



Maria Fernanda Cáceres Quijano

**Influência dos Jogos Olímpicos Rio 2016 nas
partículas atmosféricas: caracterização
química, morfológica e efeitos
ecotoxicológicos**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção
do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em
Química do Departamento de Química da PUC-Rio.

Orientador: Profa. Adriana Gioda

Rio de Janeiro
Agosto de 2019



Maria Fernanda Cáceres Quijano

**Influência dos Jogos Olímpicos Rio 2016
nas partículas atmosféricas: caracterização
química, morfológica e efeitos
ecotoxicológicos**

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela
Comissão Examinadora abaixo.

Profa. Adriana Gioda

Orientador

Departamento de Química – PUC-Rio

Profa. Tatiana Dillenburg Saint’Pierre

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Ricardo Queiroz Aucélio

Departamento de Química – PUC-Rio

Profa. Carolina Rosa Gioda

Instituto de Ciências Biológicas – FURG

Prof. Sergio Machado Corrêa

Departamento de Química e Ambiental – UERJ

Prof. Francisco Radler de Aquino Neto

Instituto de Química - UFRJ

Rio de Janeiro, 16 de agosto de 2019

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Maria Fernanda Cáceres Quijano

Gradou-se em Química pela Universidad Industrial de Santander em 2012 e formou-se como mestre em Química pela Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro em 2015. Possui experiência na extração e análises de amostras ambientais pelas técnicas de cromatografia iônica, de gases e espectrometria de massas. Atua na área de Química ambiental com foco em amostragem e caracterização de partículas atmosféricas e ensaios para avaliação toxicológica de poluentes ambientais.

Ficha Catalográfica

Cáceres Quijano, Maria Fernanda

Influência dos Jogos Olímpicos Rio 2016 nas partículas atmosféricas : caracterização química, morfológica e efeitos ecotoxicológicos / Maria Fernanda Cáceres Quijano; orientador: Adriana Gioda. – 2019.

181 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2019.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Partículas atmosféricas. 3. PM₁₀. 4. PM_{2.5}. 5. Cl. 6. ICP-MS. 7. MEV-EDX. 8. *C. elegans*. I. Gioda, Adriana. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Dedico este trabalho a minha mãe, Luz Stella
(In memoriam), sua força e amor pela vida,
sempre me motivaram a ficar na frente e lutar
para alcançar meus objetivos.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao INEA, por fornecer as amostras e informações necessárias para a realização deste trabalho.

Ao INMET, pelo fornecimento dos dados meteorológicos necessários para a análises dos resultados obtidos no presente trabalho.

À Professora Adriana por me permitir fazer parte do LQA e por todo aprendizado ao longo da minha pós-graduação.

À Professora Tatiana Saint’Pierre por me permitir a utilização da infraestrutura do LABSPECTRO para a realização das análises químicas.

À Professora Carolina Rosa Gioda, do Instituto de Ciências Biológicas da FURG, pelas análises toxicológicas.

À Professora Ivani Bott e ao departamento de materiais da PUC-Rio pelas análises de MEV-EDX.

Ao Doutor Marcelo Estrella Josende e o doutorando Joaquim Ribeiro pela ajuda nas análises e interpretação dos dados toxicológicos.

Aos membros da Banca Examinadora, por gentilmente aceitarem o convite e pelos aportes que vão dar não só para este trabalho, mas também para minha formação como pesquisadora.

A minha família, especialmente para meu pai que, com seu exemplo, me ensinou que responsabilidade e persistência no trabalho são ferramentas indispensáveis para alcançar bons resultados.

Ao Mauricio pelo suporte, amor e paciência durante todos estes anos, especialmente nos momentos mais difíceis.

A minhas amigas e colegas Elizanne e Karmel, pela ajuda nas análises e no desenvolvimento da minha pesquisa e pelos bons momentos que vivemos ao longo destes anos, e aos meus amigos do LABSPECTRO e do LQA que de uma ou de outra forma me ajudaram ao longo da minha estadia no Brasil.

Resumo

Quijano, Maria Fernanda Cáceres; Gioda, Adriana; **Influência dos Jogos Olímpicos Rio 2016 nas partículas atmosféricas: caracterização química, morfológica e efeitos ecotoxicológicos.** Rio de Janeiro, 2019. 181 p. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este trabalho teve como objetivo caracterizar química e morfológicamente material particulado (PM_{2.5} e PM₁₀) coletado na zona sul e oeste da cidade de Rio de Janeiro e na região metropolitana, utilizando técnicas como a Cromatografia de íons (CI), Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) e a Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada ao Espectrômetro de Raios-X por Dispersão de Energia (MEV-EDX). Além disso, foram realizados ensaios toxicológicos com *C. elegans* para avaliar os efeitos da exposição ao material particulado (MP), nas diferentes frações de tamanho. Concentrações médias anuais de PM_{2.5} entre $7,40 \pm 3,96 \mu\text{g m}^{-3}$ e $17,4 \pm 7,38 \mu\text{g m}^{-3}$ foram medidas durante os anos 2015 e 2018, as quais foram inferiores ao padrão intermediário da qualidade do ar, estabelecido pelo CONAMA, registrando-se as maiores médias anuais durante o 2016, ano em que foram realizados os Jogos Olímpicos. Resultados das análises químicas mostraram que o MP em todos os pontos de coleta estava constituído principalmente por espécies iônicas como Cl^- , NO_3^- , Na^+ e SO_4^{2-} e elementos como V, Ni, Cu, Cd, Sn e Pb, sendo determinadas apenas variações significativa ($p < 0,05$) nas concentrações de SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , Cu e Sn, entre os períodos estudados. Através dos resultados das análises de MEV-EDX as partículas atmosféricas se classificaram segundo sua morfologia – Fuligem, esféricas, biológica e minerais- e segundo sua composição elementar – partículas com teor de enxofre, de cloro e de ferro-. Finalmente, efeitos tóxicos foram observados pela exposição ao PM₁₀ e PM_{2.5} em organismos *C. elegans*, alterando parâmetros fisiológicos (e.g. crescimento e reprodução) e promovendo respostas dos mecanismos antioxidantes, como resultado do estresse oxidativo gerado por espécies presentes no MP.

Palavras-Chave

Partículas atmosféricas; PM₁₀; PM_{2.5}; CI; ICP-MS; MEV-EDX; *C. elegans*.

Abstract

Quijano, Maria Fernanda Cáceres; Gioda, Adriana (Advisor). **Influence of the Olympic Games Rio 2016 in the atmospheric particles: chemical, and morphological characterization and ecotoxicological effects.** Rio de Janeiro, 2019. 181 p. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This work aimed to characterize chemically and morphologically particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀) collected in the south and west zones of the city of Rio de Janeiro and in the metropolitan region, using techniques such as ion chromatography (IC), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and Scanning electron microscopy- energy dispersive spectrometry (SEM-EDX). Annual mean concentrations of PM_{2.5} between $7,40 \pm 3,96 \mu\text{g m}^{-3}$ e $17,4 \pm 7,38 \mu\text{g m}^{-3}$ were measured during the years 2015 and 2018, which were lower than the intermediate air quality standard established by CONAMA, with the highest annual averages recorded during 2016, the year in which the Olympic Games were held. In addition, toxicological tests were performed with *C. elegans* to evaluate the effects of exposure to particulate matter (PM) in the different size fractions. Results of the chemical analysis showed that PM at all collection sites consists mainly of ionic species such Cl^- , NO_3^- , Na^+ and SO_4^{2-} and elements such as V, Ni, Cu, Cd, Sn and Pb, being determined only significant variations ($p < 0,05$) in the concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , Cu, and Sn, between the studied periods. Based on the results of the SEM-EDX analysis, atmospheric particles were classified according to their morphology – Soot, spherical, biological and minerals- and according to their elemental composition – particles with sulfur, chlorine and iron content. Finally, toxic effects were observed by exposure *C. elegans* organisms to PM₁₀ and PM_{2.5}, altering physiological parameters (e.g growth and reproduction) and promoting antioxidant mechanisms responses, as a result of oxidative stress generated by compounds present in the PM.

Keywords

Atmospheric particles; PM₁₀; PM_{2.5}; IC; ICP-MS; SEM-EDX; *C. elegans*.

Sumário

1. Introdução	20
1.1. Partículas Atmosféricas	20
1.2. Composição Química	22
1.3. Caracterização Morfológica	25
1.4. Ecotoxicologia	29
1.4.1. Radicais livres e espécies reativas	35
1.5. Justificativa	37
2. Objetivos	39
2.1. Objetivo Geral	39
2.2. Objetivos Específicos	39
3. Procedimentos	41
3.1. Coleta de Material particulado	41
3.2. Tratamento dos filtros para caracterização química	45
3.2.1. Extração Aquosa	46
3.2.2. Extração ácida	47
3.3. Equipamentos e técnicas analíticas para caracterização química	48
3.3.1. Cromatografia de Íons (CI)	48
3.3.1.1. Curva analítica e limites de detecção e quantificação	49
3.3.2. Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)	52
3.3.2.1 Curva analítica e limites de detecção e quantificação	53
3.4. Caracterização morfológica utilizando microscopia eletrônica de varredura acoplada com um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDX)	55
3.5. Avaliação dos efeitos ecotoxicológicos	56
3.5.1. Modelo animal e manutenção	57
3.5.2. Preparação dos animais para exposição	57
3.5.3. Preparo dos extratos de material particulado e exposição dos <i>C. elegans</i>	59
3.5.4. Testes fisiológicos	60

3.5.4.1. Fertilidade e reprodução	61
3.5.4.2. Crescimento	61
3.5.5. Testes Bioquímicos	62
3.5.5.1. Dosagem de proteínas	62
3.5.5.2. Determinação da capacidade antioxidante total (ACAP)	62
3.5.5.3. Ensaio de substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS) – Dano lipídico	63
3.5.5.4. Atividade da Glutathione S-Transferase	64
3.6. Análises estatísticas	65
3.7. Dados Meteorológicos	66
4. Resultados	68
4.1. Monitoramento da qualidade do ar e avaliação da composição química e sua variabilidade durante os períodos de amostragem	68
4.1.1. Composição química da fração aquosa	78
4.1.2. Composição elementar	90
4.2. Análise exploratória e comparativa da morfologia e da composição química de PM _{2.5} em regiões com características socioeconômicas diferentes.	100
4.3 Avaliação dos efeitos ecotoxicológicos induzidos pela exposição ao material particulado usando o modelo animal <i>Caenorhabditis elegans</i>	117
5. Conclusões	130
6. Referências bibliográficas	134
7. Artigo publicado	153
8. Participação em congressos	154
9. Anexos	156
9.1. Anexo I: Resultados dos extratos aquosos nas amostras de PM _{2.5} e PM ₁₀ por pontos de amostragem	156
9.2. Anexo II: Percentagens de recuperação do SRM 1648a	166
9.3. Anexo III: Resultados dos extratos ácidos nas amostras de PM _{2.5} e PM ₁₀ por pontos de amostragem	167

9.4. Anexo IV: Foto-micrografias e espectros EDX das partículas classificadas de acordo a sua morfologia	177
9.5. Anexo V: Foto-micrografias e espectros EDX das partículas classificadas de acordo a sua composição química	179

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Descrição dos pontos de amostragem, coordenadas geográficas e período de coleta.	42
Tabela 2 - Condições operacionais utilizadas para as análises de íons por Cromatografia iônica – CI (Thermo Scientific Dionex, ICS 5000).	49
Tabela 3 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) instrumentais e da amostra para Cromatografia de íons (CI).	51
Tabela 4 - Condições de operação para o ICP-MS (Perkin Elmer, Nexlon 300X).	53
Tabela 5 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) instrumentais e da amostra para ICP-MS.	54
Tabela 6 - Estatística descritiva dos pontos de coleta de PM _{2.5} durante os períodos de estudo.	68
Tabela 7 - Concentrações mínimas, máximas e média mensal de PM ₁₀ e razão das concentrações PM _{2.5} /PM ₁₀ na estação da Gávea.	74
Tabela 8 - Balanço iônico considerando a concentração anual dos íons detectados nas amostras de PM _{2.5} e PM ₁₀ .	83
Tabela 9 - Razões iônicas e estimativa dos fatores de neutralização.	85
Tabela 10 - Concentrações médias anuais dos elementos detectados nos extratos ácidos nas amostras de PM _{2.5} e PM ₁₀ na Gávea.	92
Tabela 11 - Concentração dos íons e elementos detectados nos extratos aquosos e ácidos nas amostras dos locais: Copacabana (P1), Gávea (P2), Recreio dos Bandeirantes (P3), Cidade de Deus (P4), Seropédica (P5) e Santa Cruz (P6).	105
Tabela 12 - Variáveis meteorológicas, concentrações médias e desvio padrão, calculados para as amostras PM _{2.5} e PM ₁₀ (n = 12, p < 0,05 = *).	117
Tabela 13 - Concentrações médias dos elementos detectados nas amostras de PM _{2.5} e PM ₁₀ na Gávea, durante os períodos de estudo.	120

Tabela 14 - Concentrações diárias de $PM_{2.5}$ ($\mu g\ m^{-3}$) e dos íons nos extratos aquosos das partículas coletadas na Gávea.	156
Tabela 15 - Concentrações diárias de PM_{10} ($\mu g\ m^{-3}$) e dos íons nos extratos aquosos das partículas coletadas na Gávea.	158
Tabela 16 - Concentrações diárias de $PM_{2.5}$ ($\mu g\ m^{-3}$) dos íons nos extratos aquosos das partículas coletadas em Cidade de Deus.	161
Tabela 17 - Concentrações diárias de $PM_{2.5}$ ($\mu g\ m^{-3}$) dos íons nos extratos aquosos das partículas coletadas em Recreio dos Bandeirantes.	162
Tabela 18 - Concentrações medidas (média \pm desvio padrão, $n=5$) e percentagens de eficiência de extração, determinados para as análises por ICP-MS do material de referência certificado NIST SRM 1648a.	166
Tabela 19 - Concentrações diárias de $PM_{2.5}$ ($\mu g\ m^{-3}$) e de elementos ($ng\ m^{-3}$) nos extratos ácidos das partículas coletadas na Gávea.	167
Tabela 20 - Concentrações diárias de PM_{10} ($\mu g\ m^{-3}$) e de elementos ($ng\ m^{-3}$) nos extratos ácidos das partículas coletadas na Gávea.	169
Tabela 21 - Concentrações diárias de $PM_{2.5}$ ($\mu g\ m^{-3}$) e de elementos ($ng\ m^{-3}$) nos extratos ácidos das partículas coletadas em Cidade de Deus.	172
Tabela 22 - Concentrações diárias de $PM_{2.5}$ ($\mu g\ m^{-3}$) e de elementos ($ng\ m^{-3}$) nos extratos ácidos das partículas coletadas em Recreio dos Bandeirantes.	174

Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema da distribuição de tamanho das partículas atmosféricas. Imagem adaptada (SLEZAKOVA; MORAIS; PEREIRA, 2013).	21
Figura 2 - Principais características anatômicas dos <i>C. elegans</i> . Imagem adaptada de CORSI; WIGHTMAN; CHALFIE (2015).	32
Figura 3 - Ciclo de vida dos <i>C. elegans</i> . Imagem adaptada de PANDEY; PANDEY (2014).	33
Figura 4 - Mapa da cidade e do estado do Rio de Janeiro com a localização dos bairros onde se encontravam os pontos de coleta e as principais estradas próximas aos locais de amostragem. Fonte: <i>software</i> QGIS, dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE).	44
Figura 5 - Preparo dos extratos de material particulado (MP) para a exposição dos <i>C. elegans</i> . A) Pesagem dos filtros; B) Corte dos filtros; C) Agitação mecânica dos extratos de MP e D) Filtração dos extratos dos extratos de MP.	59
Figura 6 - <i>Boxplot</i> das concentrações de PM _{2.5} das estações de coleta, durante os períodos estudados, e comparação com os padrões da qualidade do ar.	69
Figura 7 - Concentrações diárias de PM _{2.5} e comparação com os padrões da qualidade do ar.	70
Figura 8 - Influência da precipitação na variação da concentração média mensal de PM _{2.5} .	77
Figura 9 - Distribuição percentual dos íons nas amostras de PM ₁₀ coletadas na Gávea e de PM _{2.5} coletadas nas estações CDD, RDB e Gávea.	80
Figura 10 - Distribuição percentual da contribuição não marinha (% <i>nss</i> , <i>non sean salt</i>) e de origem marinha (% <i>ss</i> , <i>sea salt</i>) dos íons presentes no material particulado.	88
Figura 11 - Matriz de correlação de Pearson das amostras de PM _{2.5} da estação Gávea.	95

Figura 12 - Matriz de correlação de Pearson das amostras de PM ₁₀ da estação Gávea.	96
Figura 13 - <i>BoxPlot</i> das concentrações médias anuais dos elementos detectados na maioria das amostras das estações CDD e RDB.	97
Figura 14 - Matriz de correlação de Pearson das amostras de PM _{2.5} das estações de RDB [A] e CDD [B].	99
Figura 15 - Trajetórias de massa de ar nos pontos de amostragem, calculadas usando o modelo HYSPLIT. P1) Copacabana, P2) Gávea, P3) Recreio dos Bandeirantes, P4) Cidade de Deus, P5) Seropédica e P6) Santa Cruz.	102
Figura 16 - Observações médias do índice de aerossol UV, medido durante a amostragem e nos cinco dias anteriores pelo satélite OMI, obtido <i>on-line</i> pelo sistema de dados Giovanni, desenvolvido pela GES DISC NASA. a) Janeiro 29 até 3 de fevereiro de 2013; b) Março 2-6 de 2016 e c) Março 12-16 de 2016.	103
Figura 17 - Composição elementar média expressa em percentagem de peso (% m/m) detectada nas amostras analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado ao Espectrômetro de Raios-X por Dispersão de Energia (MEV-EDX).	107
Figura 18 - Foto-micrografias e espectros EDX de partículas de acordo com as similitudes morfológicas. a) Partículas de fuligem coletadas no local urbano P1; b) Partícula esférica observada no local urbano P3 e c) Partícula biológica detectada no local rural P5.	111
Figura 19 - Foto-micrografias e espectros EDX de partículas minerais a) em forma de bastão, coletada no local industrial (P6); b) em forma de lâmina com aparência lisa detectada no local industrial (P6), e c) em forma de lâmina com aparência rugosa no local rural (P5).	113
Figura 20 - Foto-micrografias e espectros EDX de partículas de acordo com a composição elementar. a) Partículas com teor de enxofre observada no local urbano P4; b) Partículas com teor de cloreto detectada no local P3 e c) Partículas com teor de ferro coletada no local industrial P6.	116
Figura 21 - Capacidade antioxidante total contra radical peroxil (ACAP) nos <i>C. elegans</i> expostos aos extratos de PM _{2.5} (A) e PM ₁₀	

