | 28                 | [60]       |
| Amsterdam, Netherlands    | 04/01/2013–05/31/2014 | 21      | 85      | 18     | 6       | 11                 | [61]       |
| Antwerp, Belgium          | 04/01/2013–05/31/2014 | 25      | 100     | 21     | 7       | 12                 |            |
| Leicester, United Kingdom | 04/01/2013–05/31/2014 | 16      | 77      | 13     | 2       | 10                 |            |
| Lille, France             | 06/05/2013–05/31/2014 | 22      | 98      | 18     | 4       | 13                 |            |



**Figure 3.** Direct qualitative analysis of the PM<sub>10</sub> using (a) WD-XRF and (b) LIBS (characteristic spectra) applied to samples obtained in autumn, winter, spring and summer seasons from 04/16/2014 to 04/16/2015.

### 3.2. Direct analysis by WD-XRF and LIBS

The WD-XRF and LIBS techniques (Figure 3) make it possible to obtain fast elemental composition information in the samples with minimal or no sample preparation. Thus, the filter papers containing PM<sub>10</sub> were analysed in order to obtain qualitative information of the chemical profile of these collected samples. In first step, samples were analysed using the WD-XRF technique (Figure 3(a)), the chemical elements found were: Al, Ca, Ce, Cl, Fe, K, Mg, P, S, Si, Ti, V and Zn. Posteriorly, with the LIBS technique (Figure 3(b)), the identified elements were: Ba, Ca, Fe, K, Mg, Na, Si and Ti. The PCA method used here in these data (data not shown) did not help extract useful information from complex data sets. That is, the PCA did not provide information on the seasonal behaviour of each chemical element

**Table 4.** Concentrations ( $\text{ng m}^{-3}$ ) of elements found in the PM<sub>10</sub> samples collected in the autumn, winter, spring and summer seasons from 04/16/2014 to 03/13/2015.

| Statistical parameters |                    | Al   | Ba   | Ca   | Fe   | K    | Na   | S     | Zn   |
|------------------------|--------------------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| Autumn                 | Average            | 10.0 | 8.5  | 4.8  | 3.4  | 9.1  | 26.4 | 2.2   | 6.8  |
|                        | Maximum            | 22.1 | 23.0 | 9.9  | 8.0  | 22.3 | 59.4 | 6.1   | 16.4 |
|                        | Median             | 6.7  | 5.9  | 3.2  | 2.8  | 4.8  | 17.3 | 1.7   | 5.0  |
|                        | Minimum            | 1.8  | 0.5  | 0.4  | 0.3  | 0.8  | 3.6  | 0.9   | 0.2  |
|                        | Standard deviation | 8.9  | 8.6  | 4.1  | 2.9  | 9.0  | 23.7 | 1.6   | 6.8  |
| Winter                 | Average            | 19.0 | 13.6 | 20.0 | 11.4 | 9.1  | 27.0 | 37.1  | 9.5  |
|                        | Maximum            | 37.9 | 32.5 | 45.7 | 24.0 | 23.4 | 66.4 | 100.5 | 28.3 |
|                        | Median             | 21.1 | 10.6 | 12.7 | 9.6  | 7.0  | 18.5 | 23.3  | 6.7  |
|                        | Minimum            | 5.2  | 3.9  | 2.3  | 0.3  | 2.4  | 7.3  | 0.5   | 2.5  |
|                        | Standard deviation | 10.3 | 9.2  | 15.8 | 8.0  | 6.3  | 19.8 | 41.0  | 7.5  |
| Spring                 | Average            | 11.5 | 4.2  | 13.9 | 11.6 | 13.1 | 17.9 | 25.3  | 6.0  |
|                        | Maximum            | 44.8 | 30.2 | 75.3 | 62.6 | 73.8 | 94.7 | 174.3 | 32.1 |
|                        | Median             | 4.4  | 9.7  | 2.3  | 0.6  | 2.9  | 35.3 | 1.1   | 13.0 |
|                        | Minimum            | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD  | <LOD |
|                        | Standard deviation | 14.9 | 8.3  | 23.2 | 20.6 | 21.1 | 30.2 | 52.7  | 10.3 |
| Summer                 | Average            | 2.1  | 1.1  | 0.2  | 0.1  | 2.0  | 5.5  | 0.1   | 2.0  |
|                        | Maximum            | 6.7  | 3.3  | 0.9  | 0.5  | 6.4  | 18.4 | 0.6   | 6.0  |
|                        | Median             | 1.9  | 1.1  | 0.1  | 0.1  | 1.9  | 5.3  | 0.1   | 1.7  |
|                        | Minimum            | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD | <LOD  | <LOD |
|                        | Standard deviation | 2.2  | 1.1  | 0.3  | 0.1  | 2.1  | 5.7  | 0.2   | 2.1  |

in PM10 in the seasons. On the other hand, representative samples, those that presented the lowest and the highest scores values, were selected for further analysis.

### 3.3. Determination of multi-element concentration by ICP OES

Table 4 presents a statistical summary showing the average, maximum, median, minimum and standard deviation values of concentrations of the elements determined in the samples obtained in the autumn, winter, spring, and summer seasons. The limits of detection (LOD) were calculated using Equation 2, where BEC is the background equivalent concentration (average blank signal/slope of the analytical curve) and RSD is the relative standard deviation for 10 measurements of blank solutions [66]:

$$\text{LOD} = \frac{3 \times \text{BEC} \times \text{RSD}}{100} \quad (2)$$

As the WD-XRF and LIBS techniques did not help to clarify the understanding of the multi-element seasonal behaviour, a third technique (ICP OES) was applied. ICP OES technique helped to clarify the spatial behaviour of the samples (scores plot, Figure 1Sa in Supplementary Material) in function of the chemical elements (loadings, Figure 1Sb in Supplementary Material). In Figure 1Sa in Supplementary Material, the red circles and the grey rectangles represent the spatial distribution of the samples (scores). In the positive part of PC1, the red circles represent the samples from September to October (1st fortnight) and the grey rectangles, referring to the months of May (1st fortnight), June, July, August (2nd fortnight), October (2nd fortnight), February (2nd fortnight) and March (1st fortnight). On the positive side of PC2, these are exclusively samples of grey rectangles. In the negative part of PC2, the presence of samples of the red circles and the grey rectangles April, May (2nd fortnight), November, December, February (1st fortnight) were observed. Already in the negative part of PC1, only samples of the grey rectangles. In Figure 1Sb in Supplementary Material, we observe the distribution of the elements (loadings) that corroborates with the spatial distribution of the samples. For this technique, the PCA method used, helped extract useful information from the complex data set. That is, it was possible to observe the spatial distribution of the chemical elements in the months of the year. The two PCs accounted for 87% of the total variance.

Figure 4 depicts the Pearson's correlation plots for the concentrations determined by ICP OES in the seasons assessed. For the autumn season (Figure 4(a)) Al, Ba, Ca, Fe, K, and Na elements presented a high correlation with each other ( $0.86 < R < 1.00$ ). In winter (Figure 4(b)), three groups of elements, Ba, Na, Zn; Ca, Fe, S, and K, Na presented higher correlations ( $0.78 < R < 1.00$ ). Regarding spring (Figure 4(c)) season, there are four groups Al, Ca and K; Ba and Zn; Ca and S, and Na and Zn presented high correlation with each other ( $0.84 < R < 1.00$ ). As well as Al, Ba, Ca, K, Na and Zn elements presented correlations between 0.82 and 1.00 to the summer season (Figure 4(d)). The high correlations may be associated with high relative humidity and moderate correlation associated with low relative humidity, as observed in Table 1.

Comparing the concentrations of each element among the seasons (autumn, winter, spring and summer), observed in Table 4, winter had the highest concentrations of S ( $37.1 \text{ ng m}^{-3}$ ), Na ( $27.0 \text{ ng m}^{-3}$ ), Ca ( $20.0 \text{ ng m}^{-3}$ ), Al ( $19.0 \text{ ng m}^{-3}$ ), Ba ( $13.6 \text{ ng m}^{-3}$ ) and Zn ( $9.5 \text{ ng m}^{-3}$ ), spring showed the highest concentration of K ( $13.1 \text{ ng m}^{-3}$ ) and Fe ( $11.6 \text{ ng m}^{-3}$ ).