(B). O eixo “x” apresenta os tratamentos dos três grupos testados (Período úmido, seco de 2016 e seco de 2017) e os grupos controle (CT) e filtro branco (BF).	122
Figura 22 - Atividade da enzima Glutathione S-Transferase (nmol de CDNB min ⁻¹ mg ⁻¹ de proteína) nos <i>C. elegans</i> expostos aos extratos de PM _{2.5} (A) e PM ₁₀ (B). O eixo “x” apresenta os tratamentos dos três grupos testados (Período úmido, seco de 2016 e seco de 2017) e os grupos controle (CT) e filtro branco (BF).	124
Figura 23 - Níveis de malondialdeído (MDA) pelo método de TBARS (nmol de MDA mg ⁻¹ de proteína) nos <i>C. elegans</i> expostos aos extratos de PM _{2.5} (A) e PM ₁₀ (B). O eixo “x” apresenta os tratamentos dos três grupos testados (Período úmido, seco de 2016 e seco de 2017) e os grupos controle (CT) e filtro branco (BF).	125
Figura 24 - Efeitos da exposição ao PM ₁₀ e PM _{2.5} sobre A-D) Crescimento; B-E) Fertilidade; C-F) Progenie no organismo modelo <i>C. elegans</i> .	128
Figura 25 - Foto-micrografia e espectro EDX de partículas de fuligem detectadas nos locais urbanos. a) Gávea (P2); b) Cidade de Deus (P4).	177
Figura 26 - Foto-micrografia e espectro EDX de partículas de acordo com as suas semelhanças morfológicas. a) Partícula esférica observada em Santa Cruz, local industrial (P6); b) Partícula biológica detectada na Gávea, local urbano (P2).	178
Figura 27 - Foto-micrografia e espectro EDX de partícula com teor de cloro observada em Seropédica (P5), local rural.	179
Figura 28 - Foto-micrografias e espectro EDX de partículas com teor de enxofre observadas em áreas urbanas localizadas em: a) Copacabana (P1) e b) Cidade de Deus (P4).	180
Figura 29 - Foto-micrografias e espectros EDX de partículas com teor de ferro observadas em: a-b) Gávea (P2), local urbano; c) Seropédica (P5), local rural.	181

Lista de abreviaturas

ACAP- Capacidade Antioxidante contra radicais peroxil, do inglês, *Antioxidant capacity against peroxil-radical*

ADN- Ácido desoxirribonucleico

AI- Índice de aerossóis, do inglês, *aerossol index*

BF- Branco do Filtro

BHT- Hidroxitolueno butilado

CAT- Catalase

CE- Carbono Elementar

C. Elegans- *Caenorhabditis elegans*

CDD- Cidade de Deus

CDNB- 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno

C_{eq}- Concentrações equivalentes

CI- Cromatografia de Íons

CO – Carbono orgânico

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente

CT- Controle

DFC- 2',7'-Dicloro-fluoresceína

DRX- Difração de Raios X

E. Coli- *Escherichia Coli*

EDX- Espectrometria de Dispersão de Energia de raios X

GDAS- *Global Data Assimilation System*

GPX- Glutathione peroxidase

GSH- Glutathione reduzida

GSH-Px- Glutathione peroxidase

GSH-Rd- Glutathione reductase

GST- Glutathione S-Transferase

H₂DFCFDA- Diacetato de 2',7'-diclorofluoresceína

Hi-Vol- Amostradores de grande volume, do inglês, *High volume air sampler*

HPA- Hidrocarbonetos Policíclicos aromáticos

HYSPLIT- *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectories*

ICP-MS- Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado

INEA- Instituto Estadual do Meio Ambiente

INMET- Instituto Nacional de Meteorologia

LD_{amostra}- Limite de detecção da amostra

LD_{instrumental}- Limite de detecção instrumental

LPO- Lipoperoxidação

LQ_{amostra}- Limite de quantificação da amostra

LQ_{instrumental}- Limite de quantificação instrumental

MDA- Malondialdeído

MEV-EDX- Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectrometria de Dispersão de Energia de raios X

MP – Material Particulado, do inglês, *Particulate matter*

MRC- Material de referência certificado

NCN – Núcleos de condensação de nuvens

N_r- Fator de neutralização

NGM- *Nematode Growth media*

NOAA- *Nacional Oceanic and Atmospheric Administration*

nss- *Non sea salt*

OMI- *Ozone Monitoring Instrument*

OMS- Organização Mundial da Saúde

PE- Perkin Elmer

PES- Polietersulfona

PM_{0.1} - Material Particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 0,1 µm

PM₁₀ – Material Particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 10 µm

PM_{2.5} – Material Particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 µm

PTS – Partículas totais em suspensão

RDB- Recreio dos Bandeirantes

RFC- *Relative centrifugal force*

ROS – Espécies reativas de oxigênio, do inglês, *Reactive oxygen species*

SDS- Dodecil sulfato de sódio

SOD- Superóxido dismutase

SRM- *Standard Reference Material*

ss - *Sea salt*

TBA- Ácido Tiobarbitúrico

TBARS- Substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico, do inglês,
Thiobarbituric acid reactive substances

TMP- 1,1,3,3- tetrametoxipropano

TSP – *Total suspended particles*

XPS - Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X, do inglês, *X-ray photoelectron spectroscopy*

1.

Introdução

1.1.

Partículas Atmosféricas

As partículas presentes na atmosfera apresentam diversos tamanhos que se encontram na faixa de nanômetros até dezenas de micrômetros de diâmetro. Elas podem ser emitidas diretamente para a atmosfera ou podem ser o resultado de processos de nucleação ou condensação (SEINFELD, 2014). O tamanho de partícula tem um papel fundamental na determinação dos efeitos na saúde humana e nos diferentes ecossistemas, como resultado da sua exposição, assim como os impactos químicos e físicos no meio ambiente, determinando os mecanismos de deposição, a área de superfície de contato e a taxa de depuração na atmosfera (SLEZAKOVA; MORAIS; PEREIRA, 2013).

A Figura 1 apresenta um esquema da distribuição dos tamanhos das partículas na atmosfera. Na faixa de tamanho entre 0,1 e 10 μm , podem-se distinguir os modos fino e grosso, também denominadas partículas respiráveis. Este grupo de partículas são as que aportam majoritariamente na concentração, em massa, do material particulado (MP ou PM, do inglês *particulate matter*). Consideram-se partículas de modo grosso aquelas que apresentam diâmetros aerodinâmicos acima dos 2,5 μm . Estas podem se subdividir em partículas grossas (PM_{10}), com diâmetros entre 2,5 e 10 μm e super-grossas, com diâmetros acima de 10 μm , também denominadas partículas totais em suspensão (PTS ou TSP, do inglês *Total suspended particles*). A fração fina ($\text{PM}_{2.5}$) é constituída por partículas com diâmetros aerodinâmicos inferiores a 2,5 μm . De acordo com os processos de formação, estes podem classificar-se em partículas em modo acumulação, quando apresentam diâmetros aerodinâmicos entre 0,1 e 1 μm , e partículas em modo nucleação, também denominadas partículas ultrafinas ($\text{PM}_{0.1}$), que apresentam

diâmetros aerodinâmicos inferiores a $0,1 \mu\text{m}$ (KODZIUS *et al.*, 2018; SIOUTAS; DELFINO; SINGH, 2005).

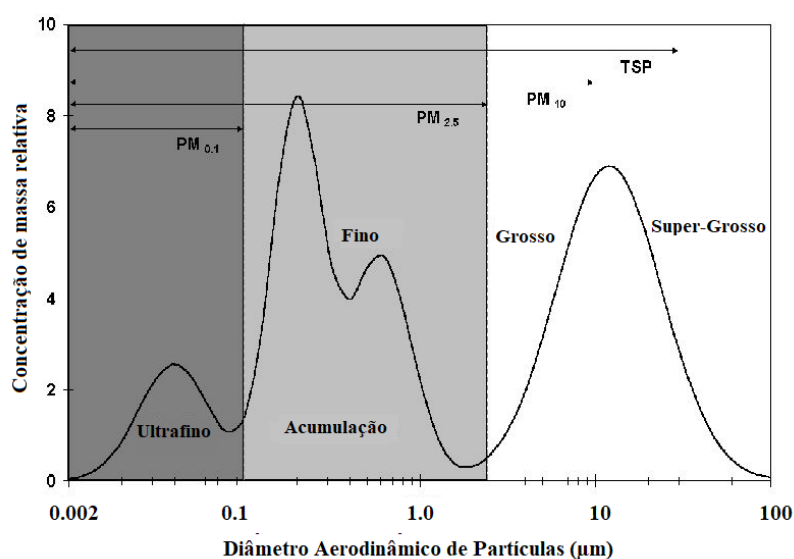


Figura 1. Esquema da distribuição de tamanho das partículas atmosféricas. Imagem adaptada (SLEZAKOVA; MORAIS; PEREIRA, 2013).

Partículas grossas são produzidas por processos mecânicos e podem ser emitidas por fontes naturais como o pólen, sal marinho e esporos; enquanto partículas finas são geradas principalmente por fontes antropogênicas, como as emissões veiculares (KUMAR *et al.*, 2010; SIOUTAS; DELFINO; SINGH, 2005). Por outro lado, partículas em modo acumulação podem ser produzidas por processos de coagulação de partículas em modo nuclear ou pela condensação de moléculas de gás presentes na atmosfera e representam uma fração significativa das partículas emitidas pelas indústrias (SEINFELD; PANDIS, 2006). Finalmente, partículas em modo nucleação são produzidas como resultado da condensação de substâncias de baixa pressão de vapor geradas nas reações químicas na atmosfera (SIOUTAS; DELFINO; SINGH, 2005; SLEZAKOVA; MORAIS; PEREIRA, 2013).

O estudo das partículas atmosféricas é de grande importância, já que são as responsáveis pelas mudanças climáticas e o balanço radiativo da Terra, como resultado da sua capacidade de absorver e dispersar a radiação solar e térmica e de atuar como núcleos de condensação de nuvens (NCN), alterando suas propriedades

(HAYWOOD, 2016). Além disso, a exposição aguda e crônica a estas partículas microscópicas pode estimular a produção de espécie reativas de oxigênio (ROS, do inglês *Reactive oxygen species*), desencadeando doenças cardiovasculares e nas vias respiratórias (RIBEIRO *et al.*, 2016; WEICHENTHAL; GODRI POLLITT; VILLENEUVE, 2013), assim como o desenvolvimento de doenças inflamatórias, envelhecimento e câncer, entre outros, devido ao estresse oxidativo produzido (KIM; CHO; PARK, 2016).

Estes poluentes atmosféricos também podem ter efeitos negativos sobre os ecossistemas e os organismos que os habitam. Desde o ponto de vista ecológico, o material particulado pode alterar as respostas fisiológicas ou de crescimento em plantas superiores, repercutindo a longo prazo na cadeia alimentar (CALOW; SIBLY, 1990; CORRÊA *et al.*, 2017). Por outro lado, estas partículas também apresentam potencial genotóxico ao meio ambiente, como resultado dos processos de lixiviação natural que favorecem o aumento da biodisponibilidade de metais, afetando organismos presentes nos diferentes ecossistemas (CORRÊA *et al.*, 2016).

1.2.

Composição Química

Fatores como a topografia da região de amostragem e a época do ano em que se realiza a coleta guardam relação com a concentração do material particulado, enquanto as características do local de estudo têm relação com as fontes e a composição das partículas. Partículas atmosféricas podem ser emitidas por fontes de origem natural (incêndios florestais, poeira de estrada, partículas de pólen, sal marinho e partículas de solo) ou antropogênica (emissões veiculares, incineração de lixo, processos industriais e queima de biomassa), sendo os principais componentes o carbono orgânico (CO), carbono elementar (CE), nitrato, sulfato e oligoelementos (YANG *et al.*, 2018).

Espécies solúveis em água como íons inorgânicos e orgânicos são os maiores constituintes do MP junto com os ácidos e bases precursores. Os íons

inorgânicos são os que apresentam as maiores porcentagens, representando entre 25 % e 50 % da massa total do material particulado (LI *et al.*, 2012), enquanto os compostos orgânicos solúveis em água representam entre o 20 % e 70 % do conteúdo total de carbono orgânico presente no MP. Dentre este grupo, encontram-se os íons carboxílicos, dicarboxílicos e cetoácidos, produzidos por processos de conversão gás-partícula ou através de reações heterogêneas de partículas existentes (HELMIR ROZAINI, 2012)

Com relação às espécies inorgânicas, estão presentes espécies formadoras dos aerossóis secundários (SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+) e outros íons (Cl^- , Na^+ , Br^- , Mg^{+2} e Ca^{2+}), os quais podem ter origem natural, como os oceanos e a crosta. Esta última fonte é característica dos cátions inorgânicos já listados e do K^+ (CALVO *et al.*, 2013; DOMINGOS *et al.*, 2012). Em partículas finas, reações de oxidação em fase gasosa de SO_2 com o radical hidroxila e processos de absorção heterogênea de SO_2 por partículas preexistentes, seguidos de reações de oxidação com O_3 , H_2O_2 e O_2 , são os responsáveis pela produção de SO_4^{2-} . Por sua vez, a formação de NO_3^- é o resultado de reações de HNO_3 gasoso com NH_3 em atmosfera rica em amônia ou da hidrólise heterogênea de N_2O_5 (WANG *et al.*, 2017). Por outro lado, o NH_4^+ pode se encontrar no particulado na forma de sais de amônio, com o sulfato ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), nitrato (NH_4NO_3) e cloreto (NH_4Cl), formados pela reação de NH_3 gasoso com ácidos sulfúrico, nítrico e clorídrico, respectivamente (GONG *et al.*, 2013).

Um segundo grupo de íons presentes no material particulado são as espécies orgânicas, tais como o ânion oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) e seu precursor, o ácido oxálico. Este ácido orgânico dicarboxílico é a espécie mais abundante presente no MP. Emissões veiculares e queima de biomassa são consideradas fontes secundárias para este íon (NADZIR *et al.*, 2018), enquanto as reações de oxidação e de neutralização na atmosfera podem ser fontes primárias para este ânion (TAN *et al.*, 2012). Outros ácidos dicarboxílicos que também são encontrados no material particulado são o ácido malônico e succínico, os quais contribuem na formação do ácido oxálico através de reações de foto-oxidação (MAUDLIN *et al.*, 2015). Por outro lado, os ácidos acético e fórmico são ácidos monocarboxílicos que também são identificados nas partículas atmosféricas, os quais se encontram em baixas

concentrações comparados com os ácidos dicarboxílicos. Estes também podem apresentar fontes naturais como biossíntese de bactérias e insetos, a vegetação e os solos, enquanto em regiões urbanas as emissões veiculares são consideradas fontes primárias do acetato (FREITAS; MARTINS; SOLCI, 2012).

Outros compostos de origem orgânica presentes no MP são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Estes apresentam na sua estrutura dois ou mais anéis aromáticos e encontram-se na forma de misturas complexas (WU *et al.*, 2014), distribuídos amplamente na atmosfera devido a características como a baixa reatividade, diferença nos níveis tóxicos, baixa pressão de vapor e solubilidade (WANG *et al.*, 2016). Estes compostos se derivam principalmente da combustão incompleta de materiais orgânicos de fontes antropogênicas como queima de biomassa, combustíveis fósseis e carvão (LI *et al.*, 2016; WU *et al.*, 2014).

Estudo das propriedades físicas e químicas destes compostos são de grande importância devido às propriedades carcinogênicas, mutagênicas e teratogênicas (KIM *et al.*, 2013). Um aumento no número de anéis nos HPA leva a uma diminuição da solubilidade e aumento da afinidade lipofílica, o que permite que sejam absorvidos pela pele ou por meio de inalação ou ingestão, distribuindo-se rapidamente pelo organismo (MASIH *et al.*, 2012). Além disso, o tempo de residência destes compostos na atmosfera também se relaciona com sua estrutura. Moléculas com baixo peso molecular são mais voláteis e apresentam maior pressão de vapor, o que ajuda na rápida degradação em comparação com aqueles que apresentam maiores pesos moleculares (PEREIRA NETTO *et al.*, 2000).

Por outro lado, uma pequena fração do material particulado está constituída por metais, os quais se tornam não biodegradáveis ao aderir-se às partículas atmosféricas, dificultando sua eliminação, além disso podem se bioacumular, tornando-se tóxicos (ZHANG *et al.*, 2016). A exposição a metais via inalação associa-se a efeitos negativos no sistema cardiovascular, reprodutivo e endócrino (KASTURY; SMITH; JUHASZ, 2017). Elementos como Zn e Cd estão relacionados com a diminuição da função pulmonar e renal, enquanto Pb e Cd têm efeitos genotóxicos, induzindo a ruptura na cadeia de ADN e alteração nos

cromossomos (KASTURY; SMITH; JUHASZ, 2017; PALUS *et al.*, 2003). Finalmente, o contato com elementos como As, Be, Ni, Rn, Cd e Cr através de diferentes vias de exposição aumenta o risco de câncer de pulmão (SMITH *et al.*, 2009).

Elementos químicos presentes na atmosfera podem ser originados por fontes naturais e atividades industriais como mineração, fundição, queima de combustíveis fósseis, emissões veiculares produto de desgaste dos pneus, lonas de freio e escapamento de motor (LI; QIAN; WANG, 2013). Dentre os elementos detectados no material particulado atribuídos a essas atividades encontram-se o Pb, Cd, Cr, Co, As, Fe, Zn, Cu, Mn, Cr, Ni e Hg (GONZÁLEZ *et al.*, 2017). Chumbo, Cr, e Co podem ser originados de fontes antropogênicas como emissões veiculares, combustão de carvão e emissões de incineradores; Por outro lado, o Cd tem como fonte principal a poeira, incêndios florestais e atividades industriais enquanto a queima de carvão, petróleo e madeira são fontes de emissão para o Hg (SUVARAPU; BAEK, 2017). Adicionalmente, elementos como Al, Si, Ca, Fe e Ti podem ser encontrados na atmosfera na forma de silicatos de alumínio ou de óxidos e são considerados traçadores geológicos; enquanto o Ca e Mg são associados a atividades de construção e elementos como Cr, Cu e Zn são produto de atividades industriais e emissões veiculares assim como o Mn, Fe, Cr, Ba, Zn, Ni, V e S (ACHAD *et al.*, 2014).

1.3.

Caracterização Morfológica

Devido à complexidade das partículas atmosféricas, elas podem ser classificadas em função de características, como o tamanho, a composição, a origem e a morfologia. Esta última característica desempenha um papel importante, pois estabelece os processos de transporte e de deposição, já que a forma da partícula está relacionada com a força de arraste, e também influi nas propriedades ópticas, ou seja, na forma como a luz é dispersada pelas partículas (MCDONALD; BISWAS, 2004; TUMOLVA *et al.*, 2010)

Além disso, determinar as características individuais das partículas ajuda na identificação das fontes de emissão e dos mecanismos de formação que as originaram. Tudo isto é possível através da comparação direta com partículas de origem natural e o emprego de técnicas microscópicas, que fornecem informações sobre as diferenças na composição e estrutura, permitindo classificá-las como naturais ou antropogênicas. Apesar da microscopia eletrônica ser uma ferramenta excelente para a caracterização morfológica, apresenta limitações. Esta técnica só consegue fornecer informação sobre compostos inorgânicos, impedindo a determinação de compostos orgânicos que estão presentes nas partículas (ARAGON-PIÑA, 2011).

Técnicas de caracterização como a Difração de Raios X (DRX), a Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) são utilizadas para estudar a morfologia, estrutura e superfície de diferentes sólidos, assim como a determinação de suas fases cristalinas (GONZÁLEZ et al., 2016). Estudos sobre poluição atmosférica têm utilizado a Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrometria de Dispersão de Energia (EDX) como ferramenta para obter imagens de alta resolução de partículas, assim como, para determinar características como tamanho, morfologia e composição elementar das partículas de forma individual (ARNDT *et al.*, 2016; MOGO; CACHORRO; DE FRUTOS, 2005).

A MEV explora a superfície da amostra através de um feixe de elétrons de diâmetro pequeno finamente focalizado que atinge o material de estudo produzindo interações entre os elétrons e os átomos da amostra, gerando uma variedade de sinais que são monitorados através dos detectores. Os sinais recompilados são sincronizados com a posição do feixe de elétrons escaneados para gerar imagens de alta resolução que dão informações espacial e de composição detalhadas. Quando o feixe primário colide com a amostra pode ocorrer: 1) que os elétrons não percam sua energia (colisões elásticas), gerando sinais de elétrons retroespalhados ou 2) que os elétrons primários percam energia com cada colisão (colisões inelásticas), dando lugar a sinais de elétrons secundários. Imagens geradas por elétrons secundários apresentam alta resolução devido ao pequeno diâmetro do feixe de elétrons primários (WILLIS; BLANCHARD; CONNER, 2015).

Por outro lado, o EDX atua como um detector elementar, que permite a determinação de elementos que têm número atômico maior que o boro. Raios X são produzidos como resultado da interação do feixe de elétrons com o núcleo dos átomos dos elementos presentes na amostra, durante as análises de MEV. O feixe de elétrons primários produz a excitação de um elétron do núcleo, ejetando-o e criando um buraco que é preenchido por um elétron da camada externa, liberando raios X característicos para cada elemento, permitindo diferenciar e medir a concentração de cada um deles (ABD MUTALIB *et al.*, 2017).

Através da caracterização morfológica, as partículas atmosféricas podem ser classificadas de acordo com as suas semelhanças morfológicas, sua origem ou pela composição elementar. Partículas com morfologia regular e que apresentam faces se associam principalmente a fontes naturais, enquanto partículas com forma esferoidal são originadas por processos antropogênicos (RADULESCU *et al.*, 2017). Por outro lado, as partículas de tamanho maior ($>1\ \mu\text{m}$) são produzidas por processos naturais, enquanto partículas menores são o resultado de reações químicas na atmosfera (POST; BUSECK, 1984).

Em amostras de material particulado coletadas em centros urbanos, foram detectados 4 tipos de partículas por MEV-EDX, que foram classificadas de acordo com sua origem. As *Terrígenas*, associadas a fontes naturais derivadas do solo, que são partículas que apresentam formas irregulares e laminares, semelhantes a estruturas xistosas, nas quais foram detectados os elementos C, Ca, Ti, K, Ba, Na, Fe, O, Si e Al, sendo os últimos quatro elementos os predominantes. As partículas *Biogênicas* apresentam formas arredondadas e cilíndricas com bordas regulares e estão compostas principalmente por C e O. As partículas *Cristalinas* apresentam formas cristalinas cúbicas e octaédricas com faces bem definidas, compostas principalmente por Cl e K e associadas ao sal marinho e a sais de rocha como halita e silvita (FERREIRA; FORTI; ALCAIDE, 2013). As partículas de *Fuligem* apresentam aspecto esponjoso e são formadas por pequenas esferas unidas em cadeia. Estas são compostas principalmente por C e O e produzidas por combustão incompleta de combustíveis fósseis e matéria orgânica, emissão veicular e queima de biomassa (ANAKE; ANA; BENSON, 2016; FERREIRA; FORTI; ALCAIDE, 2013; GAO; JI, 2018).

A caracterização morfológica de $PM_{2.5}$ e PM_{10} mostrou a presença de: i) *Aluminosilicatos*, partículas de formato irregular, originados por fontes naturais, produto da erosão de formações geológicas e compostas por óxidos de Si e altas concentrações de Al, Si e K (ANAKE; ANA; BENSON, 2016); ii) *Minerais*, as quais mostraram formas regulares e irregulares, as primeiras eram partículas alongadas formadas por O, C, S e Ca, principalmente, e Si, Mg e Al em menor quantidades, produto de reações secundárias na atmosfera, enquanto as segundas foram observadas principalmente no PM_{10} , formadas por calcita, quartzo, dolomita, argila e feldspato, com conteúdo de O, Si e Al, principalmente (ANAKE; ANA; BENSON, 2016; GAO; JI, 2018); e iii) *Cinzas voláteis*, partículas esféricas com superfície lisa e originadas por processos de combustão e emissões de indústrias metalúrgicas, compostas por O, Si, Al e Ca (GAO; JI, 2018).

Adicionalmente, levando em consideração a composição química, as partículas foram classificadas em: i) *Partículas ricas em C*, as quais podem ser associadas a emissões naturais e antropogênicas. As partículas provenientes de fontes naturais apresentam formas pentagonal e hexagonal e são originadas pelo pólen, esporos e insetos. As partículas antropogênicas apresentam formas esféricas as quais podem, ou não, apresentar porosidade na superfície. Estas partículas, estão associadas com a queima de óleo combustível e escape de SO_x durante os processos de combustão; ii) *Partículas ricas em Si*, que apresentam duas morfologias características: a primeira é regular prismática, com altos conteúdos de oxigênio e tamanhos acima de $8\ \mu m$, associadas a fontes naturais como a ressuspensão de minerais, e a segunda é a esférica, onde se encontram partículas de menor tamanho ($< 8\ \mu m$), compostas por óxidos de Si e Al, associadas a processos que utilizam altas temperaturas; iii) *Partículas ricas em Ca*, que apresentam morfologias regulares ou esferoidais, com certo grau de simetria, também podem apresentar forma de agulha, característico da presença $CaSO_4$. Estas podem ser originadas por emissões industriais, de construção e exploração de calcário, assim como pelo emprego de combustíveis como óleo combustível e óleo diesel. Também podem ser originadas por fontes naturais quando se encontram na forma de $CaCO_3$ (CAMPOS-RAMOS *et al.*, 2009; GONZÁLEZ *et al.*, 2016); iv) *Partículas ricas em Fe*, que podem encontrar-se na forma de aglomerados conformados por pequenas partículas de morfologia regular e concentrações de Mn, Ca, Si e Al, associadas a fontes

naturais e presença de ilmenita (FeTiO_3). Também podem apresentar forma de esferas atribuídas a fontes antropogênicas e com composição variável; v) *Partículas com Pb*, que podem encontrar-se como PbO ou PbSO_4 com morfologia esferoidal, contendo Zn, Cu e Ca. Estas partículas estão associadas a processos industriais como emissões de usinas e fundição (CAMPOS-RAMOS *et al.*, 2009; GONZÁLEZ *et al.*, 2017).

Além das partículas já nomeadas, podem encontrar-se também: *Partículas ricas em Zn*, as quais tem morfologia de agulhas formando aglomerados, emitidas principalmente por emissões industriais; *Partículas ricas em Cu*, que apresentam morfologia esférica, encontrando-se na forma de CuO , emitidas principalmente por fontes antropogênicas (GONZÁLEZ *et al.*, 2017); *Partículas ricas em Ba*, que se encontram principalmente na forma de BaSO_4 e são associadas a mineral vulcânico e processos de ressuspensão e, finalmente, as *Partículas ricas em V-Ni*, com morfologia esferoidal, texturas suaves e tamanhos acima de $10\ \mu\text{m}$, geradas pela combustão de combustíveis industriais (CAMPOS-RAMOS *et al.*, 2009).

1.4.

Ecotoxicologia

A Ecotoxicologia é definida como a ciência que estuda os efeitos de agentes físicos e químicos sobre os organismos que habitam um determinado ecossistema, assim como as vias de transferência desses agentes e como eles interagem com o meio ambiente (BALLING, 2009). Compostos presentes nas partículas atmosféricas interagem com os diferentes habitats através dos processos de remoção destes poluentes. Esta interação pode ser através da chuva, como resultado da deposição úmida, uma vez que os componentes em fase gasosa se incorporam nas nuvens, ou através de deposição seca, quando os compostos estão na forma particulada, tornando-se mais biodisponíveis (KOVÁTS *et al.*, 2013). A biodisponibilidade dos elementos também está condicionada ao pH do meio, pois a solubilidade de metais aumenta com a diminuição do pH (CORRÊA *et al.*, 2017).

Estudos de ecotoxicidade foram baseados inicialmente nas respostas das plantas superiores e em dados de fitotoxicidade, os quais relacionam as respostas fisiológicas e a alteração no crescimento das plantas com a exposição aos gases. Esta exposição pode causar a longo prazo uma resposta na cadeia alimentar e, por conseguinte, uma perturbação ecológica (CORRÊA *et al.*, 2017; CUI *et al.*, 2006). Também é preciso estudar as alterações genéticas nos organismos, causadas pela exposição de substâncias químicas genotóxicas e/ou mutagênicas que estão presentes nos poluentes atmosféricos (CORRÊA *et al.*, 2016).

Corrêa e colaboradores estudaram a toxicidade da fuligem presente no MP, originada de veículos a diesel, sobre as plantas, utilizando *Vicia Faba*. Os resultados mostraram a inibição na multiplicação das células das plantas, afetando o crescimento das raízes. Eles também observaram que um aumento na concentração do MP produzido pelo diesel leva à ruptura nos cromossomos, o que comprova os efeitos citotóxicos e mutagênicos deste poluente. Assim, concluíram que os metais presentes nos extratos aquosos têm potencial genotóxico só quando se encontram na forma iônica livre, sendo o Cu e Cd associados a efeitos citotóxicos. Do mesmo modo, os compostos orgânicos originaram efeitos genotóxicos nas raízes das plantas, apesar de sofrerem menor lixiviação em extratos aquosos (CORRÊA *et al.*, 2016).

Os ecossistemas aquáticos são os principais sumidouros de produtos químicos, incluindo as partículas atmosféricas, por isso tem-se desenvolvido pesquisas para avaliar os efeitos dos poluentes sobre os diferentes organismos que os habitam. Com a finalidade de criar um perfil de ecotoxicidade aquática produzida pelas partículas emitidas nos veículos a diesel, Corrêa *et al.* (2017) avaliaram o efeito das mesmas em diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar, utilizando bactérias (*Aliivibrio fischeri*), algas (*Scenedesmus subspicatus*), dáfrias (*Daphnia magna*) e peixes (*Danio rerio*). Os resultados mostraram que os extratos aquosos de material particulado de exaustão de diesel obtidos em pH 2,0 apresentavam efeitos ecotóxicos para todas as espécies estudadas, sendo, em ordem de sensibilidade, dáfrias > algas > bactérias > peixes, sendo o peixe o menos sensível ao extrato (CORRÊA *et al.*, 2017).

Seguindo com o estudo do efeito do MP nos ecossistemas aquáticos, Hartono *et al.* (2017) avaliaram o efeito das partículas finas (PM_{2.5}) e seus componentes na locomoção do caracol de água doce (*Parafossarulus striatulus*). Os resultados mostraram que a exposição a baixas concentrações de PM_{2.5} não produz alteração significativa, mas pode induzir hiperatividade nos animais, porém altas concentrações podem alterar a locomoção dos caracóis. Também determinaram que o Al presente no MP tem efeitos tóxicos, enquanto o Pb e Zn não mostravam efeitos nos organismos testados (HARTONO *et al.*, 2017).

Por outro lado, Mateus *et al.* (2018) avaliaram a bioacumulação de elementos como um impacto primário aos ecossistemas aquáticos por conta da poluição do ar. No estudo foram utilizados camarões da espécie *Litopenaeus vannamei* e foram analisadas as brânquias, hepatopâncreas e os músculos do animal após exposição. Nos resultados observaram que os músculos eram os órgãos que apresentavam as menores concentrações de metais, sendo detectados Zn, Ba, Cu, Fe e Cr, enquanto as brânquias foram os órgãos com as maiores concentrações de elementos, por ficarem mais expostas ao meio e serem as responsáveis pela osmorregulação. Além disso, altas concentrações de Mn, Ni e Pb, metais tóxicos, foram detectados no hepatopâncreas (MATEUS *et al.*, 2018).

Como foi possível observar com os trabalhos apresentados, a avaliação do potencial toxicológico de compostos é realizada através do emprego de organismos modelo, dentre os quais podemos encontrar organismos unicelulares (bactérias, algas, leveduras e protozoários), organismos invertebrados multicelulares (rotíferos, platelminto, nematódeos) e organismos vertebrados multicelulares. Organismos multicelulares são os que apresentam maior interesse por possuírem tecidos e órgãos diferenciados e curtos ciclos de vida. O nematódeo *Caenorhabditis elegans* (*C. elegans*) é o que oferece uma plataforma rápida para testar hipóteses química, devido a características como fácil manutenção, baixos custos, em comparação com organismos superiores, fácil cultura, pois não requerem equipamento especializado e podem crescer a temperatura ambiente (HULME; WHITESIDES, 2011). Além disso, possui uma genética amplamente estudada cujo genoma apresenta um número semelhante de genes que o genoma humano. Análises bioinformáticas sugeriram que o 60-80 % dos genes do verme são

homólogos ao ser humano (GONZALEZ-MORAGAS; ROIG; LAROMAINE, 2015) .

O *C. elegans* é um nematódeo não parasita com corpo tubular transparente e desenvolvimento embrionário curto, apresenta ciclos de vida entre 18 e 23 dias e no estágio adulto pode alcançar até 1 mm de comprimento. Estes organismos são predominantemente hermafroditas, sendo que apenas 0,1 % da população são indivíduos machos. São encontrados naturalmente no solo e no material vegetal em decomposição (LEUNG *et al.*, 2008). Na Figura 2 estão ilustradas as características anatômicas do *C. elegans* hermafrodita e macho, onde se observa o cordão do nervo dorsal e ventral ao longo do animal saindo do anel nervoso. Possui uma musculatura entre a epiderme e a cutícula, intestino, faringe, gônadas e ânus, comuns para os dois sexos, enquanto a vulva é exclusiva das hermafroditas e a cauda em forma de leque dos machos (CORSI; WIGHTMAN; CHALFIE, 2015).

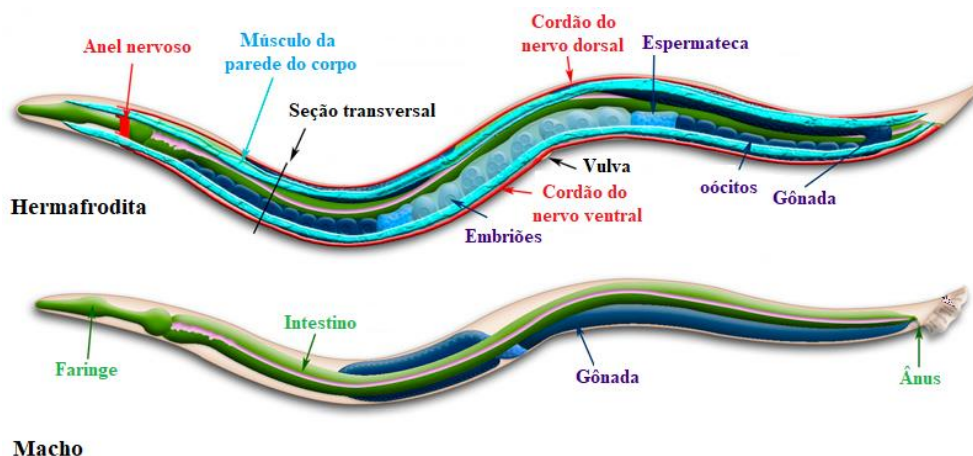


Figura 2. Principais características anatômicas dos *C. elegans*. Imagem adaptada de CORSI; WIGHTMAN; CHALFIE (2015).