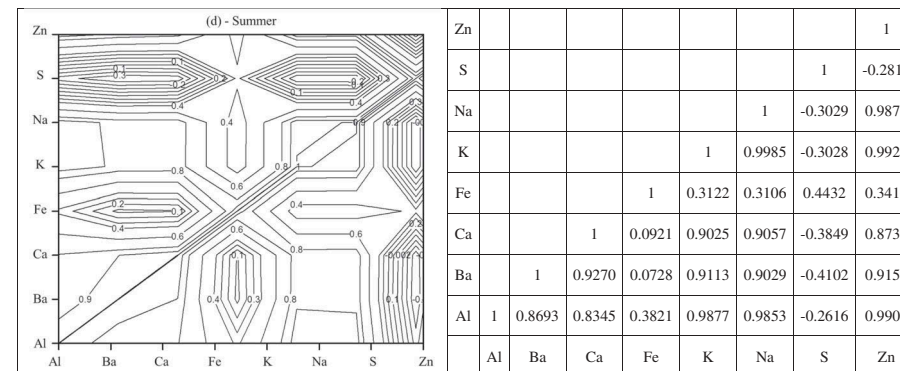
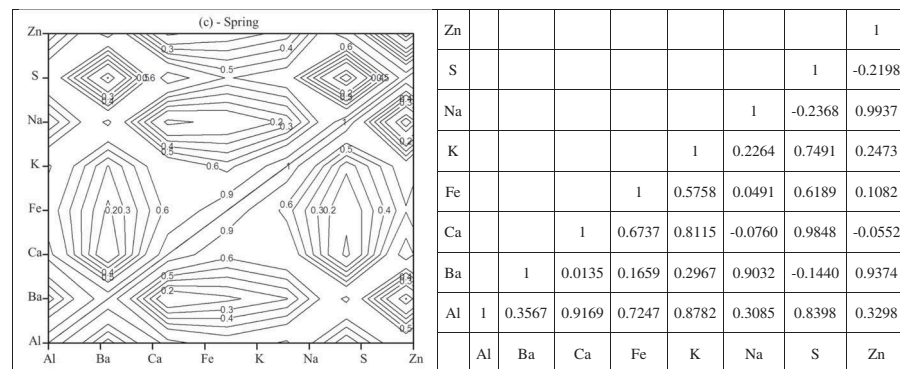
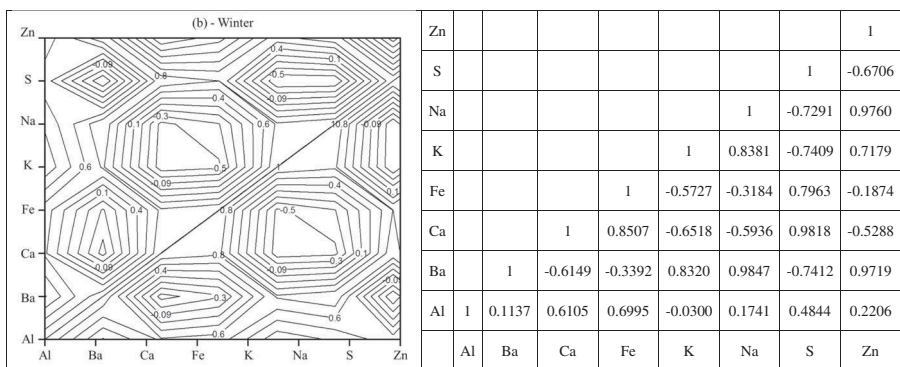
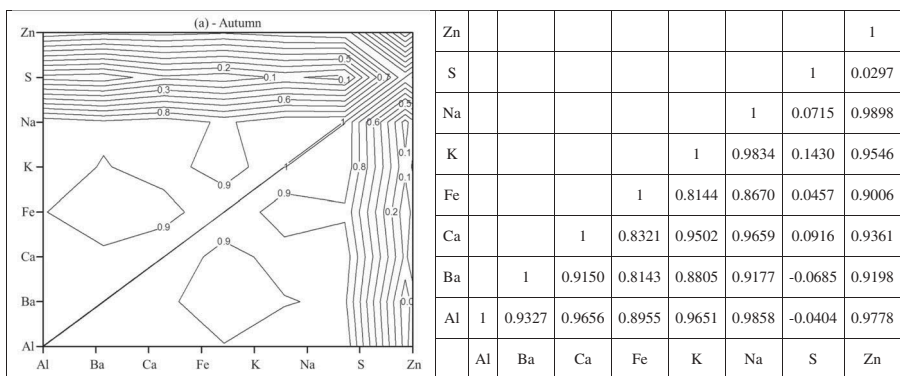


Figure 4. Pearson's correlation graphs between the concentrations determined in the samples by ICP OES in the four seasons of 04/16/2014 to 03/13/2015: (a) autumn, (b) winter, (c) spring and (d) summer.

**Table 5.** Analytes crust concentration ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), evaluated season, and enrichment factor (EF) for each analyte in PM10 sample. These values were calculated using Al as references for PM10 sample collected in the autumn, winter, spring and summer seasons from 04/16/2014 to 03/13/2015.

| Analytes | Crust concentration ( $\text{mg kg}^{-1}$ )<br>[65,66] | Autumn EF <sup>a</sup> in<br>PM10 | Spring EF <sup>a</sup> in<br>PM10 | Winter EF <sup>a</sup> in<br>PM10 | Summer EF <sup>a</sup> in<br>PM10 |
|----------|--|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Al       | 80,400   | 1.00                              | 1.00                              | 1.00                              | 1.00                              |
| Ba       | 550  | 122                               | 49.3                              | 108                               | 90.6                              |
| Ca       | 30,000   | 1.30                              | 3.28                              | 2.84                              | 0.35                              |
| Fe       | 35,000   | 0.77                              | 2.08                              | 1.30                              | 0.05                              |
| K        | 28,000   | 2.48                              | 2.98                              | 1.40                              | 2.78                              |
| Na       | 28,900   | 7.29                              | 4.24                              | 4.05                              | 7.53                              |
| S        | 260  | 78.6                              | 715                               | 603                               | 10.5                              |
| Zn       | 71   | 742                               | 568                               | 577                               | 1095                              |

<sup>a</sup>Al was used as the reference element.

Autumn and summer did not show a remarkable concentration as compared with other seasons. In this season, the minimum elements concentration were lower than the analytical procedure (ICP OES) used:  $7 \text{ mg kg}^{-1}$  (Al),  $34 \text{ mg kg}^{-1}$  (Ba),  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  (Ca),  $0.1 \text{ mg kg}^{-1}$  (Fe),  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  (K),  $63 \text{ mg kg}^{-1}$  (Na),  $0.6 \text{ mg kg}^{-1}$  (S), and  $11 \text{ mg kg}^{-1}$  (Zn). In winter, all the elements presented high concentrations, followed by spring and autumn; the summer was the one that presented the lowest concentrations.

### 3.4. Sources of trace elements

The enrichment factor (EF) is a dimensionless indicator, which is calculated starting from the concentration of a given element found in an aerosol and relation to the standard concentration already established for the element in issue in nature, as objective to understand the chemistry of PM10 [67–69]. The EF (Equation 3) is the ratio between elemental ratios in the measured sample to a reference material (e.g. particle composition vs crustal abundance):

$$EF = \frac{\left[ \left( \frac{X}{Al} \right)_{\text{air}} \right]}{\left[ \left( \frac{X}{Al} \right)_{\text{crustal}} \right]} \quad (3)$$

where  $(X/Al)_{\text{air}}$  is the ratio of specie X to the reference metal in the aerosol sample and  $(X/Al)_{\text{crustal}}$  is the ratio of species X to the reference metal in the earth crust.

The element Al is commonly used as a point of reference for the calculation of factors because it is very abundant in crustal material and is not significantly affected by pollution. In this study, to estimate those factors Al was used as the reference, and the upper continental crustal concentration was taken from Taylor and McLennan [70], and Mason [71].

In the case of Ba, for instance, the EF value is:  $EF = \frac{\left[ \left( \frac{219}{264} \right)_{\text{air}} \right]}{\left[ \left( \frac{550}{80400} \right)_{\text{crustal}} \right]} = 122$

The values of EF calculated from data (Table 4) are shown in Table 5. They have the following sequence: autumn and summer-  $\text{Zn} > \text{Ba} > \text{S} > \text{Na} > \text{K} > \text{Ca} > \text{Fe}$ ; winter and spring –  $\text{S} > \text{Zn} > \text{Ba} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Fe}$ . Zn has the highest EF followed by S and Ba. According to the criterion of Mohammed et al. [67], six contamination categories of EF are recognised, which are increasing with contribution of the anthropogenic origins (e.g. fossil fuel burning, etc.):  $< 1$  background concentration, 1–2 depletion to minimal enrichment, 2–5 moderate enrichment, 5–20 significant enrichment, 20–40 very high enrichment and  $> 40$  extremely high enrichment. According to Murillo et al. [72], if the value of the EF is

close to the unity, the element has a predominantly crustal origin. The values of EF between 1 and 10, are considered to be of natural origin (e.g. Soil, etc.).

According to Mohammed et al. [67] and Murillo et al. [72], we can conclude that the elements determined in this study, such as Zn, S and Ba, have as main source of origin the anthropogenic emissions in all seasons. The elements Al, Ca, Fe, K and Na have as main source of origin the natural processes for the winter and spring seasons. For autumn (Al, Ca and Na) and summer (Al, K and Na), these elements were from natural origin.

#### 4. Limitations

The limitation of this study was the reduction of the number of samples that would be analysed in the ICP OES, because the results shown by the WD-XRF and LIBS techniques did not help to show a clear behaviour of the elements in the period studied. In addition, we tried to determine some potential toxic elements as Cd, Cr and Pb, but the observed concentrations were lower than the limits of detection.

#### 5. Conclusions

The WDXRF, LIBS and ICP OES techniques employed in the investigation of chemical elements present in the atmospheric air of the city of São Carlos were of great importance, because they helped us to understand the behaviour of the elements Al, Ba, Ca, Fe, Na, S and Zn throughout the seasons.

Using PCA it was possible to observe how the chemical elements quantified by ICP OES are distributed in the months of the year.

Pearson's correlation was able to verify how the chemical elements correlate within each season of the year.

Based on the EF equation, it can be concluded that the elements Zn, S, and Ba have as main source of origin the anthropogenic emissions in all seasons. The elements Al, Ca, Fe, K and Na have as main source of origin the natural processes for the winter and spring seasons. For autumn (Al, Ca and Na) and summer (Al, K and Na), these elements were from natural origin.

These results can help the environmental agencies of the city of São Carlos and the region to monitor these elements continuously, since these elements in large quantities in the atmospheric air are harmful to human health.

#### Acknowledgments

Technical and analytical facilities were provided by the Environmental Control Laboratory of the Department of Chemical Engineering/UFSCar and by the Group of Applied Instrumental Analysis (Gaia) of the Department of Chemistry/UFSCar.

#### Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

## Funding

This work was supported by the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo [grant numbers 2012/14928-2, 2016/01513-0, 2016/17304-0] and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior [grant number 001].

## References

- [1] World Health Organization. Ambient (outdoor) air quality and health. [http://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](http://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health).
- [2] R.D. Brook, Clin. Sci. **115** (6), 175 (2008). doi:10.1042/CS20070444.
- [3] Y. Du, X. Xu, M. Chu, Y. Guo and J. Wang, J. Thorac. Dis. **8**, 8 (2016). doi:10.3978/j.issn.2072-1439.2015.11.37.
- [4] S. Bootdee, S. Chantara and T. Prapamontol, Atmos. Pollut. Res **7** 680 (2016). doi:10.1016/j.apr.2016.03.002.
- [5] M.B. Marzouni, T. Alizadeh, M.R. Banafsheh, A.M. Khorshiddoust, M.G. Ghozikali, S. Akbaripoor, R. Sharifi and G. Goudarzi, Atmos. Pollut. Res **7**, 768 (2016). doi:10.1016/j.apr.2016.04.004.
- [6] D. Wu, F. Zhang, W. Lou, D. Li and J. Chen. Sci. Total Environ. **172**, 605. (2017).doi:10.1016/j.scitotenv.2017.06.058.
- [7] Y.C. Chan, G.H. McTainsh, P.D. Vowles, R.W. Simpson, D.D. Cohen and G.M. Bailey. Intern. J. Environ. Anal. Chem. **68**, 33 (1997). doi:10.1080/03067319708030478.
- [8] A. Piazzalunga, P. Fermo, V. Bernardoni, R. Vecchi, G. Valli and M.A. de Gregorio, Intern. J. Environ. Anal. Chem. **90**, 934 (2010). doi:10.1080/03067310903023619.
- [9] G. Muránszky, M. Óvári, I. Virág, P. Csiba, R. Dobai and G. Zárny, Microchem. J. **98**, 1 (2011). doi:10.1016/j.microc.2010.10.002.
- [10] A. Mukhtar and A. Limbeck, Intern. J. Environ. Anal. Chem. **92**, 496 (2012). doi:10.1080/03067319.2011.620709.
- [11] S. Yatkin, M. Gerboles and A. Borowiak, Atmos. Environ. **54**, 568 (2012). doi:10.1016/j.atmosenv.2012.02.062>.
- [12] S. Yatkin and M. Gerboles, Atmos. Environ. **73**, 159 (2013). doi:10.1016/j.atmosenv.2013.03.022.
- [13] A. Kemmouche, H. Ali-Khodja, F. Bencharif-Madani, P.L. Mahía and X. Querol, Intern. J. Environ. Anal. Chem. **97** (1), (2017). doi:10.1080/03067319.2017.1390088.
- [14] S. Yatkin and M. Gerboles, Microchem. J. **133**, 423 (2017). doi:10.1016/j.microc.2017.04.003.
- [15] J. Prost, A. Zinkl, D. Ingerle, P. Wobrauschek and C. Strelí, Spectrochim. Act. Part B **147**, 13 (2018). doi:10.1016/j.sab.2018.05.005.
- [16] R. Jenkins, *Chemical Analysis*, 2nd ed. (Wiley, United States of America, 1999), p. 152.
- [17] D.V. Babos, V.C. Costa, M.A. Sperança and E.R. Pereira-Filho, Microchem. J. **137**, 272 (2018). doi:10.1016/j.microc.2017.11.002.
- [18] C.M. Figueiredo, J.P. Castro, M.A. Sperança, L.L. Fialho, J.A. Nóbrega and E.R. Pereira-Filho, J. Braz. Chem. Soc. **29**, 680 (2018). doi:10.21577/0103-5053.20170182.
- [19] M. West, A.T. Ellis, P.J. Potts, C. Strelí, C. Vanhoof and P. Wobrauschek, J. Anal. Atom. Spectrom. **29**, 1516 (2014). doi:10.1039/C4JA90038C.
- [20] S.M. Simabuco and V.F. Nascimento Filho, Sci. Agric. **51**, 197 (1994). doi:10.1590/S0103-90161994000200001.
- [21] O.L.A.D. Zucchi, V.F.D. Do Nascimento Filho and S.M. Simabuco. Pesq. Agropec. Bras **30**, 1441 (1995). <https://seer.sct.embrapa.br/index.php/pab/article/view/4444>
- [22] R. Noll, *Laser- Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 1st ed. ((Springer, Heidelberg Dordrecht London, New York, 2012).
- [23] S. Awasthi, R. Kumar, A. Devanathan, R. Acharya and A.K. Rai, Anal. Chem. Res. **12**, 10 (2017). doi:10.1016/j.ancr.2017.01.001.
- [24] V.C. Costa, D.V. Babos, F.W.B.D. Aquino, A. Virgilio, F.A.C. Amorim and E.R. Pereira-Filho, Food Anal. Methods **11**, 1886 (2017). doi:10.1007/s12161-017-1086-9.