A anatomia deste verme consta de quatro sistemas: 1) De alimentação, formado pela boca, a faringe, o intestino e o ânus; sua função é promover a ingestão e fluxo de líquidos e nutrientes; 2) De excreção, formado por quatro tipos de células que ajudam na regulação osmótica/iônica e atuam de forma semelhante ao sistema renal; 3) De reprodução, que fornece a estrutura e o ambiente para a fertilização e postura dos ovos, sendo composto pelas gônadas, onde os oócitos e os espermatozoides se desenvolvem, e a vulva na hermafrodita, por onde entram os

espermatozoides que são armazenados na espermateca e 4) Nervoso, que conta com 302 neurônios e está formado por dois sistemas, o somático e o faríngeo (GONZALEZ-MORAGAS; ROIG; LAROMAIN, 2015).

Na Figura 3, está representado o ciclo de vida dos *C. elegans*. O ciclo completo do organismo depende da temperatura, por exemplo, a 25 ° C este é de aproximadamente 2,5 dias. Em média a embriogênese leva 16 h, o ovo eclode e aparece o primeiro estágio larval, L1. Os animais iniciam sua alimentação e desenvolvimento ao longo de quatro estágios larvais, de L1 até L4, com diferentes tempos de duração. Em média, o desenvolvimento pós-embrionário dura em torno de 36 h. Durante este processo, os organismos mudam de cutícula e só 8 h depois de alcançar o estágio L4 a hermafrodita é capaz de começar a pôr os ovos. Por outro lado, o Dauer é um estágio intermediário, o qual é gerado em condições de estresse, falta de alimento ou temperaturas extremas. Neste estágio, a cutícula envolve o animal protegendo-o e impedindo que continue seu desenvolvimento até encontrar condições favoráveis, para evoluir ao L4 (CORSI; WIGHTMAN; CHALFIE, 2015; PANDEY; PANDEY, 2014).

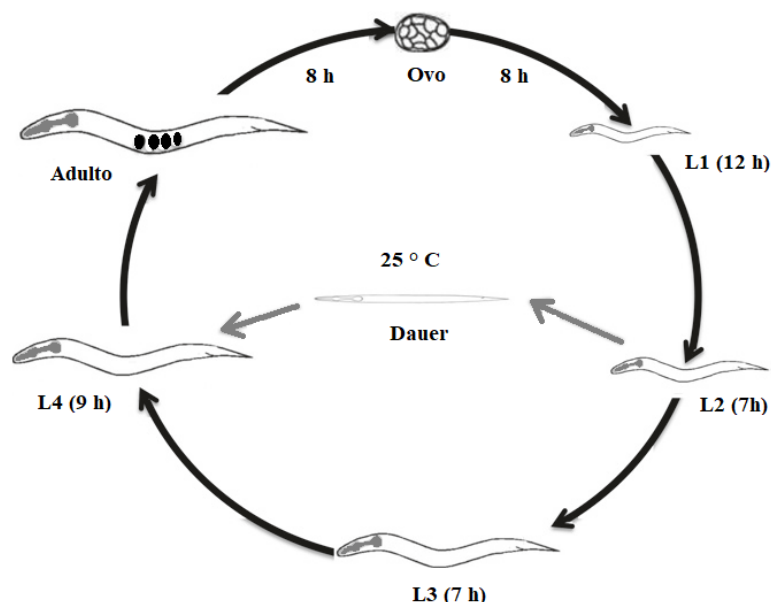


Figura 3. Ciclo de vida dos *C. elegans*. Imagem adaptada de PANDEY; PANDEY (2014).

Por causa das características do *C. elegans* como organismo modelo, este animal tem sido utilizado nos últimos anos para estudar os efeitos da exposição ao

MP. Os primeiros estudos foram realizados para determinar os efeitos adversos do PM_{2.5} produto da emissão veicular (ZHAO *et al.*, 2014) e dos processos de combustão de carvão (SUN *et al.*, 2015). Os resultados mostraram déficit no desenvolvimento, reprodução, comportamento de locomoção e expectativa de vida do nematódeo após exposição ao poluente. Também foi verificado nestes estudos que a exposição prolongada leva a uma toxicidade mais severa que a exposição aguda. Resultados semelhantes foram observados recentemente na pesquisa de Chung *et al.* (2019) na qual compararam o efeito da concentração e do tempo de exposição ao material particulado fino na toxicidade (CHUNG *et al.*, 2019).

Os resultados obtidos nas pesquisas mencionadas acima mostraram os efeitos tóxicos do MP sobre os *C. elegans* expostos, mas não determinaram seu efeito a longo prazo e sobre a progênie. Com base nessa ideia, Wang *et al.* (2019) avaliaram os efeitos transgeracionais do material particulado formado a partir do diesel na geração materna (F₀) e nas gerações consecutivas (F₁-F₅). Os resultados mostraram um aumento no apoptose de células germinativas na geração materna e uma recuperação gradual ao longo das gerações seguintes. Também observaram uma diminuição significativa de tamanho no animal até a segunda geração, a qual foi recuperada gradualmente até alcançar o tamanho observado no grupo do controle nas gerações seguintes (F₃-F₅) (WANG *et al.*, 2019).

A toxicidade de diferentes substâncias, inclusive das partículas atmosféricas, pode ser induzida como resultado do estresse oxidativo. No trabalho de Sun *et al.* (2016) foi observado que a presença de metais, como o Pb, Cr e Cu presentes no PM_{2.5}, induziu a produção de espécies reativas de oxigênio (ROS) nos nematódeos e que Fe, Zn e Ni tiveram efeitos sobre a mutação dos genes do animal, induzindo a produção de ROS intestinal. Estes resultados indicam aumento no estresse oxidativo devido à presença de metais tóxicos (SUN *et al.*, 2016).

1.4.1.

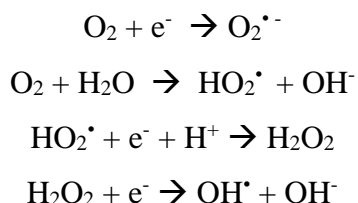
Radicais livres e espécies reativas

Átomos, moléculas ou íons com elétrons não emparelhados, altamente instáveis e ativos para reações químicas com outras moléculas são denominados radicais livres, eles se derivam de três elementos e formam três classes de compostos: espécies reativas de oxigênio (ROS; incluem espécies como HOO^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$, H_2O_2 e HO^\bullet), de nitrogênio (RNS; incluem NO^\bullet , NO_2^\bullet e ONOO^-) e de enxofre (RNS, formados pela reação de ROS com tióis) (CAROCHO; FERREIRA, 2013). Em condições normais existe um equilíbrio entre a produção de radicais livres e sua neutralização pelos sistemas antioxidantes, quando este equilíbrio é deslocado produz-se a condição de estresse oxidativo causando o mau funcionamento de biomoléculas como proteínas, lipídios e ácidos nucleicos (MARTELLI; NUNES, 2014). O estresse oxidativo promove alterações como peroxidação lipídica (LPO), causando danos na membrana celular. O LPO é uma reação em cadeia que inicia com a perda do hidrogênio do ácido graxo poliinsaturados (LH) da membrana celular pelo radical hidroxila (OH^\bullet) ou pelo radical alcóxila (LO^\bullet), formando o radical lipídico (L^\bullet). O radical lipídico reage rapidamente com O_2 gerando radical peróxila (LOO^\bullet), que, por sua vez, extrai um átomo de hidrogênio do ácido graxo poliinsaturado, propagando o processo e produzindo danos celulares (FERREIRA; MATSUBARA, 1997).

Por outro lado, o sistema de defesa antioxidante tem a função de inibir ou reduzir os danos causados pela ação das espécies reativas, ele está formado por substâncias que quando presente em baixas concentrações, comparadas com as do substrato oxidável (lipídeos, proteínas, carboidratos e ácidos nucleicos), atrasa ou inibe consideravelmente a oxidação do substrato. Este sistema está dividido em enzimático e não enzimático, no primeiro grupo encontram-se a catalase (CAT), glutatona peroxidase (GPX) e superóxido dismutase (SOD), enquanto os β – carotenos, glutatona (GSH), vitamina C e E são antioxidantes não enzimáticos (K. MANOJ; P.K. PADHY, 2013).

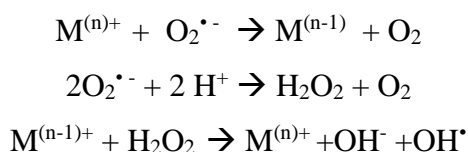
Espécies reativas de oxigênio são formadas nos sistemas biológicos como resultado do metabolismo celular, neste processo o oxigênio molecular (O_2) sofre

redução completa à água através da aceitação de quatro elétrons. Quando o oxigênio é reduzido com o número menor de elétrons gera diferentes espécies de radicais livres de oxigênio como o radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), hidroperoxila (HO_2^{\cdot}), hidroxila (OH^{\cdot}) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (ANDRADE JÚNIOR et al., 2005).



Esquema 1. Formação de radicais livres de oxigênio

Elementos como Fe, Cu, Cr, Cd, Hg e Pb podem gerar espécies reativas de oxigênio nos sistemas biológicos e causar estresse oxidativo. Metais redox ativos como Cu, Cr e Fe sofrem reações redox, enquanto Cd, Hg e Pb diminuem os principais constituintes da defesa antioxidante, especialmente antioxidantes que contém o grupo tiol e enzimas (ERCAL; GURER-ORHAN; AYKIN-BURNS, 2001). A formação de espécies reativas ocorre através de reações de Fenton e de Haber-Weiss, as quais explicam a formação de HO^{\cdot} , espécie altamente reativa, através da interação de radicais menos reativos como o $O_2^{\cdot-}$ e H_2O_2 com o íon metálico (M), que atua como catalizador, (Esquema 2) (K. MANOJ; P.K. PADHY, 2013).



Esquema 2. Reações de Haber-Weiss/Fenton.

Devido às baixas concentrações que apresentam os ROS nos sistemas biológicos e sua alta velocidade de reação, a detecção direta destas espécies torna-se difícil. Métodos indiretos, que implicam o uso de técnicas espectrofotométricas e cromatométricas permitem a determinação das lesões oxidativas e consequentemente a presença de ROS através da medição da atividade enzimática (superóxido dismutase – SOD, catalase, glutathiona peroxidase – GSH-Px e glutathiona redutase – GSH-Rd), a concentração de tripeptídeos (Glutathiona reduzida

– GSH) e aldeídos (malondialdeído – MDA) (FRANÇA *et al.*, 2013). O teste de substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS) é um dos métodos que permite a determinação de produtos provenientes de reações redox, quantificando o dano celular e a presença de desbalanço redox que caracteriza o estresse oxidativo. Este método está baseado na reação de ácido barbitúrico com malondialdeído, produto secundário da peroxidação lipídica e biomarcador de lesão oxidativo. (ANDRADE JÚNIOR *et al.*, 2005), seu aumento indica um equilíbrio deslocado a favor da produção de ROS em relação a capacidade de defesa dos sistemas antioxidantes (RIBEIRO *et al.*, 2016).

Por outro lado, a avaliação da atividade da Glutathione S-transferase (GST) também fornece informação sobre a formação de espécies reativas. A GST é uma enzima de desintoxicação xenobiótica que catalisa compostos abundantes em substâncias menos tóxicas, conjugando-os a GSH, atuando juntas na defesa antioxidante (DI *et al.*, 2017). Finalmente, a determinação da capacidade antioxidante total (ACAP, do inglês *antioxidant capacity against peroxyl-radical*) fornece informação sobre a interação entre a produção de antioxidantes e sua capacidade em combater as ROS, ajudando a compreender a resistência que exercem os organismos à toxicidade causada por estas espécies (AMADO *et al.*, 2009).

1.5.

Justificativa

O Ministério do Meio Ambiente define a poluição atmosférica como “qualquer forma de matéria ou energia com características, intensidade, concentração e tempo que torne o ar prejudicial para a saúde humana e que possa causar danos à flora e à fauna, afetando a qualidade de vida da população”. Partindo disso, a criação de diretrizes que permitam o controle das emissões torna-se fundamental para garantir o bem-estar da população.

Estudos de qualidade do ar fornecem informações que podem servir de base para a atualização dos padrões já existentes, baseando-se na variação dos níveis das concentrações dos poluentes legislados. Estas variações podem estar relacionadas com a criação de novas fontes de energia e de combustíveis para suprir a necessidade da população, assim como da mudança nas atividades de uma cidade, a realização de obras, entre outros, sendo necessário avaliar todas estas possíveis fontes e seus impactos sobre a concentração do material particulado, considerado um dos poluentes atmosféricos principais. Fontes de emissão e processos de formação de partículas podem ser determinados através da caracterização morfológica individual, permitindo classificá-las como naturais ou antropogênicas, mostrando a importância do aporte deste tipo de estudo. Além disso, considerando que componentes e espécies químicas específicas se encontram associados a danos na saúde e aos ecossistemas, a caracterização química se torna uma ferramenta importante, assim como a realização de ensaios toxicológicos que permitem avaliar os efeitos gerados, como resultado da exposição ao material particulado sobre os diferentes organismos existentes nos ecossistemas.

2.

Objetivos

2.1.

Objetivo Geral

Caracterizar química e morfológicamente o material particulado coletado em diferentes pontos da cidade do Rio de Janeiro, utilizando técnicas cromatográficas, espectrométricas e microscópicas e avaliar os efeitos ecotoxicológicos destes poluentes sobre o organismo multicelular *C. elegans*.

2.2.

Objetivos Específicos

- Avaliar a variação nos níveis de poluição atmosférica durante o período compreendido pelos anos 2015 a 2018, através da comparação das concentrações anuais do material particulado coletado nos diferentes pontos de amostragem, e a possível influência das obras e da realização dos Jogos Olímpicos na qualidade do ar na cidade do Rio de Janeiro.
- Determinar a concentração dos íons inorgânicos (F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e NH_4^+) e íons orgânicos (CH_3COO^- , $CHOO^-$, $CH_2(COO)_2^{2-}$ e $C_2O_4^{2-}$) presentes no material particulado coletado.
- Determinar a concentração dos elementos biodisponíveis (Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Mo, Cd, Sn e Pb) presentes no material particulado através de Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).

- Caracterizar morfológicamente material particulado fino através da Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada ao Espectrômetro de Raios-X por Dispersão de Energia (MEV-EDX), avaliando a influência das características socioeconômicas dos locais de amostragem.
- Avaliar a contribuição das partículas transportadas pelo ar para a concentração de material particulado e determinar a sua origem, utilizando as trajetórias de massas de ar.
- Determinar a presença de aerossóis absorventes nos pontos de coleta e nas trajetórias de massa de ar utilizando mapas de índice de aerossol UV.
- Avaliar mudanças nas funções fisiológicas e no balanço redox, como resultado da exposição ao PM₁₀ e PM_{2.5} coletadas durante o período seco e úmido utilizando como organismo modelo *C. elegans*.

3.

Procedimentos

3.1.

Coleta de Material particulado

Para avaliar as mudanças nas concentrações médias de material particulado e a composição química durante o período de dois anos de amostragem, foram escolhidos três pontos de coleta: Gávea, Recreio dos Bandeirantes e Cidade de Deus. Por outro lado, com a finalidade de caracterizar morfológicamente o material particulado, além dos pontos já nomeados, foram escolhidas amostras dos locais de amostragem localizados em Copacabana, Seropédica e Santa Cruz. Enquanto para avaliação dos efeitos ecotoxicológicos foram utilizados os filtros correspondentes à estação da Gávea. Todos os pontos de coleta, com exceção da Gávea, pertencem à rede de monitoramento de qualidade do ar do Instituto Estadual do Meio Ambiente (INEA). Amostras da estação da Gávea foram coletadas pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Química Atmosférica LQA- PUC-Rio. A descrição dos pontos de coleta, as coordenadas geográficas, tamanho de partícula e período de amostragem se encontram Tabela 1, enquanto a localização dos bairros e as principais estradas próximas aos locais de coleta se ilustram na Figura 4.

Tabela 1. Descrição dos pontos de amostragem, coordenadas geográficas e período de coleta.

Ponto de Amostragem	Tamanho de partícula	Período de coleta	Endereço e coordenadas	Características
Gávea	PM _{2.5} PM ₁₀	24 meses (Março/16 - Fevereiro/18)	R. Marquês de São Vicente, 225 - PUC-Rio (22°58'43,8" S, 43°13' 59,7" W)	Área urbana, localizada na zona sul da cidade, rodeada por morros, com corpos hídricos nas proximidades (Lagoa Rodrigo Freitas, Praia do Leblon) e a poucos metros da saída do túnel acústico Rafael Mascarenhas.
Copacabana	PM _{2.5}	24 h (Março/16)	R. Tonelero - Estação do metrô Siqueira Campos (22°58'02,7" S, 43°11'14,1" W)	Área urbana localizada na zona sul da cidade, próxima à praia de Copacabana e ao parque estadual Chacrinha rodeada por prédios altos e ao lado de uma via com fluxo veicular intenso.
Recreio do Bandeirantes	PM _{2.5}	24 meses (Janeiro/16 - Dezembro/17)	Av. Salvador Allende, 5500 – Laboratório INEA (22°59'21,4" S, 43°24'53,9" W)	Área urbana localizada na zona oeste da cidade, conta com uma zona arborizada, e fica próxima à lagoa de Jacarepaguá, à Vila Olímpica, ao Parque do Atletas, ao Riocentro e ao Parque olímpico, cuja obra foi finalizada no 2016.
Cidade de Deus	PM _{2.5}	24 meses (Janeiro/15 - Dezembro/16)	R. Edgar Werneck, 1601 – Posto de saúde Hamilton Land (22°56'58,5" S, 43°21'33,5" W)	Área urbana localizada na zona oeste da cidade, rodeada por prédios residenciais com pouca altura e próximo à linha amarela, importante via expressa com alto fluxo veicular.

Continuação Tabela 1.

Ponto de Amostragem	Tamanho de partícula	Período de coleta	Endereço e coordenadas	Características
Seropédica	PM _{2.5}	24 h (Fevereiro/13)	Estrada RJ-SP, km 47- EMBRAPA (22°45'28,1" S, 43°41'05,9" W)	Área rural localizada na mesorregião do RMRJ, sendo a extração de areia a principal atividade junto com a mineração e a agricultura. A região tem um polo industrial e o ponto de amostragem está próximo a BR-465, antiga estrada Rio-São Paulo.
Santa Cruz, Alvorada	PM _{2.5}	24 h (Fevereiro/13)	R. Oito, lote 230 – Escola Municipal Maria Helena Alves Portório (22°53'58,8" S, 43°43'22,1" W)	Área industrial localizada na zona oeste da cidade, próximo da Baía de Sepetiba. O local se caracteriza por ter prédios residenciais, comerciais e industriais. Dentre as indústrias encontram-se a CSA, fábricas de tintas e vernizes e de gases industriais e catalisadores químicos.