- [25] B. Sezer, G. Bilge and I.H. Boyaci, *Tr. Anal. Chem.* **97**, 345 (2017). doi:10.1016/j.trac.2017.10.003.
- [26] M.M. ElFaham, A.M. Alnozahy and A. Ashmawy, *Mater. Chem. Phys.* **207**, 30 (2017). doi:10.1016/j.matchemphys.2017.12.036.
- [27] M.A. Aguirre, M. Hidalgo, A. Canals, J.A. Nóbrega and E.R. Pereira-Filho, *Talanta* **117**, 419 (2013). doi:10.1016/j.talanta.2013.09.046.
- [28] V.C. Costa, F.W.B. Aquino, C.M. Paranhos and E.R. Pereira-Filho, *Waste Manage.* **70**, 212 (2017). doi:10.1016/j.wasman.2017.09.027.
- [29] V.C. Costa, J.P. Castro, D.F. Andrade, D.V. Babos, J.A. Garcia, M.A. Sperança, T.A. Catelani and E.R. Pereira-Filho, *Tr. Anal. Chem. TRAC* **15**, 213 (2018). doi:10.1016/j.trac.2018.08.003.
- [30] D.F. Andrade and E.R. Pereira-Filho, *J. Agric. Food Chem.* **64**, 7890 (2016). doi:10.1021/acs.jafc.6b04028.
- [31] H. Zhang, F.-Y. Yueh and J.P. Singh, *J. Air & Was. Manage. Assoc.* **51**, 681 (2001). doi:10.1080/10473289.2001.10464306.
- [32] C.G. Novaes, M.A. Bezerra, E.G.P. Da Silva, A.M.P. Dos Santos, I.L. Da S. Romão and J.H. Santos Neto, *Microchem. J.* **128**, 331 (2016). doi:10.1016/j.microc.2016.05.015.
- [33] C. Walkner, R. Gratzner, T. Meisel and S.N.H. Bokhari, *Org. Geochem.* **103**, 22 (2017). doi:10.1016/j.orggeochem.2016.10.009.
- [34] N. Zhang, Z. Li, J. Zheng, X. Yang, K. Shen, T. Zhou and Y. Zhang, *Microchem. J.* **134**, 68 (2017). doi:10.1016/j.microc.2017.05.006.
- [35] J.M. Mrmošanin, A.N. Pavlović, J.N. Krstić, S.S. Mitić, S.B. Tošić, M.B. Stojković, R.J. Micić and M.S. Đorđević, *J. Food Compos. Anal.* **67**, 163 (2018). doi:10.1016/j.jfca.2018.01.008.
- [36] M. Markiewicz-Keszyccka, X. Cama-Moncunill, M.P. Casado-Gavaldá, Y. Dixit, R. Cama-Moncunill, P.J. Cullen and C. Sullivan, *Trends Food Sci. Technol.* **65**, 80 (2017). doi:10.1016/j.tifs.2017.05.005>.
- [37] C.S.-M. de Oca, G.J. de Lange, F. Martínez-Ruiz and F.J. Rodríguez-Tovar, *Data in Brief* **18**, 1900 (2018). doi:10.1016/j.dib.2018.04.118.
- [38] S.L. Dos Anjos, J.C. Alves, S.A.R. Soares, R.G.O. Araujo, O.M.C. de Oliveira, A.F.S. Queiroz and S. L.C. Ferreira, *Talanta* **178**, 842 (2017). doi:10.1016/j.talanta.2017.10.010.
- [39] D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, S.N. Deming, Y. Michotte and L. Kaufman. *Chemometrics: A Textbook*, 2nd. ed. (Elsevier, Amsterdam, (1989).
- [40] R. Bro and A.K. Smilde, *Anal. Meth.* **6**, 2812 (2014). doi:10.1039/c3ay41907j.
- [41] V. Bernardoni, R. Vecchi, G. Valli, A. Piazzalunga and P. Fermo, *Sci. Total Environ.* **409**, 4788 (2011). doi:10.1016/j.scitotenv.2011.07.048>.
- [42] N. Jiang, S. Yin, Y. Guo, J. Li, P. Kang, R. Zhang and X. Tang, *Atmos. Pollut. Res* **9**, 309 (2018). doi:10.1016/j.apr.2017.07.005.
- [43] G. Kalaiarasan, R.M. Balakrishnan, N.A. Sethunath and S. Manoharan, *J. Environ. Manage.* **217**, 815 (2018). doi:10.1016/j.jenvman.2018.04.040.
- [44] O. Ramírez, A.M. Sánchez de la Campa, F. Amato, R.A. Catacolí, N.Y. Rojas and J. de la Rosa, *Environ. Poll* **233**, 142 (2018). doi:10.1016/j.envpol.2017.10.045.
- [45] D.E. Saraga, E.I. Tolis, T. Maggos, C. Vasilakos and J.G. Bartzis, *Sci. Total Environ.* **650**, 2337 (2019). doi:10.1016/j.scitotenv.2018.09.250.
- [46] R. Gehrig, M. Hill, P. Lienemann, C.N. Zwicky, N. Bukowiecki, E. Weingartner, U. Baltensperger and B. Buchmann, *Atmos. Environ.* **41**, 923 (2007). doi:10.1016/j.atmosenv.2006.09.021.
- [47] Brazilian Institute of Geography and Statistics, <https://www.cidades.ibge.gov.br/v3/cidades/municipio/3548906>.
- [48] K.A. Marques, C.E. Celli, J.H. Passoni, D. Teixeira, E. Bachiega, E.S. Vidal, W.M. Carvalho, M.L. Aguiar and J.R. Coury, *Environ. Manage. Heal* **12**, 17 (2001). doi:10.1108/09566160110381869.
- [49] National Institute of Meteorology of the Brazilian Federal Government, <http://www.inmet.gov.br/portal/>.
- [50] Brazilian Association of Technical Standards, [http://www.esaat.com.br/docs/met\\_abnt/9547.pdf](http://www.esaat.com.br/docs/met_abnt/9547.pdf).
- [51] <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-3-1.pdf>.
- [52] M.M.T. de Rooij, D.J.J. Heederik, F. Borlée, G. Hoek and I.M. Wouters, *Environ. Res.* **153**, 161 (2017). doi:10.1016/j.envres.2016.12.004.



- [53] M. Bermudez-Edo, P. Barnaghi and K. Moessner, *Autom.Constr.* **88**, 87 (2018). doi:10.1016/j.autcon.2017.12.036.
- [54] S. Pan, S. Du, X. Wang, X. Zhang, L. Xia, L. Jiaping, F. Pei and Y. Wei, *Sustain. Cit. Soc.* **45**, 366 (2019). doi:10.1016/j.scs.2018.11.020.
- [55] R.L. Bruno, A.F. Almeida, V.N. Filho, M.L. Aguiar, J.A.S. Gonçalves and J.R. Coury, *Intern. J. Environ. Poll* **22**, 476 (2004). doi:10.1504/IJEP.2004.005682.
- [56] S.A. Pozza, R.L. Bruno, M.G. Tazinassi, J.A.S. Gonçalves, V.F. Do Nascimento Filho, M.A.S. Barrozo and J.R. Coury, *Intern. J. Environ. Pollut* **36**, 276 (2009). doi:10.1504/IJEP.2009.021832.
- [57] Y.-Z. Tian, G.-L. Shi, Y.-Q. Huang-Fu, D.-L. Song, J.-Y. Liu, L.-D. Zhou and Y.-C. Feng, *Sci. Tot. Environ.* **557–558**, 697 (2016). doi:10.1016/j.scitotenv.2016.03.107.
- [58] Q. Guan, A. Cai, F. Wang, L. Yang, C. Xu and Z. Liu, *Environ. Pollut.* **230**, 189 (2017). doi:10.1016/j.envpol.2017.06.045.
- [59] São Paulo State Environmental Technology and Sanitation Company, <https://cetesb.sp.gov.br/ar/padroes-de-qualidade-do-ar/>.
- [60] M.L.D.P. Godoy, A.C. Almeida, G.B. Tonietto and J.M. Godoy, *J. Braz. Chem. Soc.* **29**, 499 (2018). doi:10.21577/0103-5053.20170162.
- [61] S.M.L. Hama, R.L. Cordell, J. Staelens, D. Mooibroek and P.S. Monks, *Atmos. Res.* **214**, 135 (2018). doi:10.1016/j.atmosres.2018.07.014.
- [62] H. Lee, H. Kim, Y. Honda, Y.-H. Lim and S. Yi, *Atmos. Environ.* **79**, 510 (2013). doi:10.1016/j.atmosenv.2013.06.046
- [63] A. Naimabadi, A. Ghadiri, E. Idani, A.A. Babaei, N. Alavi, M. Shirmardi, A. Khodadadi, M.B. Marzouni, K.A. Ankali, A. Rouhizadeh and G. Goudarzi, *Environ. Pollut.* **211**, 316 (2016). doi:10.1016/j.envpol.2016.01.006
- [64] M. Seifi, S. Niazi, G. Johnson, V. Nodehi and M. Yunesian, *Sci. Total Environ.* **646**, 105 (2019). doi:10.1016/j.scitotenv.2018.07.219
- [65] European Commission Atmospheric Observatory, <http://data.europa.eu/89h/jrc-luisa-udp-pm10concentration-reference-2016>.
- [66] D. Schiavo, L.C. Trevizan, E.R. Pereira-Filho and J.A. Nóbrega, *Spectrochim. Act. Part B* **64**, 544 (2009). doi:10.1016/j.sab.2009.05.009.
- [67] G. Mohammed, G. Karani and D. Mitchell, *Ener. Procc.* **111** 540 (2017). doi:10.1016/j.egypro.2017.03.216.
- [68] C.A. Bellis, F. Karagulian, B.R. Larsen and P.K. Hopke, *Atmos. Environ.* **69**, 94 (2013). doi:10.1016/j.atmosenv.2012.11.009
- [69] J. Loyola, G. Arbilla, S.L. Quiterio, V. Escaleira and A.S. Minho, *J. Braz. Chem. Soc.* **23**, 628 (2012). doi:10.1590/S0103-50532012000400007.
- [70] S.R. Taylor and S.M. McLennan, *The Geochemical Evolution of the Continental Crust* (Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK, 1985), p. 248.
- [71] B. Mason, *Principles of Geochemistry*. 3rd ed. (Wiley, New York, London, 1966, 329).
- [72] J.H. Murillo, J.F.R. Marín, S.R. Román and A.P.B. Pedrajo, *Atmós* **23**, 307 (2010).

## CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

---

### 6.1 Conclusões

Neste trabalho, o material particulado MP10, coletado no centro da cidade de São Carlos-SP, foi submetido a duas investigações: a primeira foi a introdução de séries temporais multidimensionais e a segunda foi análise espectroanalítica.

Para séries temporais multidimensionais: a análise visual do comportamento sazonal deste material (MP10) coletado revelou que houve uma redução dos níveis de concentração de MP10, em torno de 27 %, comparando-se os dados de registros históricos (1997-2006) e dados recentes (2014-2017). Dessa forma, pode-se concluir que houve uma melhora na qualidade do ar, associada ao rigor do Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013 para o poluente MP10. A ferramenta de análise e visualização de dados da poluição é útil para o entendimento do comportamento dos poluentes do ar atmosférico em ambientes urbanos, onde múltiplas variáveis têm influência no material particulado.

Para a análise espectroanalítica: o material particulado coletado foi majoritariamente composto por Al, Ba, Ca, Fe, K, Na e Zn. Os elementos Zn, S e Ba tiveram como principal fonte as emissões antropogênicas em todas as estações do ano. Nas estações de inverno e primavera, os elementos Al, Ca, Fe, K e Na tiveram como principal fonte os processos naturais. Para o outono e verão, os elementos encontrados foram de origem natural, sendo, para o outono Al, Ca e Na e para o verão Al, K e Na.

A ICP OES foi uma ferramenta útil na determinação de elementos químicos presentes em amostras da poluição do ar. A WDXRF e a LIBS apresentaram-se como uma nova opção no estudo de identificação de elementos químicos, pois essas técnicas possuem a vantagem de não necessitar de preparação prévia das amostras. A LIBS ainda pode ser utilizada para a análise “in situ”.

A PCA, apresentou-se como um modelo matemático de extrema importância, principalmente quando se pretende reduzir grandes conjuntos de dados, em conjuntos menores.

## **6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros**

Continuar o monitoramento e aumentar o número de pontos de coleta, MP1, MP2,5 e MP10, ao longo da cidade de São Carlos para 5 pontos, o que ajudaria a dimensionar melhor a cidade.

Monitorar MP2,5 nas salas de internamento dos hospitais da cidade de São Carlos, para aferir casos de morbidade e mortalidade.

Analisar quimicamente os poluentes MP1, MP2,5 e MP10, por meio da técnica laser-induced breakdown spectroscopy, para cada uma das estações do ano.

Aperfeiçoar a ferramenta Pollution Data Visualization, de modo que o usuário consiga incluir os seus dados em tempo real, ou seja, o usuário coleta os dados e inclui na planilha e automaticamente a ferramenta processa e gera os gráficos.

Realizar o inventário de fontes industriais que é de fundamental importância para entender o quanto as industriais localizadas na cidade têm participação da degradação do ar da cidade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADENIRAN, J. A.; YUSUF, R. O.; OLAJIRE, A. A., 2017, **Exposure to coarse and fine particulate matter at and around major intra-urban traffic intersections of Ilorin metropolis, Nigeria**. *Atmospheric Environment*, v. 166, p. 383–392.
- AIGNER, W.; MIKSCH, S.; MULLER, W.; SCHUMANN, H.; TOMINSKI, C., 2007, **Visualizing time-oriented data-A systematic view**. *Computers & Graphics*, v.31, p. 401–409.
- AKOGLU, H., 2018, **User's guide to correlation coefficients**. *Turkish Journal of Emergency Medicine*, v.18, p.91–93.
- ALEXANDRINA, E. C., 2015, **Caracterização e Composição Química do Material Particulado Grosso (MP10) no Centro da Cidade de São Carlos (SP)**. Universidade Federal de São Carlos. Departamento de Engenharia Química. 140p.
- ALVES, C., 2005, **Aerossóis Atmosféricos: Perspectiva Histórica, Fontes, Processos Químicos de Formação e Composição Orgânica**. *Química Nova*, v. 28, n. 5, p. 859–870.
- ALENCAR, A. B., 2007, **Mineração e visualização de coleções de séries temporais**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo/São Carlos. Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação. 127p.
- ARROYO, V.; DÍAZ, J.; SALVADOR, P.; LINARES, C., 2019, **Impact of air pollution on low birth weight in Spain: An approach to a National Level Study**. *Environmental Research*, v. 171, p.69-79.
- AWASTHI, S.; KUMAR, R.; DEVANATHAN, A.; ACHARYA, R.; RAI, A. K., 2017, **Multivariate methods for analysis of environmental reference materials using laser-induced breakdown spectroscopy**. *Analytical Chemistry Research*, v.12, p.10–16.
- AZHARI, A.; LATIF, M. T.; MOHAMED, A. F., 2018, **Road traffic as an air pollutant contributor within an industrial park environment**. *Atmospheric Pollution Research*, v. 9, p. 680–687.
- BOSTOCK, M.; OGIEVETSKY, V.; HEER, J., 2011, **D<sup>3</sup>: Data-Driven Documents**. *IEEE Transactions on Visualization and Computer Graphics*, v. 17, n. 12, p. 2301–2309.
- BRUNO, R. L., 2005, **Material Particulado Atmosférico na Cidade de São Carlos-SP: Quantificação e Identificação de Fontes**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos. Departamento de Engenharia Química. 187p.
- BRO, R.; SMILDE, A.K., 2014, **Principal component analysis**. *Analytical Methods*, v.6, p. 2812–2831.