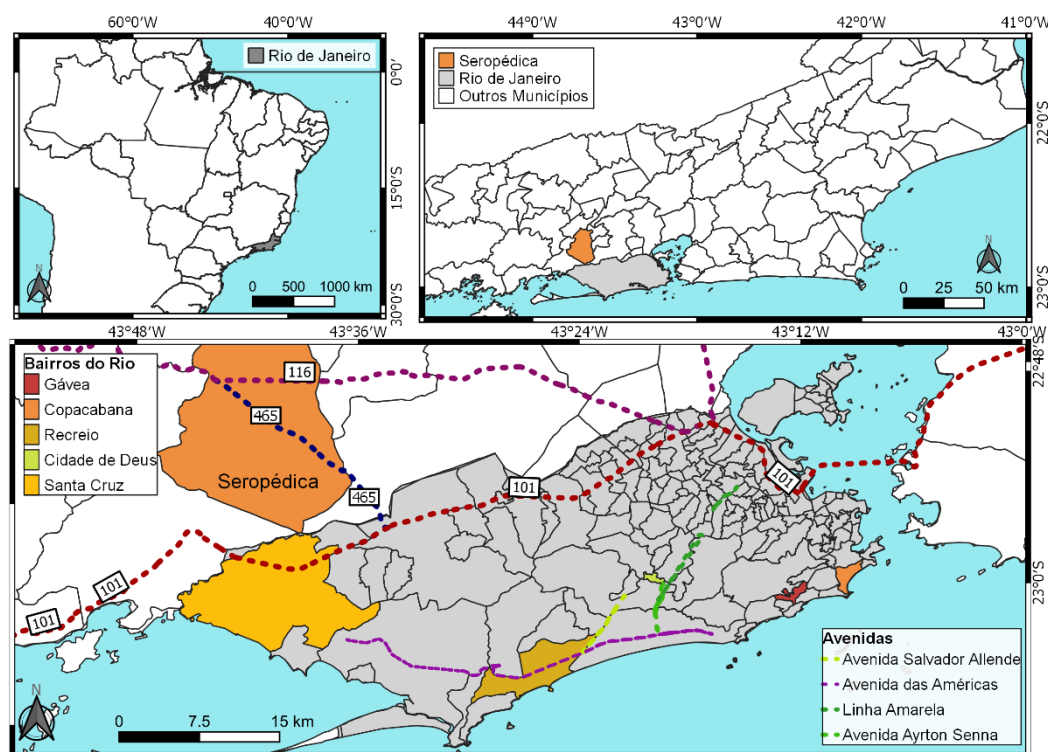


Figura 4. Mapa da cidade e do estado do Rio de Janeiro com a localização dos bairros onde se encontravam os pontos de coleta e as principais estradas próximas aos locais de amostragem. Fonte: *software* QGIS, dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE).

As coletas das amostras foram feitas conforme norma ABNT-NBR 13412/1995. Para amostragem de partículas inaláveis com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 10 μm foram utilizados amostradores de grande volume (Hi-Vol). Na estação da Gávea, as amostras foram coletadas em amostradores de grande volume da TISCH Environmental, EUA. Para partículas inferiores ou iguais a 2,5 μm foi utilizado o modelo TE6080, enquanto partículas com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 10 μm foram amostradas utilizando o Hi-Vol modelo TE6001. Os equipamentos foram instalados no teto do prédio Leme da PUC-Rio, a uma altura aproximada de 39 m do solo, um ao lado do outro, com uma distância de separação de 2 m, dispostos sobre uma base de 1 m de altura. Nos outros pontos de coleta (Copacabana, Cidade de Deus, Recreio dos Bandeirantes, Seropédica e Santa Cruz), foram utilizados amostradores de grande volume da Energética.

Todas as amostras foram coletadas em filtros de fibra de vidro da marca Whatman, retangulares com dimensões de 20,32 cm de largura por 25,4 cm de comprimento, durante um período de 24 h com vazão média de ar de $1,13 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ para as amostras da rede de monitoramento do INEA e de $1,07 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ para a estação da Gávea. As informações sobre as concentrações e pesagens dos filtros correspondentes aos pontos do INEA foram fornecidas pela instituição, enquanto as amostras da Gávea foram submetidas à análise gravimétrica para determinação da massa e concentração do material particulado, após condicionamento de 24 h em dessecador com temperatura e umidade controladas. As pesagens dos filtros, antes e depois da amostragem, foram feitas em uma balança analítica (Gehaka, AG200, $\pm 0.0005 \text{ g}$) mantendo condições de equilíbrio de temperatura ($20 - 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) e umidade ($30 - 40 \pm 5 \%$). Após pesagens, os filtros foram armazenados em envelopes de papel fechados e rotulados, à temperatura de $-22 \text{ }^\circ\text{C}$ até extração e análises.

3.2.

Tratamento dos filtros para caracterização química

Com a finalidade de determinar as espécies químicas presentes no material particulado coletado, foram aplicadas diferentes metodologias de extração. Para a determinação das concentrações dos compostos solúveis em água, os filtros foram submetidos a extração aquosa, enquanto para determinação de elementos presentes nos filtros com amostra, foram extraídos com ácido. As duas metodologias foram aplicadas previamente em trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Química Atmosférica da PUC-Rio (MATEUS; GIODA, 2017).

Para garantir um ambiente higiênico com o mínimo de contaminação que pudesse interferir nas análises químicas, o manuseio dos filtros foi feito com luvas de látex sem pó e pinças de Teflon e os processos de corte e manipulação das amostras foram realizados dentro de uma capela de fluxo laminar, previamente higienizada com álcool etílico em gel, e forrada com papel na superfície em contato com os filtros. Por outro lado, a fim de verificar a composição química dos filtros

brancos foram analisados dois filtros por cada um dos lotes utilizados na amostragem, em paralelo com as amostras.

3.2.1.

Extração Aquosa

Para o processo de extração aquosa, foram utilizadas tiras retangulares com área aproximada de 86,4 cm² (3,4 cm x 25,4 cm) para filtros com amostra, sendo utilizado um retângulo de área menor para os filtros brancos, de aproximadamente 43,2 cm² (1,7 cm x 25,4 cm). As tiras foram cortadas com auxílio de uma tesoura de Teflon, pesadas em balança analítica (Ohaus, Brasil $\pm 0,0002$ g) e transferidas a tubos de polietileno de 50,0 mL (Sarstedt[®], graduados e com fundo cônico) com ajuda de pinças de Teflon, deixando exposta a parte do filtro com material particulado. A extração foi feita utilizando 20 mL de água ultrapura (GenPure, Thermo Scientific[™], Brasil) produzida no dia.

A fim de auxiliar a extração, os tubos com amostras foram submetidos à agitação mecânica em vórtex (Biomixer, Brasil) durante 1 min, em seguida foram centrifugados (Kindly, Brasil) durante 4 min, a uma velocidade de 806 RCF. O extrato resultante foi filtrado com auxílio de filtros de seringa de polietersulfona (PES) com porosidade igual a 0,22 μ m (Filtrilo, Brasil). Após a filtração, os extratos foram transferidos para frascos de 1,5 mL (ThermoFischer Scientific, Brasil) e analisados por Cromatografia de Íons (CI) para determinação de íons inorgânicos e de ácidos orgânicos. O extrato restante foi transferido para tubos de 15,0 mL (Sarstedt[®], graduados e com fundo cônico) e reservados no congelador para melhorar a preservação das amostras.

3.2.2.

Extração ácida

Para extração ácida, retângulos de filtros branco e com amostra, com dimensões semelhantes às mencionadas na extração aquosa, foram usados. As alíquotas de filtros cortadas foram transferidas para tubos de polietileno de 50,0 mL (Sarstedt[®], graduados e com fundo cônico), deixando a parte com amostra exposta para entrar em contato com os 5,0 mL de HNO₃ bidestilado adicionados. Após a adição do ácido, as amostras foram aquecidas a uma temperatura de 100 °C por um período de 2 h em chapa de aquecimento. Após este período, as amostras foram deixadas em repouso até atingir a temperatura ambiente e adicionaram-se 45 mL de água ultrapura (GenPure, Thermo ScientificTM). Em seguida, as amostras foram centrifugadas por 4 min a uma velocidade de 806 RFC, para separação do material insolúvel. Com auxílio de uma seringa, foi transferido o sobrenadante da solução de extração para um tubo de 15,0 mL (Sarstedt[®], graduados e com fundo cônico) e analisado em um Espectrômetro de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).

A avaliação da eficiência da extração foi feita através do emprego de material de referência certificado (MRC) para o material particulado (NIST, SRM 1648a-Urban Dust, EUA). Para cada uma das análises dos filtros contendo MP foram feitos processos de extração simultânea de material de referência, utilizando uma massa aproximada de 0,01 g.

3.3.

Equipamentos e técnicas analíticas para caracterização química

3.3.1.

Cromatografia de Íons (CI)

As técnicas cromatográficas permitem a separação, identificação e determinação de compostos químicos presentes em misturas complexas por meio de processos físico-químicos onde está presente uma fase móvel, que carrega a amostra através de uma fase estacionária. A cromatografia iônica é um método que permite separar e determinar íons com alta eficiência, através de processos de troca iônica, utilizando colunas adequadas para cada um dos analitos (PAULL; NESTERENKO, 2013).

Na cromatografia iônica as colunas são compostas por grupos funcionais altamente polares, como os grupos sulfonato, presentes nas resinas de troca catiônica e os grupos quaternários de amônio, presentes nas resinas de troca aniônica. Por outro lado, o eluente é uma solução diluída que contem cátions e ânions, os quais são bombeados através da coluna onde substituem os íons trocáveis com o cátion ou ânion eluído, gerando um sinal no detector. Um pequeno volume de amostra é introduzido e transportado junto com o eluente até a coluna, onde os íons presentes na amostra são absorvidos pela coluna através da troca com um número equivalente de íons do eluente. Os íons do eluente, que continuam sendo bombeados através da coluna, competem com os íons da amostra pelos sítios ativos da resina de troca iônica, deslocando-os para abaixo da coluna. Como resultado da diferença de afinidade eletrônica entre os sítios ativos da resina e os íons da amostra os analitos são separados e finalmente detectados pelo detector de condutividade elétrica, emitindo um sinal proporcional à sua concentração (FRITZ, 1987; PAULL; NESTERENKO, 2013).

Nos extratos aquosos foram determinadas espécies solúveis em água como os cátions inorgânicos (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}), ânions inorgânicos (F^- ,

Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-}) e ânions orgânicos (CH_3COO^- , CHOO^- , $\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$ e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). As determinações foram feitas em um Cromatógrafo de Íons Dionex ICS 5000 (Thermo Scientific, Brasil). As condições operacionais dos dois sistemas se encontram na Tabela 2.

Tabela 2. Condições operacionais utilizadas para as análises de íons por Cromatografia iônica – CI (Thermo Scientific Dionex, ICS 5000).

	Cátions	Ânions
Coluna	Dionex Ion Pac CS12A	Dionex Ion Pac AS19
Pré-coluna	Dionex Ion Pac CG12A	Dionex Ion Pac AG19
Eluente	Ácido metanossulfônico ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$)	Hidróxido de potássio (KOH)
Vazão do Sistema (máxima)	0,300 mL min^{-1}	
Pressão do sistema	200 – 3000 psi	
Volume de Injeção	10 μL	
Detector	Condutividade	
Amostrador	AS-AP Autosampler	

3.3.1.1.

Curva analítica e limites de detecção e quantificação

Para quantificação dos íons presentes nas amostras, foram preparadas duas curvas analíticas pelo método de calibração externa, uma para os cátions e outra para os ânions, onde a proporção entre íons majoritários e minoritários foi de 13,3 e 7,5 para ânions e cátions, respectivamente. Para o preparo das curvas analíticas, foram utilizados padrões individuais de cada um dos íons inorgânicos com concentração de 1000 mg L^{-1} (Sigma-Aldrich), enquanto para os íons orgânicos foram preparados padrões com a mesma concentração utilizando padrões de ácido fórmico (Sigma Aldrich, EUA), ácido acético (Sigma Aldrich, EUA), ácido malônico (TCI América, EUA) e ácido oxálico dihidratado (Spectrum, EUA).

Para o preparo da curva analítica de ânions, foram estabelecidos dois grupos de íons, um contendo os ânions minoritários (F^- , CHOO^- , CH_3COO^- , NO_2^- , Br^- ,

$\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$ e PO_4^{3-}) e um segundo contendo os ânions majoritários (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Soluções de padrões individuais de 100 mg L^{-1} foram preparadas para os íons minoritários a partir dos padrões de 1000 mg L^{-1} . Posteriormente, a partir das soluções já nomeadas e dos padrões individuais dos íons majoritários, foi preparada uma solução contendo todos os íons, com concentração final de $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ para os ânions majoritários e de $7,5 \text{ mg L}^{-1}$ para os minoritários, utilizada no preparo dos últimos três pontos da curva analítica ($20,0$; $30,0$; e $45,0 \text{ mg L}^{-1}$). Adicionalmente, a partir da solução de $100,0 \text{ mg L}^{-1}$, foi preparada uma solução de concentração final de $25,0 \text{ mg L}^{-1}$ para os íons majoritários e de $1,88 \text{ mg L}^{-1}$ para os íons minoritários, a qual foi utilizada no preparo dos cinco primeiros pontos da curva ($0,2$; $0,5$; $2,0$; $5,0$ e $14,0 \text{ mg L}^{-1}$).

Para a curva analítica de cátions, foram empregados padrões individuais de concentração de 1000 mg L^{-1} de Na^+ , K^+ e Ca^{2+} , considerados íons majoritários e de Mg^{2+} , NH_4^+ e Li^+ , íons minoritários. A partir dos padrões individuais, foi preparada uma solução contendo todos os íons com concentração final de $250,0 \text{ mg L}^{-1}$ para os majoritários e de $33,4 \text{ mg L}^{-1}$ para os minoritários. Esta solução foi utilizada para preparar os últimos três pontos da curva ($14,0$; $28,0$ e $40,0 \text{ mg L}^{-1}$). Finalmente, para preparar os cinco primeiros pontos da curva ($0,75$; $1,4$; $2,4$; $4,0$ e $7,0 \text{ mg L}^{-1}$) foi utilizada uma solução de concentração final de $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ para os majoritários e de $6,68 \text{ mg L}^{-1}$ para os minoritários, preparada a partir da diluição da solução utilizada para o preparo dos últimos três pontos da curva analítica, preparada previamente.

Neste trabalho, os limites de detecção foram calculados através dos dados de concentração obtidos na análise de cinco tiras de filtros brancos de cada um dos lotes utilizados na amostragem, cada um deles foi analisado em duplicata e os valores foram normalizados para a massa total do filtro. Os limites de detecção da amostra ($\text{LD}_{\text{Amostra}}$) foram determinados a partir da média e desvio padrão calculado após aplicação do teste de Grubbs com nível de significância $\alpha = 0,05$, para valores extremos, através da eq. (1). Os limites de quantificação da amostra foram calculados utilizando a eq. (2). Para os íons que não foram detectados nos filtros brancos foi utilizado o limite de detecção instrumental ($\text{LD}_{\text{Instrumental}}$) calculado a partir dos desvios padrões dos valores de resposta (S_{y1j}), obtidos para o nível

inferior da curva analítica (X_1) e do valor da média dos valores de resposta (y_m) aplicando a eq. (3), enquanto os limites de quantificação foram calculados por meio da eq. (4) (SOLURI, 2005).

$$LD_{Amostra} = \bar{x} + 3 S \quad (1)$$

$$LQ_{Amostra} = \bar{x} + 10 S \quad (2)$$

$$LQ_{Instrumental} = \frac{3,3 (S_{y1j} X_1)}{y_m} \quad (3)$$

$$LQ_{Instrumental} = 3LD_{Instrumental} \quad (4)$$

Os limites de detecção e quantificação instrumental e os calculados a partir dos brancos dos filtros estão na Tabela 3.

Tabela 3. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) instrumentais e da amostra para Cromatografia de íons (CI).

	LD_{Instrumental} [mg L⁻¹]	LQ_{Instrumental} [mg L⁻¹]	*LD_{Amostra} [µg m⁻³]	*LQ_{Amostra} [µg m⁻³]
Li ⁺	0,014	0,041	-	-
Na ⁺	0,129	0,388	0,427	0,496
NH ₄ ⁺	0,091	0,274	-	-
K ⁺	0,097	0,292	0,061	0,091
Mg ²⁺	0,021	0,062	0,024	0,038
Ca ²⁺	0,349	1,047	0,171	0,424
F ⁻	0,007	0,020	0,019	0,025
CHOO ⁻	0,012	0,037	0,444	0,855
CH ₃ COO ⁻	0,044	0,133	-	-
Cl ⁻	0,047	0,140	0,236	0,313
NO ₂ ⁻	0,002	0,005	0,014	0,018
Br ⁻	0,003	0,009	-	-
NO ₃ ⁻	0,003	0,010	-	-
SO ₄ ²⁻	0,036	0,107	0,309	0,516
CH ₂ (COO) ₂ ²⁻	0,013	0,040	-	-
C ₂ O ₄ ²⁻	0,060	0,179	0,111	0,150
PO ₄ ³⁻	0,019	0,058	0,016	0,023

.Cálculo de conversão: {Concentração [µg L⁻¹] Fator de diluição [L g⁻¹] *massa do filtro [g]} / Volume de ar [m³], - : Não detectado

3.3.2.

Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

A determinação de elementos por ICP-MS se baseia na separação de íons, gerados em fase gasosa, segundo a relação massa /carga (m/z). Esta técnica permite a determinação de concentrações a nível traço, devido a seus baixos limites de detecção, para a maioria dos elementos. Além disso, apresenta alto grau de seletividade, boa precisão e exatidão e permite a análise de matrizes complexas (BEAUCHEMIN, 2017).

O ICP-MS combina as altas temperaturas da fonte de ICP com um espectrômetro de massas, sendo a amostra, geralmente em solução, introduzida com ajuda de uma bomba peristáltica no nebulizador, onde é transformada em um aerossol e transportada pelo gás nebulizador através da câmara de nebulização, onde são descartadas as gotículas maiores, gerando um aerossol fino que é injetado no plasma. No plasma a amostra sofre processos de dessolvatação, vaporização, atomização e ionização, gerando, preferivelmente, íons positivos e uma pequena quantidade de espécies bivalentes e moléculas. Os íons positivos produzidos no plasma são transportados até o espectrômetro de massas através da interface, onde são focados pelas lentes, colimando o feixe de íons e concentrando-os na entrada do espectrômetro de massas. O espectrômetro de massas tem a função de deixar passar só os íons que apresentam determinada relação m/z até o detector, onde são transformados num sinal elétrico que é processado para reportar a concentração de determinado elemento, através da comparação com padrões que conformam a curva analítica (BEAUCHEMIN, 2017; THOMAS, 2004).

Nos extratos ácidos foram determinadas as concentrações de 61 elementos, presentes nos padrões utilizados no preparo da curva analítica, porém apenas 21 (Fe, Na, Mg, Al, K, Zn, Ba, Ca, Cu, V, Ni, Cd, Sb, Pb, Sn, Mo, Ti, Mn, Cr, Co, As) elementos apresentaram valores acima do $LD_{amostra}$. As determinações foram feitas usando o ICP-MS modelo NexIon 300X (Perkin-Elmer, EUA). As condições operacionais do equipamento foram verificadas a cada análise através do processo conhecido como *daily performance*, onde são monitoradas as intensidades de sinal

dos elementos In, Mg e U e as razões de CeO^+/Ce^+ e Ba^{2+}/Ba , para formação de óxidos e de espécies bivalentes, respectivamente. As condições operacionais do equipamento são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4. Condições de operação para o ICP-MS (Perkin Elmer, NexIon 300X).

Parâmetro	Valor
Potência de rádio frequência	1100 W
Fluxo de argônio do plasma	15,0 L min ⁻¹
Fluxo de argônio de nebulização	1,0 L min ⁻¹
Fluxo auxiliar de argônio	1,06 L min ⁻¹
Modo de leitura	Peak hopping
Varredura/leituras	1
Leituras/replicas	1
Número de replicas	5

3.3.2.1

Curva analítica e limites de detecção e quantificação

Para o preparo da curva analítica, foram utilizados padrões monoelementares e multielementares que continham os elementos de interesse. Todas as soluções estoque utilizadas se encontravam com 5 % (v/v) em ácido nítrico. Os padrões multielementares utilizados foram: Perkin Elmer 29 (PE29) de concentração 1000 µg L⁻¹ (Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, V, Zn, Se, Na, Ag, Sr, Tl e U), solução padrão (PE5) de concentração 10 mg L⁻¹ (Fe, Ca, K, Mg e Na), Perkin Elmer 17 (PE17) de concentração 1000 µg L⁻¹ (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Th, Tm, Y, Yb, Ho e Tb) e Perkin Elmer 12 (PE12) de concentração 1000 µg L⁻¹ (B, Ge, Mo, Nb, P, Re, Si, Ta, Ti, W, Zr, S). Soluções monoelementares de Sn, Ti e Sb de concentração 1000 µg L⁻¹ também foram utilizadas.

A quantificação dos elementos foi feita através de calibração externa com seis níveis de concentração, os quais variavam de 1 µg L⁻¹ a 80 µg L⁻¹ para PE29,

PE12, Sn, Ti e Sb; de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ para P5 e de 0,2 a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ para PE17. Adicionalmente, foi utilizada uma solução de Rh a 1 % (v/v) de HNO_3 e concentração de 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ como padrão interno, a qual foi introduzida em linha junto com todas as soluções de branco, analíticas e de amostra.

De forma semelhante que para as determinações por Cromatografia de Íons os limites de detecção da amostra ($\text{LD}_{\text{Amostra}}$) foram calculados a partir da análise de cinco tiras de filtros brancos, em duplicata, e posteriormente normalizados para a massa total do filtro. Os valores foram obtidos a partir da média e desvio padrão calculados após aplicação do teste de Grubbs para valores extremos com nível de significância $\alpha = 0,05$, através da eq. (1). Os limites de quantificação da amostra ($\text{LQ}_{\text{Amostra}}$) foram calculados utilizando a eq. (2). Para os elementos que não foram detectados nos brancos dos filtros, foi utilizado o limite de detecção instrumental ($\text{LD}_{\text{Instrumental}}$). Os limites de detecção e quantificação do instrumento (do método) foram determinados a partir da análise de 10 brancos de ácido nítrico 10 % de concentração e calculados a partir das eq. (5) e eq. (6), onde a representa a inclinação da curva analítica obtida para cada elemento e S o desvio padrão da razão entre as intensidades da solução do branco e do padrão interno.

$$\text{LD}_{\text{Instrumental}} = \frac{3S}{a} \quad (5)$$

$$\text{LQ}_{\text{Instrumental}} = 3,3 \text{ LD}_{\text{Instrumental}} \quad (6)$$

Os limites de detecção e quantificação instrumentais e das amostras são indicados na Tabela 5.

Tabela 5. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) instrumentais e da amostra para ICP-MS.

Elemento	$\text{LD}_{\text{Instrumental}}$ [$\mu\text{g L}^{-1}$]	$\text{LQ}_{\text{Instrumental}}$ [$\mu\text{g L}^{-1}$]	* $\text{LD}_{\text{Amostra}}$ [ng m^{-3}]	* $\text{LQ}_{\text{Amostra}}$ [ng m^{-3}]
Na	0,29	0,96	4134	6575
Al	0,32	1,06	232	400
K	1,53	5,11	803	1475
Zn	0,37	1,23	490	841
Ba	0,09	0,29	421	778
Ca	3,91	12,9	141	161

Continuação Tabela 5.

Elemento	LD _{Instrumental} [µg L ⁻¹]	LQ _{Instrumental} [µg L ⁻¹]	*LD _{Amostra} [ng m ⁻³]	*LQ _{Amostra} [ng m ⁻³]
Mg	0,11	0,35	12,3	22,7
Fe	2,19	7,30	15,0	29,7
V	0,15	0,49	-	-
Cr	0,47	1,56	0,61	1,05
Mn	0,01	0,02	0,14	0,21
Pb	0,01	0,03	0,53	1,00
Ti	0,18	0,60	0,80	1,64
Co	0,003	0,01	0,04	0,11
Ni	0,03	0,10	0,37	0,68
Cu	0,06	0,21	0,21	0,68
As	0,03	0,08	0,02	0,05
Cd	0,004	0,01	0,05	0,16
Sb	0,08	0,27	0,04	0,09
Sn	0,01	0,04	0,04	0,09
Mo	0,01	0,04	0,03	0,05

*: Cálculo de conversão: {Concentração [ng L⁻¹] * Fator de diluição [L g⁻¹] * massa do filtro [g]} / Volume de ar [m³], - : Não detectado

3.4.

Caracterização morfológica utilizando microscopia eletrônica de varredura acoplada com um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDX)

Para determinar as formas das partículas e a composição elementar de cada uma delas, assim como as possíveis diferenças devido às características socioeconômicas do local de amostragem, foram analisados filtros com material particulado PM_{2.5} coletados em pontos localizados na região urbana (Copacabana, Gávea, Recreio dos Bandeirantes e Cidade de Deus), rural (Seropédica) e industrial (Santa Cruz). Para as análises, foram cortados quadrados de filtro contendo amostra, de área aproximada de 16 cm² (4 cm x 4 cm), para cada um dos locais. Os segmentos dos filtros foram metalizados com ouro por um período de 80 s, utilizando um sistema de deposição catódica, *Sputter Coater* modelo SCD-050 (Balzers, Liechtenstein).

A análise morfológica das partículas foi realizada através de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo JSM-6510LV (JEOL, Japão), obtendo-se imagens com ampliações que variam entre 4000 e 25000 e processadas posteriormente no software IMAGE J[®]. A determinação elementar foi realizada através de um Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) utilizando o software NORAN System 7 (Thermo Scientific, EUA). Os espectros individuais das partículas foram obtidos após exploração de um feixe de elétrons secundários com uma tensão de aceleração de 15 a 20 kV e profundidade de amostragem de 2 a 10 μm .

Os filtros escolhidos para a caracterização morfológica também foram submetidos às análises químicas para determinação de íons e elementos através de Cromatografia Iônica e ICP-MS, seguindo os procedimentos descritos nas seções 3.2 e 3.3 do capítulo de procedimentos.

3.5.

Avaliação dos efeitos ecotoxicológicos

Para avaliar os efeitos ecotoxicológicos foram escolhidas amostras de $\text{PM}_{2.5}$ e PM_{10} coletadas na estação da Gávea durante os meses de julho até setembro dos anos 2016 e 2017 e os meses de dezembro de 2016 e janeiro e fevereiro de 2017. No total foram utilizados 72 filtros (36 filtros com $\text{PM}_{2.5}$ e 36 filtros com PM_{10}) contendo material particulado e um filtro branco para a avaliação. Todos os filtros utilizados para este procedimento foram também caracterizados quimicamente para determinação de metais e íons utilizando os procedimentos descritos na seção 3.2 e 3.3 do capítulo de procedimentos, porém só os dados da caracterização elementar foram utilizados para a discussão dos resultados.

Para fins comparativos, três grupos de amostras foram avaliadas: i) período úmido, composto pelos meses de dezembro 2016 e janeiro e fevereiro 2017; ii) período seco 2016, composto pelos meses de julho até setembro do 2016 e iii) período seco 2017, compostos pelos meses de julho até setembro de 2017.

Adicionalmente, durante o período seco de 2016, nos meses de agosto e setembro, ocorreram os Jogos Olímpicos e Paralímpicos, sendo um fator diferencial em relação a este mesmo período em 2017.

3.5.1.

Modelo animal e manutenção

Nematóides *Caenorhabditis elegans* (*C. elegans*) foram utilizados como modelo para a avaliação dos efeitos ecotoxicológicos. Nos experimentos foram utilizados animais da linhagem selvagem N2 Bristol, cultivados em placas de ágar (150 x 21 mm, diâmetro x altura), contendo meio de cultivo NGM (*nematode growth media*) a 20 °C, ajustada através de incubadora. As placas foram semeadas com 100 µL de bactéria *Escherichia Coli* (*E. Coli*) cepa não patogênica OP50, com densidade óptica 1,0 a 600 nm, utilizada como fonte de alimento. Os processos de manutenção do animal foram descritos por Brenner (BRENNER, 1974).

O meio de cultura NGM foi preparado misturando 3,0 g L⁻¹ de NaCl; 5,0 g L⁻¹ de peptona; 0,005 g L⁻¹ de colesterol; 1 mmol L⁻¹ de CaCl₂; 1 mmol L⁻¹ de MgSO₄; 25 mmol L⁻¹ de KH₂PO₄ e 17 g L⁻¹ de ágar diluídos em 1 L de água ultrapura autoclavada em pH 6 após preparo.

3.5.2.

Preparação dos animais para exposição

Para o início dos experimentos deve-se garantir uma população de animais no mesmo estágio de desenvolvimento, para isso foi necessário realizar um processo de sincronização, descrito no trabalho de Stiernagle (STIERNAGLE, 2006). Neste processo os animais grávidos foram removidos das placas de cultura através da lavagem das mesmas com solução tampão M9 (3,0 g de KH₂PO₄; 6,0 g de Na₂HPO₄; 5,0 g NaCl e 1 mL de solução 1 mol L⁻¹ de MgSO₄, diluídos em 1 L de água ultrapura autoclavada) e posteriormente transferidos para um tubo Falcon

de 50,0 mL e submetidos a centrifugação a 500 RFC até formação de *pellet* de animais. Após formação do *pellet* o sobrenadante contendo resíduos de NGM e da bactéria *E. Coli* foi descartado. A solução resultante foi submetida ao procedimento de *Bleaching*, etapa na qual através do uso de uma solução cáustica (NaOH 10 mol L⁻¹ e hipoclorito 2,5 %) a carapaça dos animais grávidos foi quebrada, liberando os ovos fertilizados, que se encontravam dentro dos animais. Finalmente, os ovos foram separados com auxílio de centrifugação com solução de sacarose 30 % e transferidos para placa de Petri contendo M9, onde foram incubados a 20 °C por um período de 14 h para garantir a eclosão dos ovos e a obtenção de animais no primeiro estágio de desenvolvimento larval (L1).

Após atingir o estágio L1, estimou-se o número de animais por amostra, utilizando o método de estimação circular (CEM) proposto por Josende *et al.* (2019). Para a estimativa, uma alíquota de 250 µL de suspensão contendo os nematóides foi transferida para um dos 24 poços contidos em placas de menor tamanho e adicionou-se o corante 5 % rosa bengala (300 mg L⁻¹) e completou-se com água ultrapura até volume final de 500 µL. A solução resultante foi levada à estufa durante 30 minutos a uma temperatura de 80 °C, para produzir a morte dos *C. elegans* e obtê-los completamente esticados. Posteriormente, a solução foi homogeneizada para espalhar de forma uniforme os animais no fundo da placa e com ajuda de um microscópio óptico com câmara acoplada foram tiradas fotos da área total do poço. Aleatoriamente, foram desenhados círculos de 1/10 do tamanho total do poço, usando o *software* de edição de imagem de código aberto ImageJ (versão Fiji), e o número total de vermes foi contabilizado em cada um deles. Calculou-se a média e extrapolou-se o valor para o poço inteiro, multiplicando por 10, obtendo-se finalmente o número total de animais (JOSENDE *et al.*, 2019b).

3.5.3.

Preparo dos extratos de material particulado e exposição dos *C. elegans*.

Para a avaliação dos efeitos ecotoxicológicos, foram preparados extratos de filtro branco e dos filtros contendo material particulado. Para cada um dos meses avaliados foram cortadas quatro tiras de filtro contendo MP, cada uma delas com massa aproximada de 0,250 g. As quatro alíquotas de filtros foram extraídas juntas, formando um *pool* por mês, em 100 mL de meio aquoso reconstituído (60 mg L⁻¹ de CaSO₄•2H₂O, 60 mg L⁻¹ de MgSO₄, 96 mg L⁻¹ NaHCO₃ e 4 mg L⁻¹ de KCl) com força iônica baixa (4 mM) e submetidas à agitação mecânica com agitador magnético durante 1 h. Os extratos resultantes foram filtrados em uma malha com tamanho de poro de 30 µm (desenvolvida no laboratório) e transferidos para tubos Falcon de 50,0 mL com auxílio de uma seringa dotado de um filtro de membrana de polietersulfona-PES (Kasvi, Brasil) com tamanho de poro de 0,22 µm, para eliminar partículas menores. Simultaneamente com as amostras, tiras de filtro branco foram extraídas, utilizando o mesmo procedimento (Figura 5).

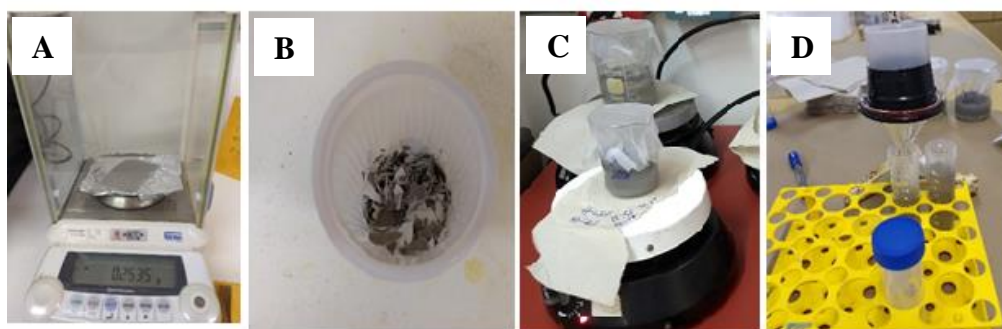


Figura 5. Preparo dos extratos de material particulado (MP) para a exposição dos *C. elegans*. A) Pesagem dos filtros; B) Corte dos filtros; C) Agitação mecânica dos extratos de MP e D) Filtração dos extratos dos extratos de MP.

Antes da exposição, as soluções resultantes foram sonificadas, para evitar a possível agregação de partículas e garantir que o animal não estivesse sendo exposto a partículas de tamanho maior que o utilizado no início do processo, e irradiadas com luz UV para inativar possíveis bactérias presentes nos filtros, que

possam servir de alimento para os vermes, alterando as condições pré-estabelecidas no início do experimento.

Finalmente, os animais foram expostos aos extratos por um período de 96 h a uma temperatura constante de 20 °C, utilizando placas de Petri, e placas para cultura de 24 poços, que foram posteriormente utilizadas para a realização dos testes bioquímicos e fisiológicos, respectivamente. Para as placas para cultura de 24 poços foram utilizados 10 µL de suspensão de *C. elegans*, 40 µL de bactéria *E. Coli* OP50 e 200 µL de tratamento de exposição, para um volume total de 250 µL para cada poço. Enquanto para a placa de Petri foram adicionados 0,5 mL de suspensão de *C. elegans*, 0,5 mL de bactéria *E. Coli* OP50 e 9 mL de tratamento de exposição para um volume final de 10 mL. O dobro dos volumes foi utilizado para o preparo das placas com volume final de 20 mL. No total, foram testados 20 grupos, dezoito *pools* preparados a partir dos filtros contendo MP (9 para PM_{2.5} e 9 para PM₁₀, um para cada mês de amostragem), um *pool* preparado a partir do filtro branco (BF) e um contendo o meio aquoso reconstituído (CT), utilizado como controle do processo.

Para verificar a influência das características dos períodos comparados, nos efeitos fisiológicos e na bioquímica do animal, os dados obtidos para cada um dos *pools* testados foram agrupados segundo três critérios: i) Período úmido, ii) período seco 2016 e iii) período seco 2017.

3.5.4.