CARRANZA, J. E.; FISHER, B. T.; YODER, G. D.; HAHN, D. W., 2001, **On-line analysis of ambient air aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy**. Spectrochimica Acta Part B, v. 56, p. 851–864.

CARUGNO, M.; DENTALI, F.; MATHIEU, G.; FONTANELLA, A.; MARIANI, J.; BORDINI, L.; MILANI, G. P.; CONSONNI, D.; BONZINI, M.; BOLLATI, V.; PESATORI, A. C., 2018, **PM10 exposure is associated with increased hospitalizations for respiratory syncytial virus bronchiolitis among infants in Lombardy, Italy**. Environmental Research, v. 166, p. 452–457.

CONAMA-Conselho Nacional do Meio Ambiente, 1990, **Resolução N. 491, de 19 de novembro de 2018**. Disponível em:< <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=740>> , acesso em jun./2019.

COSTA, V. C.; BABOS, D. V. D.; AQUINO, F. W. B.; VIRGÍLIO, A.; AMORIM, F. A. C.; PEREIRA-FILHO, E. R., 2017a, **Direct Determination of Ca, K and Mg in Cassava Flour Samples by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)**. Food Analytical Methods, p.1-11.

COSTA, V. C.; AQUINO, F. W. B.; PARANHOS, C. M.; PEREIRA-FILHO, E. R., 2017b, **Use of laser-induced breakdown spectroscopy for the determination of polycarbonate (PC) and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) concentrations in PC/ABS plastics from e-waste**. Waste Management, v.70, p.212-221.

CETESB- Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental, 2019, **Qualidade do Ar**. Disponível em:< <https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/>> , acesso em fev./2019.

CELLI, C. E., 1999, **Monitoramento do Material Particulado Respirável Suspenso na Atmosfera no Centro da Cidade de São Carlos-SP**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos. Departamento de Engenharia Química. 168p.

CHIARELLI, P. S.; PEREIRA, L. A. A.; SALDIVA, P. H. D. N.; FILHO, C. F.; GARCIA, M. L. B.; BRAGA, A. L. F.; MARTINS, L. C., 2011, **The association between air pollution and blood pressure in traffic controllers in Santo André, São Paulo, Brazil**. Environmental Research, v.111, p.650–655.

CROCKFORD, D., 2008, **JavaScript: The Good Parts**. O'Reilly. 170p.

CRUZ, A. P. D. C., 2015, **Construção e caracterização de um sensor óptico de corrosão para estruturas galvanizadas**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. Departamento de Engenharia Elétrica. 74p.

DE ALMEIDA, I. T., 1999, **A Poluição Atmosférica Por Material Particulado Na Mineração A Céu Aberto**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mineral.186 p.

DERISIO, J. C., 2012, **Introdução ao Controle de Poluição Ambiental**. 4.<sup>a</sup> Edição. Editora: Oficina de Textos. São Paulo, Brasil. 224p.

DE QUEIROZ, A. C. S., 2012, **Extração e Representação de Conhecimento de Séries Temporais de Demanda de Energia Elétrica usando o TSKR**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Departamento de Engenharia Elétrica e da Computação. 122p.

DE FREITAS, C. U.; DE LEON, A. P.; JUNGER, W.; GOUVEIA, N., 2016, **Air pollution and its impacts on health in Vitoria, Espírito Santo, Brazil**. Revista de Saúde Pública, v. 50, n. 4, p. 1-10.

DE OLIVEIRA, M. C. F.; LEVKOWITZ, H., 2003, **From Visual Data Exploration to Visual Data Mining: A Survey**. IEEE Transactions on visualization and Computer Graphics, v.9, n.3, p.378–394, July-September.

DE OCA, C. S.-M.; DE LANGE, G. J.; MARTÍNEZ-RUIZ, F.; RODRÍGUEZ- TOVAR, F. J., 2018, **High-resolution data from Laser Ablation-ICP-MS and by ICP-OES analyses at the Cretaceous / Paleogene boundary section at Agost (SE Spain)**. Data in Brief, v.18, p.1900–1906.

DO AMARAL, B. F., 2016, **Classificação semissupervisionada de séries temporais extraídas de imagens de satélite**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo/São Carlos. Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação. 115p.

DOS ANJOS, S. L.; ALVES, J. C.; SOARES, S. A. R.; ARAUJO, R. G. O.; DE OLIVEIRA, O. M. C.; QUEIROZ, A. F. S.; FERREIRA, S. L. C., 2018, **Multivariate optimization of a procedure employing microwave-assisted digestion for the determination of nickel and vanadium in crude oil by ICP OES**. Talanta, v.178, p. 842–846.

EEA- European Environment Agency, 2008, **Air quality standards**. Disponível em: < <https://www.eea.europa.eu/themes/air/air-quality-standards> >, acesso em mar./ 2019.

EISENBERG, J. D., 2002, **SVG Essentials**. 1st edition, O'Reilly, 364p.

EL-ARABY, E. H.; EL-WAHAB, M. A.; DIAB, H. M.; EL-DESOUKY, T. M.; MOHSEN, M., 2011, **Assessment of Atmospheric heavy metal deposition in North Egypt aerosols using neutron activation analysis and optical emission inductively coupled plasma**. Applied Radiation and Isotopes, v. 69, p.1506–1511.

ELFAHAM, M. M.; ALNOZAHY, A. M.; ASHMAWY, A., 2018, **Comparative study of LIBS and mechanically evaluated hardness of graphite / rubber composites**. Materials Chemistry and Physics, v. 207, p. 30–35.

FENG, W.; Li, H.; WANG, S.; HALM-LUTTERODT, N. V.; AN, J.; LIU, Y.; LIU, M.; WANG, X.; GUO, X., 2019, **Short-term PM10 and emergency department admissions for selective cardiovascular and respiratory diseases in Beijing, China**. Science of the Total Environment, v. 657, p.213–221.

FRIEDLANDER, S. K., 2000, **Smoke, Dust and Haze: Fundamentals of aerosol dynamics**. 2<sup>nd</sup> edition, Oxford University Press, 407p.

FREITAS, M. K., 2003, **Investigação da produção e dispersão de poluentes do ar no ambiente urbano: determinação empírica e modelagem em rede neural da concentração de CO**. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, USP-São Carlos.

GARCÍA, C. A.; MANZINI, F.; ISLAS, J., 2010, **Air emissions scenarios from ethanol as a gasoline oxygenate in Mexico City Metropolitan Area**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 14, n. 9, p. 3032–3040.

GÓMEZ, D.; NAKAZAWA, T.; FURUTA, N.; SMICHOWSKI, P., 2017, **Multielemental chemical characterisation of fine urban aerosols collected in Buenos Aires and Tokyo by plasma-based techniques**. Microchemical Journal, v.133, p.346–351.

HANDLER, M.; PULS, C.; ZBIRAL, J.; MARR, I.; PUXBAUM, H.; LIMBECK, A., 2008, **Size and composition of particulate emissions from motor vehicles in the Kaisermuhlen-Tunnel, Vienna**. Atmospheric Environment, v. 42, p. 2173–2186.

HOCHHEISER, H.; SHNEIDERMAN, B., 2004, **Dynamic query tools for time series data sets: Timebox widgets for interactive exploration**. Information Visualization, v.3, n.1, p.1–18.

HINDS, W.C., 1999, **Aerosol Technology: Properties, Behavior and Measurement airborne particles**. 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc. 483p.

IBGE-Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2019, **Cidades e Estados**. Disponível em: < <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/sp.html?> > , acesso em mar./ 2019.

JENKINS, R., 1999, **X-Ray Fluorescence Spectrometry**. 2nd edition, Weinheim.

JUNIOR, S. J. G., 2014, **Avaliação da participação de material particulado e seus impactos à saúde humana em escolas próximas a vias de tráfego veicular e refinaria de petróleo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Departamento de Engenharia e Ciência dos Materiais. 97p.

KRECL, P.; TARGINO, A. C.; LANDI, T. P.; KETZEL, M., 2018, **Determination of black carbon, PM<sub>2.5</sub>, particle number and NO<sub>x</sub> emission factors from roadside measurements and their implications for emission inventory development**. Atmospheric Environment, v. 186, p. 229–240.

KOTU, V.; DESHPANDE, B., 2019, **Time Series Forecasting**. Data Science, 395-445.

LAZZARI, A. R., 2009, **Análise das Concentrações de Poluentes Atmosféricos de Porto Alegre e Correlação com Fatores Meteorológicos**. Universidade de Santa Cruz do Sul. Departamento de Tecnologia Ambiental. 61p.

- LÓPEZ, M. L.; CEPPI, S.; PALANCAR, G. G.; OLCESE, L. E.; TIRAO, G.; TOSELLI, B. M., 2011, **Elemental concentration and source identification of PM10 and PM2.5 by SR-XRF in Córdoba City, Argentina**. *Atmospheric Environment*, v.45, p.5450–5457.
- LÓPEZ, J. M.; CALLÉN, M. S.; MURILLO, R.; GARCÍA, T.; NAVARRO, M. V.; DE LA CRUZ, M. T.; MASTRAL, A. M., 2005, **Levels of selected metals in ambient air PM10 in an urban site of Zaragoza (Spain)**. *Environmental Research*, v. 99, p. 58–67.
- LUI, E. S., 2016, **Previsão de material particulado a curto e médio prazos com o uso de redes neurais artificiais**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de São Carlos. Departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento. 146p.
- LYRA, G.; ODA-SOUZA, M.; VIOLA, D. N., 2011, **Modelos Lineares Aplicados À Estimativa da Concentração do Material Particulado (PM10) na Cidade do Rio de Janeiro, RJ**. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Seropédica, RJ, e Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB), v. 2, p. 392–400.
- MANDEL, J., 1982, **Use of the Singular Value Decomposition in Regression Analysis**. *The American Statistician*, v. 36, n. 1, p. 15-24.
- MASSART, D.L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; DEMING, N.; MICHOTTE, Y.; KAUFMAN, L., 1988, **Chemometrics: a textbook**. 2nd edition, v. 2, n. 4, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- MASON, B., 1966, **Principles of Geochemistry**, 3rd edition, Wiley, New York, London, p.329.
- MARQUES, K. A., 2000, **Caracterização do material particulado suspenso na atmosfera da Cidade de São Carlos (SP)**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos. Departamento de Engenharia Química.189p.
- MARZOUNI, M. B.; ALIZADEH, T.; BANAFSHEH, M. R.; KHORSHIDDOUST, A. M.; GHOZIKALI, M. G.; AKBARIPOOR, S.; SHARIFI, R.; GOUDARZI, G., 2016, **A comparison of health impacts assessment for PM10 during two successive years in the ambient air of Kermanshah, Iran**. *Atmospheric Pollution Research*, v. 7, p. 768–774.
- MCLACHLAN, P.; MUNZNER, T.; KOUTSOFIOS, E.; NORTH, S., 2008, **Interactive visual exploration of system management time-series data**. *Proceeding of the Twenty-Sixth Annual CHI Conference on Human Factors in Computing Systems*. Florence, Italy: April 5-10, 2008.
- MIRAGLIA, S. G. E. K.; GOUVEIA, N., 2014, **Custos da poluição atmosférica nas regiões metropolitanas brasileiras**. *Ciência & Saúde Coletiva*, v.19, n.10, p.4141–4147.
- MITSA, T., 2010, **Temporal Data Mining**. 1st edition, Taylor & Francis Group, New York, 39p.



MRMOSANIN, J. M.; PAVLOVIC, A. N.; KRSTIC, J. N.; MITIC, S. S.; TOSIC, S. B.; STOJKOVIC, M. B.; MICIC, R. J.; DORDEVIC, M. S., 2018, **Multielemental quantification in dark chocolate by ICP OES**. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 67, p. 163–171.

MURÁNSZKY, G.; ÓVÁRI, M.; VIRÁG, I.; CSIBA, P.; DOBAI, R.; ZÁRAY, G., 2011, **Chemical characterization of PM10 fractions of urban aerosol**. *Microchemical Journal*, v. 98, p.1–10.

NOLL, R., 2012, **Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. 1st edition, New York.

NOVAES, C. G.; BEZERRA, M. A.; DA SILVA, E. G. P.; DOS SANTOS, A. M. P.; ROMÃO, I. L. D.; NETO, J. H. S., 2016, **A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES)**. *Microchemical Journal*, v. 128, p. 331–346.

ORTIGOSSA, E. S., 2018, **Visualização de séries temporais multidimensionais: uma análise sobre a qualidade do ar em São Carlos–SP**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo-USP/São Carlos. Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação.147p.

PANCHUK, V.; YAROSHENKO, I.; LEGIN, A.; SEMENOV, V.; KIRSANOV, D., 2018, **Application of chemometric methods to XRF-data: A tutorial review**. *Analytica Chimica Acta*, v.1040, p.19–32.

PAGLIOSA, L. D. C., 2015, **Visualização e exploração de dados multidimensionais na web**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo/São Carlos. Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação. 107p.

PEDREGOSA, F.; VAROQUAUX, G.; GRAMFORT, A.; MICHEL, V.; THIRION, B.; GRISEL, O.; BLONDEL, M.; PRETTENHOFER, P.; WEISS, R.; DUBOURG, V.; VANDERPLAS, J.; PASSOS, A.; COURNAPEAU, D., 2011, **Scikit-learn: Machine Learning in Python**. *Journal of Machine Learning Research*, v. 12, p. 2825–2830.

PEREIRA DE LIMA, E. A., 2007, **Um Estudo Sobre A Qualidade do Ar de Uberlândia: Material Particulado em Suspensão**. Universidade Federal de Uberlândia. Departamento de Engenharia Química. 149p.

PIAZZALUNGA, A.; FERMO, P.; BERNARDONI, V.; VECCHI, R.; VALLI, G.; DE GREGORIO, M. A., 2010, **A simplified method for levoglucosan quantification in wintertime atmospheric particulate matter by high performance anion-exchange chromatography coupled with pulsed amperometric detection**. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 90, n. 12, p. 934–947.

- POZZA, S. A., 2009, **Características Temporais da Concentração de Material Particulado na Atmosfera da Cidade de São Carlos-SP**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos. Departamento de Engenharia Química. 141p.
- PRIOLI, G., 2016, **Estimativa da concentração de material particulado inalável (PM10) através de variáveis meteorológicas e seus efeitos na saúde em áreas urbanas brasileiras**. Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo. 189p.
- PROST, J.; ZINKL, A.; INGERLE, D.; WOBRAUSCHEK, P.; STRELI, C., 2018, **Evaluation of a sample preparation procedure for total-reflection X-ray fluorescence analysis of directly collected airborne particulate matter samples**. Spectrochimica Acta Part B, v. 147, p. 13–20.
- QIU, H.; YU, H.; WANG, L.; ZHU, X.; CHEN, M.; ZHOU, L.; DENG, R.; ZHANG, Y.; PU, X.; PAN, J., 2018, **The burden of overall and cause-specific respiratory morbidity due to ambient air pollution in Sichuan Basin, China: A multi-city time-series analysis**. Environmental Research, v. 167, p.428-436.
- RENZI, M.; FORASTIERE, F.; CALZOLARI, R.; CERNIGLIARO, A.; MADONIA, G.; MICHELOZZI, P.; DAVOLI, M.; SCONDOTTO, S.; STAFOGGIA, M., 2018, **Short-term effects of desert and non-desert PM10 on mortality in Sicily, Italy**. Environment International, v.120, p. 472–479.
- RODGERS, J. L.; NICEWANDER, W. A., 1988, **Thirteen Ways to Look at the Correlation Coefficient**. The American Statistician, v.42, n.1, p.59–66.
- ROMANO, A.; FLETCHER, M. S., 2018, **Evidence for reduced environmental variability in response to increasing human population growth during the late Holocene in northwest Tasmania, Australia**. Quaternary Science Reviews, v. 197, p. 193–208.
- SALLES, R.; BELLOZE, K.; PORTO, F.; GONZALEZ, P. H.; OGASAWARA, E., 2019, **Nonstationary time series transformation methods: An experimental review**. Knowledge-Based Systems, v.164, p.274–291.
- SAMEK, L.; STEGOWSKI, Z.; STYSZKO, K.; FURMAN, L.; FIEDOR, J., 2018, **Seasonal contribution of assessed sources to submicron and fine particulate matter in a Central European urban area**. Environmental Pollution, v. 241, p.406-411.
- SANTURTÚN, A.; RASILLA, D. F.; RIANCHO-ZARRABEITIA, L.; ZARABEITIA, M. T., 2017, **Relationship Between Chronic Obstructive Pulmonary Disease and Air Pollutants Depending on the Origin and Trajectory of Air Masses in the North of Spain**. Archivos de Bronconeumología, v. 53, n. 11, p. 616–621.