Testes fisiológicos

Os testes fisiológicos foram realizados nos *C. elegans*, contidos nas placas de cultura de 24 poços, após exposição, seguindo a metodologias propostas por Josende *et al.* (2019b). Uma vez finalizado o período de exposição, foram adicionados 500 µL de água destilada juntamente com 100 µL de corante rosa bengala em cada um dos poços contendo amostra e levados à estufa por 30 min. Após este período as placas foram retiradas da estufa e fotos foram tiradas com

auxílio de um microscópio para a avaliação dos parâmetros fisiológicos. Para a obtenção dos resultados, os experimentos foram realizados em triplicata, sendo utilizadas 9 amostras para cada experimento.

3.5.4.1.

Fertilidade e reprodução

A fertilidade foi avaliada comparando o número total de hermafroditas presentes no início da exposição com o número de hermafroditas grávidas (animais cujo número de ovos no interior do corpo era ≥ 1) após a exposição. O número total de hermafroditas presentes no início do processo foi determinado subtraindo o número de machos do número total de animais. Os resultados foram expressos como a porcentagem de animais férteis, calculado a partir da eq. (7).

$$\% \text{ Fertilidade} = \frac{\text{Hermafroditas grávidas após exposição}}{\text{Total de hermafroditas presentes}} \times 100 \quad (7)$$

A reprodução foi avaliada calculando a razão entre o número de descendentes após exposição e o número total de hermafroditas grávidas. Os resultados foram expressos como o número de filhos por adulto fértil.

3.5.4.2.

Crescimento

Para avaliar este parâmetro determinou-se o comprimento de crescimento (expressos em milímetros) do *C. elegans* após exposição. Este valor foi calculado medindo o comprimento do corpo de todos os indivíduos adultos expostos e subtraindo deles o comprimento médio do corpo medido para 30 animais em estado larval L1 no início da exposição.

3.5.5.

Testes Bioquímicos

Para a realização dos testes bioquímicos foram utilizados os *C. elegans* após exposição, contidos nas placas de Petri. Nos organismos, foram feitas a quantificação da atividade da Glutathione S-Transferase (GST) e a determinação da capacidade antioxidante total (ACAP) e do dano lipídico (TBARS) como resultado da exposição ao material particulado. Para a obtenção dos resultados os experimentos foram realizados em triplicata (ACAP) ou quadruplicata (Dosagem de proteína, TBARS e GST), sendo utilizadas 5 amostras para cada experimento.

3.5.5.1.

Dosagem de proteínas

Inicialmente, foi medida e ajustada a concentração de proteína para 3,37 mg mL⁻¹, com a finalidade de iniciar os testes bioquímicos com as amostras homogêneas. Um kit Microprote Pirogalol (Dole, Brasil) foi utilizado e o protocolo estabelecido no kit comercial foi seguido, adotando ajustes de volume (20 µL de amostra para 1 mL de reagente colorido), para posterior comparação com o kit padrão e o branco. Medições de absorbância das amostras foram feitas no comprimento de onda de 600 nm a 25 °C, de acordo com a temperatura nativa do modelo. Os resultados bioquímicos descritos abaixo foram realizados com as amostras contendo o mesmo teor de proteína.

3.5.5.2.

Determinação da capacidade antioxidante total (ACAP)

Para a determinação da capacidade antioxidante total, utilizou-se a metodologia descrita no trabalho de Amado *et al.* (2009), o qual baseia-se na detecção fluorimétrica do composto fluorescente DCF formado pela remoção do grupo acetila do diacetato de 2',7'-diclorofluoresceína (H₂DCFDA, molecular

probes) por esterases, até obtenção do composto H₂DFC, que, na presença de espécies reativas de oxigênio (ROS), é oxidado a DCF (AMADO et al., 2009).

No procedimento, alíquotas de 10 µL de amostra, previamente homogeneizada, foram dispostas em uma microplaca de 96 poças (6 poças por amostra), seguido de adição de 127,5 µL de tampão de reação (30 mmol L⁻¹ HEPES, 200 mmol L⁻¹, KCl 200 mmol L⁻¹ e 1 mmol L⁻¹ MgCl, ajustado a pH 7,20). Posteriormente, em 3 das 6 poças foram adicionados 7,5 µL de gerador de radicais peroxil, ABAP (2'2'-azobis (2metilpropionamida)) de concentração 4 mmol L⁻¹ e, finalmente, adicionou-se 10 µL de solução H₂DCFDA em todas as poças. A solução resultante foi analisada no fluorímetro com medição de microplacas (Vitor 2, PerkinElmer). As medidas foram feitas a cada 5 minutos por um período de 30 minutos, a temperatura de 37 °C, utilizando comprimentos de onda de 488/525 nm (AMADO et al., 2009).

Os dados da capacidade antioxidante foram expressos como a diferença de área relativa das unidades de fluorescência por minuto nas amostras com e sem ABAP. Áreas relativas pequenas representam elevada capacidade antioxidante, em contraste, áreas elevadas representam baixa capacidade antioxidante.

3.5.5.3.

Ensaio de substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS) – Dano lipídico

A determinação do dano lipídico foi feita utilizando o ensaio TBARS (Substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico), seguindo a metodologia descrita no trabalho de Oakes & Van der Kraak (2003). O método está baseado na formação de um produto da reação do malondialdeído (MDA), subproduto da degradação de lipídeos peroxidados, com o ácido tiobarbitúrico (TBA) em condições de alta temperatura e acidez (OAKES; VAN DER KRAAK, 2003).

Para a determinação, alíquotas de 10 μL de amostra, previamente homogeneizadas, foram incubadas em banho de água a 95 °C por 30 min junto com 20 μL de hidroxitolueno butilado – BHT ($67 \mu\text{mol L}^{-1}$), 20 μL de dodecil sulfato de sódio – SDS (8,1 %), 150 μL de ácido acético (20 %) e 150 μL de ácido tiobarbitúrico - TBA (0,8 %.) Na solução resultante foi adicionado 100 μL de água ultrapura, juntamente com 500 μL de n-butanol. Posteriormente, as soluções foram homogeneizadas com auxílio de um vórtex e centrifugadas a 3.000 RFC e alíquotas de 150 μL foram transferidas a microplacas para medição de fluorescência. As medições foram feitas nos comprimentos de onda 553/515 nm em um fluorímetro com medição de microplacas (Vitor 2, PerkinElmer). Finalmente, uma curva analítica foi gerada com 1,1,3,3-tetrametoxipropano (TMP) e a concentração de MDA foi verificada e expressa em nmol de MDA por mg de proteína (OAKES; VAN DER KRAAK, 2003).

3.5.5.4.

Atividade da Glutathione S-Transferase

A atividade da enzima Glutathione S-Transferase (GST) foi determinada utilizando o método descrito por Habig & Jakoby (1981). O método está baseado no monitoramento da formação do complexo formado por 25 mmol L^{-1} de Glutathione reduzida (GSH) e 50 mmol L^{-1} de 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno (CDNB) na presença de 15 μL de amostra em meio de reação (0,1 mol L^{-1} de tampão de fosfato de potássio em pH 7,0). O cromóforo formado foi medido utilizando um leitor de microplacas de absorvância (Biotek LK800) a 340 nm. Os resultados da atividade enzimática foram expressos em nmol do complexo CDNB-GSH formado por minuto e relativizado por miligrama de proteína de amostra (HABIG; JAKOBY, 1981).

3.6.

Análises estatísticas

Os valores obtidos nas análises químicas e toxicológicas foram representados como a média \pm desvio padrão da média. Para a avaliação estatística foram construídos gráficos *boxplot* com as concentrações dos elementos e do material particulado e gráficos de colunas com os valores médios de PM_{2.5}. Também foram desenhados gráficos de colunas empilhadas para a contribuição das fontes marinhas dos íons e a distribuição dos elementos nos pontos de amostragem e gráficos de setores para avaliação da contribuição dos íons para a fração aquosa. Todas os gráficos foram feitos utilizando o *software* Excel e a plataforma *R-studio* com a linguagem R.

Para comparação das concentrações de material particulado e das espécies químicas determinadas nas amostras nos diferentes períodos, foram aplicados testes estatísticos paramétricos e não paramétricos. Para a escolha do teste a ser aplicado, foi testada inicialmente a homogeneidade de variância através do teste de Levene e a normalidade dos dados através do teste de Shapiro-Wilk. Nos dados que apresentaram distribuição normal e homocedasticidade foi aplicado o teste *t-student* bicaudal para comparação de médias entre dois grupos, enquanto para a comparação em mais de dois grupos foi aplicado o teste ANOVA, seguido pelo teste de Tukey para verificar a diferença entre os grupos.

Por outro lado, se o grupo de amostra não atendia a um dos pressupostos de normalidade ou homocedasticidade, testes não paramétricos foram aplicados. Para determinar a diferença entre dois grupos, o teste de Wilcoxon-Mann-Whitney foi aplicado, enquanto o teste de Kruskal-Wallis, seguido pelo teste de Nemenyi foi utilizado para a comparação de mais de dois grupos. Os resultados dos testes foram avaliados através de valores de $p < 0,05$ que indicam uma diferença estatisticamente significativa entre os grupos comparados. Todos os testes foram realizados utilizando a plataforma *R-studio* com a linguagem R.

Para os testes bioquímicos e fisiológicos em *C. elegans*, utilizou-se análise de variância ANOVA unidirecional seguido do teste de comparações múltiplas de Newman-Keuls. Os testes estatísticos aplicados para a comparação dos resultados foram realizados com nível de significância de $p < 0,05$.

Para ajudar na estimativa das fontes das espécies inorgânicas foi calculada a fração não marinha dos íons, assim como os fatores de neutralização e o déficit de cloreto. Finalmente, para determinar as fontes em comum entre os elementos detectados nas amostras foram plotadas matrizes de correlação através dos coeficientes de Pearson, utilizando o pacote *corrplot* da linguagem R.

3.7.

Dados Meteorológicos

Variáveis meteorológicas (temperatura, umidade relativa, velocidade e direção do vento) e pluviométricas (precipitação) foram fornecidas pelas estações mais próximas (< 3 km) a cada ponto de amostragem, pertencentes à rede do INEA, do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) e da rede do sistema de alerta Rio da prefeitura do Rio de Janeiro.

Os dados das variáveis meteorológicas para os pontos de amostragem da Gávea, Recreio dos Bandeirantes e Cidade de Deus foram fornecidos pelo INEA e medidos nas estações automáticas localizadas na Lagoa ($22^{\circ}58'28,2''S$, $43^{\circ}13'03,5''W$), Laboratório INEA ($22^{\circ}59'21,4''S$, $43^{\circ}24'53,9''W$) e Jacarepaguá ($22^{\circ}56'11,3''S$, $43^{\circ}22'18,2''W$), enquanto as variáveis pluviométricas para estes mesmos pontos de coleta foram fornecidas pelo sistema Alerta Rio, medidas nas estações localizadas na Rocinha ($22^{\circ}59'09,0''S$, $43^{\circ}14'42,0''W$), Barra/Rio Centro ($22^{\circ}58'37,9''S$, $43^{\circ}23'29,6''W$) e Cidade de Deus ($22^{\circ}56'44,0''S$, $43^{\circ}23'29,6''W$). O sistema Alerta Rio também foi o responsável por fornecer as variáveis pluviométricas e meteorológicas do ponto de amostragem localizado em Santa Cruz ($22^{\circ}54'34,0''S$, $43^{\circ}41'04,0''W$). Finalmente, os dados meteorológicos e pluviométricos dos pontos de amostragem localizados em Copacabana e Seropédica

foram fornecidos pelo INMET. Os dados corresponderam as estações localizadas no Forte de Copacabana (22°59'17,8"S, 43°11'25,6"W) e Seropédica-Ecologia agrícola (22°45'28,3"S, 43°41'05,4"W), respectivamente.

Utilizando o modelo *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectories* (HYSPLIT) foram obtidas as trajetórias de massas de ar que atingem os pontos de amostragem. Estes dados foram fornecidos pela *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) (<https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>). Este modelo permite o cálculo da trajetória das partículas juntamente com os processos de dispersão, simulando a deposição das partículas e fornecendo informações sobre os níveis e fontes de poluição atmosférica (ROLPH; STEIN; STUNDER, 2017; STEIN *et al.*, 2015). As trajetórias foram calculadas utilizando o modelo de trajetória retrógrada e o banco de dados meteorológicos do sistema global de assimilação de dados (GDAS, do inglês *Global Data Assimilation System*) para um período de 120 h, incluindo o dia da amostragem e os três dias anteriores a esta data. Alturas de 10, 100 e 500 m acima do solo e velocidade vertical foram selecionadas como modelo de movimentação para traçar as trajetórias.

Além das trajetórias de massas de ar, foram obtidos gráficos do índice de aerossol ultravioleta através do *Ozone Monitoring Instrument* (OMI). O OMI é um instrumento que tem um espectro de alta resolução que permite a medição da luz solar dispersada na atmosfera superior, nas regiões ultravioleta (UV) e visível (BUCHARD *et al.*, 2015). Os dados de índice de aerossóis (AI, do inglês *aerossol index*), permitem a detecção de aerossóis absorventes na região UV através das medições por satélite (HAMMER *et al.*, 2016). Estimativas das trajetórias das massas de ar e da presença de aerossóis absorventes foram determinadas exclusivamente nas amostras utilizadas no estudo da caracterização química e morfológica de MP, cujos resultados estão discutidos no capítulo 4, na seção 4.2.

4.

Resultados

4.1.

Monitoramento da qualidade do ar e avaliação da composição química e sua variabilidade durante os períodos de amostragem

O monitoramento de material particulado foi realizado nos pontos de amostragem Cidade de Deus (CDD), Recreio dos Bandeirantes (RDB) e na Gávea, durante o período compreendido entre os anos 2015 e 2018. As maiores médias anuais de concentração para $PM_{2.5}$ durante os anos estudados foram observadas na estação Cidade de Deus. A média máxima detectada foi de $17,4 \pm 7,38 \mu g m^{-3}$ em 2016 para CDD, enquanto a média mínima foi de $7,4 \pm 3,96 \mu g m^{-3}$ em 2018 para a estação da Gávea. A Tabela 6 contém os dados da estatística descritiva dos pontos de coleta de $PM_{2.5}$ durante os períodos estudados.

Tabela 6. Estatística descritiva dos pontos de coleta de $PM_{2.5}$ durante os períodos de estudo

Local	Ano	N	Concentração de $PM_{2.5}$ [$\mu g m^{-3}$]				Desvio Padrão da média
			Valor mínimo	Valor máximo	Média	Mediana	
Cidade de Deus	2015	33	6,00	53,0	12,6	11,0	8,04
	2016	33	9,00	38,0	17,4	16,0	7,38
Recreio dos Bandeirantes	2016	55	2,00	36,0	10,2	8,00	7,38
	2017	40	1,00	46,0	9,90	7,50	8,42
	2016	41	1,59	23,8	13,5	13,5	6,17
Gávea	2017	49	1,12	30,9	10,5	9,53	5,92
	2018	48	0,90	16,2	7,40	6,99	3,96

A Figura 6 mostra um gráfico comparativo das concentrações de $PM_{2.5}$ para cada local no período de estudo junto com os padrões da qualidade do ar internacionais (OMS) e nacionais (Resolução CONAMA 491/2018) estabelecidos para o $PM_{2.5}$.

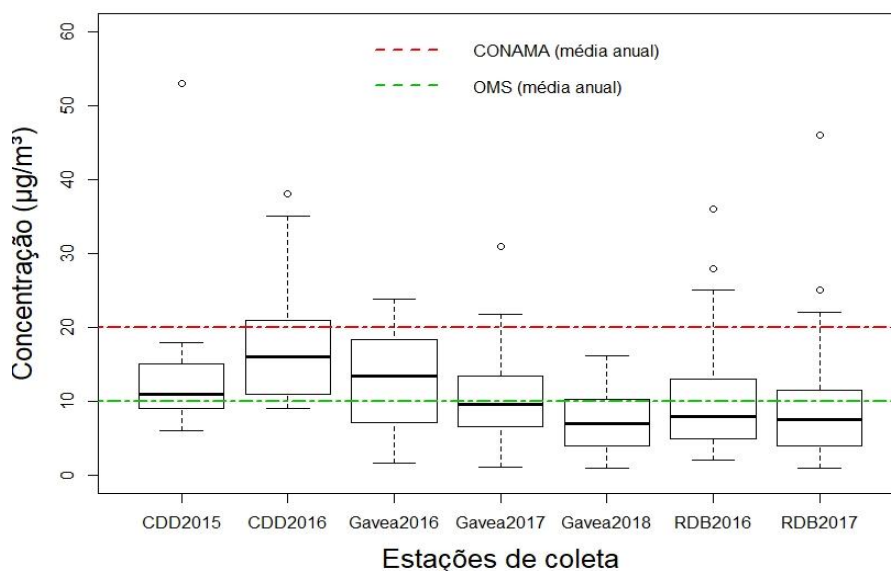


Figura 6. *Boxplot* das concentrações de $PM_{2.5}$ das estações de coleta, durante os períodos estudados, e comparação com os padrões da qualidade do ar.

Ao comparar as médias de concentração anual de cada ponto de coleta com os padrões da qualidade do ar para $PM_{2.5}$ com o padrão intermediário do CONAMA ($20 \mu\text{g m}^{-3}$) observa-se que não houve violação. Porém, ao comparar os valores das médias com o padrão da OMS ($10 \mu\text{g m}^{-3}$) pode-se observar que todas as estações, com exceção da Gávea no ano 2018, apresentaram concentrações acima ou igual ao valor do padrão internacional. Do mesmo modo, foram comparadas as concentrações diárias com os padrões estabelecidos pela OMS ($25 \mu\text{g m}^{-3}$) e pelo CONAMA ($60 \mu\text{g m}^{-3}$) para o período de 24 h, sendo possível observar que a estação CDD no ano 2016 foi o ponto de amostragem com o maior número de violações ao padrão internacional, observando-se concentrações acima do valor guia em 5 amostras. A estação RDB em 2016 também apresentou 2 amostras com valores acima deste padrão. Já nos anos 2015 e 2017 nas estações de CDD e de RDB, respectivamente, só foi observado, uma concentração acima do padrão da OMS. Finalmente, na estação da Gávea só foi observada uma violação ao padrão estabelecido pela OMS, durante o 2017 (Figura 7).