SHEN, R.; SCHAFER, K.; SCHNELLE-KREIS, J.; SHAO, L.; NORRA, S.; KRAMAR, U.; MICHALKE, B.; ABBASZADE, G.; STREIBEL, T.; ZIMMERMANN, R.; EMEIS, S., 2018, **Seasonal variability and source distribution of haze particles from a continuous one-year study in Beijing**. Atmospheric Pollution Research, v. 9, p. 627–633.

SINGH, P.; SINGH, M. K.; BEG, Y. R.; NISHAD, G. R., 2019, **A review on spectroscopic methods for determination of nitrite and nitrate in environmental samples**. Talanta, v. 191, p.364–381.

SOUZA, R. C., 1970, **Methodologies for the Analysis and Forecasting of Univariate and Multivariate Time Series**. Brazilian Review of Econometrics, v. 1, n. 2, p. 1-30.

TALBI, A.; KERCHICH, Y.; KERBACHI, R.; BOUGHEDAOU, M., 2018, **Assessment of annual air pollution levels with PM1, PM2.5, PM10 and associated heavy metals in Algiers, Algeria**. Environmental Pollution, v.232, p.252–263.

TANG, Y.; HAN, G., 2017, **Characteristics of major elements and heavy metals in atmospheric dust in Beijing, China**. Journal of Geochemical Exploration, v.176, p. 114–119.

TAYLOR, S.R.; MCLENNAM, S. M., 1985, **The Geochemical Evolution of The Continental Crust**. Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK, p.248.

TERZI, E.; ARGYROPOULOS, G.; BOUGATIOTI, A.; MIHALOPOULOS, N.; NIKOLAOU, K.; SAMARA, C., 2010, **Chemical composition and mass closure of ambient PM10 at urban sites**. Atmospheric Environment, v. 44, p.2231-2239.

US-EPA- United States Environmental Protection Agency, 2017, **Compendium of Methods for Inorganic Air Pollutants**. Disponível em:< <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-io-3.1.pdf> > , acesso em nov./2017.

US-EPA- United States Environmental Protection Agency, 2019a, **Particulate Matter (PM) Pollution**. Disponível em:< <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#PM> > , acesso em fev./2019.

US-EPA- United States Environmental Protection Agency, 2019b, **National Ambient Air Quality Standards (NAAQS)**. Disponível em:< <https://www.epa.gov/naaqs> > , acesso em mar./ 2019.

VIANNA, N. A., 2014, **Poluição do ar em Salvador, Bahia: uma abordagem para a tomada de decisão baseada em análise de riscos**. Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo. 156p.

VIEIRA DE SOUZA, W. J.; SCUR, G.; HILSDORF, W. C., 2018, **Eco-innovation practices in the brazilian ceramic tile industry: The case of the Santa Gertrudes and Criciúma clusters**. Journal of Cleaner Production, v. 199, p. 1007–1019.

VILAS BOAS, D. S.; MATSUDA, M.; TOFFOLETTO, O.; GARCIA, M. L. B.; SALDIVA, P. H. N.; MARQUEZINI, M. V., 2018, **Workers of São Paulo city, Brazil, exposed to air pollution: Assessment of genotoxicity**. Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, v. 834, p. 18–24.

WANG, V.; SALIM, F.; MOSKOVITS, P., 2013, **The Definitive Guide to HTML5 WebSocket**. Apress Media, California. 199p.

WALKNER, C.; GRATZER, R.; MEISEL, T.; BOKHARI, S. N. H., 2017, **Multi-element analysis of crude oils using ICP-QQQ-MS**. Organic Geochemistry, v.103, p. 22–30.

WISE, B. M.; GALLAGHER, N. B., 1996, **The process chemometrics approach to process monitoring and fault detection**. Journal Process Control, v.6, n.6, p. 329-348.

WOLD, S.; SJOSTROM, M., 1998, **Chemometrics, present and future success**. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 44, p. 3–14.

WOOD, L; HORS, A. L.; APPARAO, V.; BYRNE, S.; CHAMPION, M.; ISAACS, S.; JACOBS, I.; NICOL, G.; ROBIE, J.; SUTOR, R.; WILSON, C., 2000, **Document Object Model (DOM) Level 1 Specification**. 2nd edition, p. 1–212, W3C Working Draft 29 September.

WU, R.; ZHONG, L.; HUANG, X.; XU, H.; LIU, S.; FENG, B.; WANG, T.; SONG, X.; BAI, Y.; WU, F.; WANG, X.; HUANG, W., 2018, **Temporal variations in ambient particulate matter reduction associated short-term mortality risks in Guangzhou , China : A time-series analysis (2006-2016)**. Science of the Total Environment, v. 645, p. 491–498.

YATKIN, S.; GERBOLES, M., 2013, **Investigation of the mass loss of water soluble ionic compounds caused by EDXRF analysis of PM10 loaded filters**. Atmospheric Environment, v. 73, p. 159–168.

YATKIN, S.; GERBOLES, M., 2017, **Evaluation of EDXRF results from PM 10 using standardless analysis and external calibration**. Microchemical Journal, v.133, p. 423–430.

YI, J. S.; KANG, Y. A.; STASKO, J. T.; JACKO, J. A., 2007, **Toward a Deeper Understanding of the Role of Interaction in Information Visualization**. IEEE Transactions on Visualization and Computer Graphics, v.13, n.6, p.1224–1231. November/December.

YI, O.; HONG, Y.- C.; KIM, H., 2010, **Seasonal effect of PM<sub>10</sub> concentrations on mortality and morbidity in Seoul, Korea: A temperature-matched case-crossover analysis**. Environmental Research, v. 110, p. 89-95.

ZENG, Q.; WU, Z.; JIANG, G.; WU, X.; LI, P.; NI, Y.; XIONG, X.; WANG, X.; PARASAT; LI, G.; PAN, X., 2017, **The association between ambient inhalable particulate matter and the disease burden of respiratory disease : An ecological study based on ten-year time series data in Tianjin , China**. Environmental Research, v. 157, p. 71–77.

ZHANG, Y.; CEN, Y.; LUO, G., 2018, **Causal direction inference for air pollutants data**. Computers and Electrical Engineering, v. 68, p. 404–411.

ZHANG, Y.; PENG, M.; YU, C.; ZHANG, L., 2017, **Burden of mortality and years of life lost due to ambient PM<sub>10</sub> pollution in Wuhan, China**. Environmental Pollution, v. 230, p.1073–1080.

ZHANG, N.; LI, Z.; ZHENG, J.; YANG, X.; SHEN, K.; ZHOU, T.; ZHANG, T., 2017, **Multielemental analysis of botanical samples by ICP-OES and ICP-MS with focused infrared lightwave ashing for sample preparation**. Microchemical Journal, v.134, p. 68–77.

ZHANG, H.; YUEH, F.-Y.; SINGH, J. P., 2011, **Performance Evaluation of Laser-Induced Breakdown Spectrometry as a Multimetal Continuous Emission Monitor**. Journal of the Air & Waste Management Association, p. 37–41.

ZHAO, C. S.; SHAO, N. F.; YANG, S. T.; REN, H.; GE, Y. R.; ZHANG, Z. S.; FENG, P.; LIU, W. L., 2019, **Quantitative assessment of the effects of human activities on phytoplankton communities in lakes and reservoirs**. Science of the Total Environment, v. 665, p. 213–225.