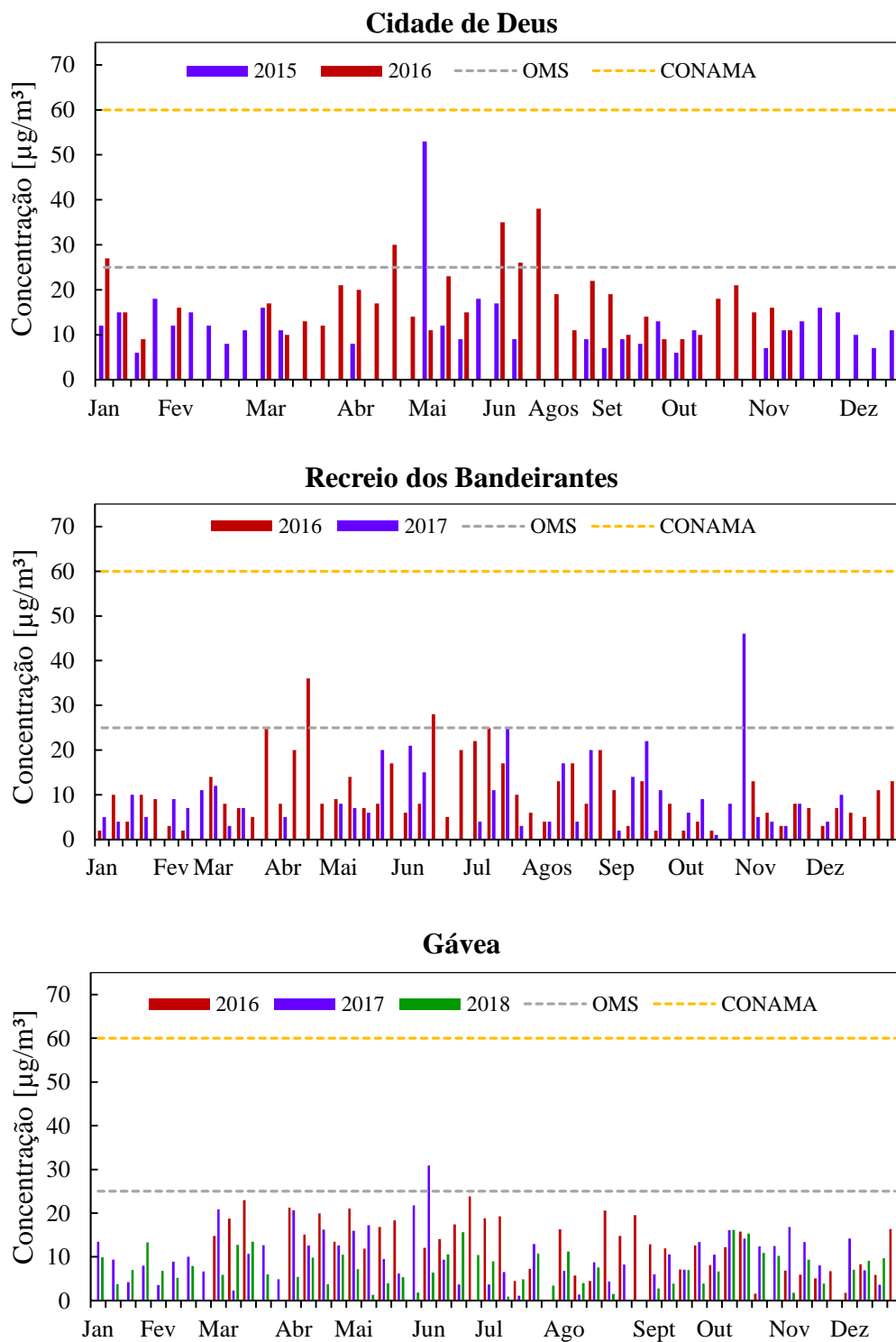


Figura 7. Concentrações diárias de $\text{PM}_{2.5}$ e comparação com os padrões da qualidade do ar.

Por outro lado, ao comparar a variação da concentração entre os anos de coleta pode-se observar um aumento de $\text{PM}_{2.5}$ para a estação CDD do ano 2015 ($12,6 \pm 8,04 \mu\text{g m}^{-3}$) para o 2016 ($17,4 \pm 7,38 \mu\text{g m}^{-3}$), mostrando diferença

estatística entre os valores, de acordo com o resultado obtido no teste de Wilcoxon-Mann-Whitney, para $p < 0,05$. Aplicação do teste de Kruskal-Wallis, para $p < 0,05$, indicou médias de concentração anual estatisticamente diferentes ao comparar os valores detectados na estação da Gávea, onde se observou uma diminuição no valor de $PM_{2.5}$ ao longo dos anos estudados, encontrando-se valores de $13,5 \pm 6,17 \mu g m^{-3}$, $10,5 \pm 5,92 \mu g m^{-3}$ e $7,40 \pm 3,96 \mu g m^{-3}$, para os anos 2016, 2017 e 2018, respectivamente. Na estação RDB não foi observada uma variação significativa da concentração de $PM_{2.5}$ do ano 2016 ($10,2 \pm 7,38 \mu g m^{-3}$) para o 2017 ($9,90 \pm 8,42 \mu g m^{-3}$), resultando em valores estatisticamente semelhantes ao serem comparados de acordo com os resultados obtidos ao aplicar o teste Wilcoxon-Mann-Whitney, para $p < 0,05$. Estudos de monitoramento de $PM_{2.5}$ desenvolvidos nos mesmos locais de amostragem em anos anteriores mostraram concentrações maiores às detectadas neste trabalho. Na estação RDB foram encontrados valores de concentração de $13 \mu g m^{-3}$, $16 \mu g m^{-3}$ e $11 \mu g m^{-3}$ para os anos 2013, 2014 e 2015, respectivamente (VENTURA *et al.*, 2019), enquanto na estação CDD foi detectada uma concentração de $32 \mu g m^{-3}$ em 2011 (VENTURA *et al.*, 2017). Trabalhos menos recentes realizados por Godoy *et al.* e Soluri *et al.*, nas estações da Gávea, RDB e Jacarepaguá, local próximo ao ponto de amostragem de CDD, durante os anos 2003 e 2005, mostraram concentrações anuais de $7,3 \mu g m^{-3}$, $7,7 \mu g m^{-3}$, $11,4 \mu g m^{-3}$, respectivamente (GODOY *et al.*, 2009; SOLURI *et al.*, 2007), sendo menores aos valores detectados para estas estações no presente trabalho, no período compreendido pelos anos 2016 a 2018.

Variações nas concentrações anuais nos pontos de amostragem ao longo dos anos podem estar associadas a atividades que não são próprias do local de estudo, mas que são desenvolvidas durante um determinado período de tempo. Em 2009, após ser selecionada como sede das Olimpíadas Rio2016, a cidade do Rio de Janeiro passou a sofrer uma série de mudanças, em função da necessidade da execução de obras para garantir a realização do evento. Entre os trabalhos estava a adequação e construção de estradas, bem como a construção de estádios para a realização dos jogos. Desta forma, a partir de 2010, se deu início a construção de vias expressas que ajudaram a melhorar o deslocamento pela cidade. Dentre estas obras se encontravam a construção das vias TransOeste, finalizada em 2012, TransCarioca, finalizada em 2014 e TransOlimpica, finalizada em julho de 2016, vias próximas às

estações localizadas em RDB e CDD. Estudos de monitoramento de qualidade do ar desenvolvidos por Soluri *et al.* (2007) e Godoy *et al.* (2009), nestes locais e nas proximidades, em anos anteriores ao início das obras, mostraram concentrações menores às encontradas durante o período em que estas foram executadas, como foi relatado no trabalho de Ventura *et al.* (2019) e, como foi observado neste trabalho, nas concentrações anuais obtidas até 2016. Estes resultados sugerem uma possível relação entre o aumento das concentrações de MP e a influência das emissões de veículos pesados, utilizados na realização dos trabalhos, e das obras de construção próximas aos locais de amostragem.

No caso da estação da Gávea e de RDB pode-se sugerir uma possível influência da realização de obras como a construção do parque olímpico e da vila dos atletas, próximos à estação RDB, e da duplicação do elevador do Joá e a ciclovia Tim Maia, próximos à estação da Gávea, na concentração de $PM_{2.5}$ durante o 2016, já que a finalização destas obras foi no primeiro semestre desse ano. Além das obras, as emissões veiculares, devido à localização dos pontos de coleta em vias com alto fluxo veicular, podem ser consideradas fontes de MP. Para avaliar a possível influência das emissões veiculares sobre as concentrações de MP durante o período de estudo do presente trabalho, dados do indicador global de volume de carros (IGVOL) foram obtidos para os anos 2016 a 2018 de vias próximas aos pontos de coleta, fornecidos pela Companhia de Engenharia de Tráfego do Rio de Janeiro (CET-Rio). Para a estação de RDB foi observado uma diminuição no IGVOL do ano 2016 ($3,04 \times 10^6$ veículos por ano) para 2017 ($2,84 \times 10^6$ veículos por ano), enquanto para a Gávea valores próximos de IGVOL foram observados para os anos 2016 e 2017, porém, em 2018 o volume de carros apresentou um decréscimo, sugerindo uma relação entre a diminuição das concentrações de $PM_{2.5}$ para esta estação em 2018 em relação aos anos anteriores.

A Gávea foi a única estação onde foi realizado monitoramento de PM_{10} , encontrando-se concentrações médias anuais de $25,6 \pm 8,07 \mu g m^{-3}$, $23,9 \pm 8,58 \mu g m^{-3}$ e $19,5 \pm 7,12 \mu g m^{-3}$ para os anos 2016, 2017, 2018. Ao comparar estes valores com os padrões anuais, não se observou violação ao padrão CONAMA ($40 \mu g m^{-3}$) em nenhum dos anos monitorados, porém concentrações acima do valor guia da OMS ($20 \mu g m^{-3}$) foram observados para os anos 2016 e 2017. Os valores de

concentração encontrados mostraram uma diminuição nos níveis de PM_{10} de um ano para outro, detectando-se o menor valor em 2018, como foi também observado para o $PM_{2.5}$. De acordo com os resultados obtidos ao aplicar o teste de Tukey, para $p < 0,05$, ao comparar os três anos, se determinou que não existia diferença estatística significativa entre os valores detectadas entre 2016 e 2017, no entanto as concentrações nestes anos foram estatisticamente diferentes às detectadas em 2018.

Na Tabela 7 estão apresentadas as médias mensais de PM_{10} calculadas para cada um dos anos monitorados, os valores mínimos e máximos mensurados em cada mês e o cálculo da razão $PM_{2.5}/PM_{10}$. Os resultados mostraram que, para 2016, o primeiro semestre apresentou as maiores médias, enquanto em 2017 se observou um aumento da concentração no primeiro semestre seguido por uma diminuição, detectando-se os menores valores durante os meses de julho e agosto, e posterior incremento na concentração durante o segundo semestre do ano. Por último, em 2018 se observa uma maior variabilidade nos níveis de concentração, atingindo-se os maiores valores nos meses de março, junho e outubro.

O cálculo da razão $PM_{2.5}/PM_{10}$ permite determinar a contribuição das partículas finas sobre a concentração do PM_{10} , indicando a porcentagem que estas representam sobre a massa total das partículas grossas e fornecendo informação sobre as fontes de emissão, levando em consideração que as partículas finas e grossas são originadas a partir de diferentes processos (COSKUNER; JASSIM; MUNIR, 2018). Durante 2016 e 2018, razões entre 0,20 e 0,58 foram determinadas, semelhantes aos resultados obtidos por Khodeir *et al.* (2012) para regiões urbanas e residenciais, característica que apresenta este ponto de amostragem. Por outro lado, razões tão baixas quanto 0,20 – 0,29 foram encontradas para os meses de agosto em 2017 e maio e setembro em 2018, indicando a predominância de partículas grossas na concentração do MP e de fontes associadas ao pó e processos de ressuspensão de poeira. Razões tão altas quanto 0,8 também foram obtidas, típicas dos processos de combustão e formação de partículas secundárias (COSKUNER; JASSIM; MUNIR, 2018; MUNIR *et al.*, 2017). Os resultados mostraram que a razão média para a estação da Gávea estava na faixa de 0,2 até 0,8, indicando que o $PM_{2.5}$ constituiu entre 20 – 80 % do total do particulado, sugerindo fontes mistas para as partículas neste ponto de coleta.

Tabela 7. Concentrações mínimas, máximas e média mensal de PM₁₀ e razão das concentrações PM_{2.5}/PM₁₀ na estação da Gávea.

Mês	2016				2017				2018			
	Mínimo	Máximo	Média [µg m ⁻³]	$\frac{PM_{2.5}}{PM_{10}}$	Mínimo	Máximo	Média [µg m ⁻³]	$\frac{PM_{2.5}}{PM_{10}}$	Mínimo	Máximo	Média [µg m ⁻³]	$\frac{PM_{2.5}}{PM_{10}}$
Janeiro					10,1	24,7	18,6 ± 6,12	0,47	11,6	31,4	19,3 ± 7,30	0,51
Fevereiro					10,3	23,0	17,9 ± 5,41	0,47	7,27	20,5	13,6 ± 6,65	0,58
Março	15,5	35,6	25,6 ± 14,2	0,81	21,4	26,8	23,4 ± 2,00	0,43	10,8	27,2	21,5 ± 7,64	0,47
Abril	25,4	36,9	31,5 ± 4,75	0,56	18,1	33,9	25,3 ± 6,62	0,66	8,09	26,3	17,9 ± 7,47	0,45
Maio	22,7	37,7	30,1 ± 6,23	0,58	20,5	38,3	28,3 ± 6,68	0,49	8,91	24,7	17,4 ± 6,78	0,20
Junho	26,9	33,4	29,7 ± 3,03	0,56	15,6	43,1	26,8 ± 14,5	0,46	11,5	28,7	22,7 ± 8,06	0,49
Julho	13,8	36,9	26,0 ± 9,87	0,48	1,44	24,4	13,6 ± 9,48	0,54	11,0	26,4	18,8 ± 6,34	0,37
Agosto	18,1	39,1	25,7 ± 7,87	0,52	14,5	34,5	20,8 ± 7,85	0,29	8,89	25,5	16,7 ± 7,35	0,33
Setembro	13,9	39,9	22,2 ± 12,0	0,57	22,5	41,9	32,5 ± 9,75	0,35	7,83	22,9	17,7 ± 6,80	0,27
Outubro	10,4	35,5	26,1 ± 11,3	0,42	21,0	36,2	29,8 ± 6,65	0,45	25,7	33,4	28,5 ± 3,62	0,43
Novembro	13,6	21,1	17,5 ± 3,64	0,36	16,6	31,1	24,9 ± 7,47	0,51	5,63	22,6	15,6 ± 8,88	0,31
Dezembro	16,3	28,2	22,1 ± 4,38	0,36	16,3	37,3	27,6 ± 10,6	0,40	16,1	25,2	20,1 ± 4,66	0,44

Variações nas concentrações do MP são atribuídas não apenas às fontes de emissão, mas ao resultado de uma mistura de fatores, entre os quais estão: os efeitos das variáveis meteorológicas que participam nos processos de dispersão e remoção das partículas, o clima e topografia do local e os componentes que estão presentes no MP (YANG *et al.*, 2017). Variáveis meteorológicas como a temperatura, velocidade do vento e a precipitação apresentam correlação negativa com a concentração das partículas presentes na atmosfera (CHEN *et al.*, 2016), enquanto a pressão atmosférica e a umidade relativa apresentam correlações positivas e fracas, respectivamente (LI *et al.*, 2015).

Para avaliar o efeito das variáveis meteorológicas sobre a concentração de material particulado, parâmetros como a temperatura e a precipitação foram monitorados e comparados com as medias de concentração mensais de PM_{2,5} medidas em cada estação. Para a estação CDD em 2015 e para a Gávea em 2016 não foi possível avaliar o efeito da temperatura sobre a concentração do MP, devido à falta de dados de temperatura para o primeiro semestre de 2015 e de dados de concentração nos dois primeiros meses em 2016 para a Gávea.

Na estação CDD em 2016 a temperatura no verão variou de 26,4 °C a 28,6 °C e no inverno de 20,0 °C a 24,3 °C. Para os meses de inverno foi registrado um aumento da concentração com a diminuição da temperatura, encontrando-se a maior concentração média mensal durante o mês de junho, que foi o mês que registrou a temperatura mais baixa. Por outro lado, no RDB durante os anos 2016 e 2017, a temperatura no verão variou de 26,5 °C a 30,3 °C e no inverno de 18,7 °C a 23,6 °C, sendo determinadas as menores concentrações durante os meses de verão. Finalmente, na Gávea, temperaturas entre 21,1 °C e 22,8 °C foram medidas no inverno, enquanto no verão a temperatura variou entre 26,3 °C e 28,6 °C, mas nenhuma tendência se observou entre a variação da concentração com a temperatura. Relação inversa entre a temperatura e a concentração encontrada em CDD pode estar associada à menor volatilização dos compostos presentes no MP e enfraquecimento dos processos de convecção do ar, criando ambientes desfavoráveis para a dispersão das partículas, enquanto altas temperaturas favorecem a convecção, permitindo uma dispersão acelerada dos poluentes, diminuindo a concentração do MP (LI *et al.*, 2015), como se observou no RDB.

Outra variável que influencia a concentração do MP é a precipitação. A chuva é um dos mecanismos de remoção de partículas, ela tem um efeito de lavagem na atmosfera e favorece os processos de deposição úmida, reduzindo significativamente a concentração de MP (LI et al., 2015). A efetividade da remoção vai depender de características como a quantidade, a duração e a intensidade da precipitação (KIM et al., 2014). Dados de precipitação fornecidos pelo sistema alerta Rio mostraram que, para a estação CDD, os maiores valores de precipitação acumulada foram detectados para o ano 2016 (901,8 mm), enquanto para as estações RDB e Gávea, foram encontrados durante 2017 (1084,0 mm) e 2018 (1753,6 mm), respectivamente.

Na Figura 8 encontram-se os dados de precipitação acumulada junto com a variação da concentração média mensal de $PM_{2.5}$ nos diferentes pontos de amostragem. Na estação CDD em 2015, concentrações mais baixas de $PM_{2.5}$ foram registradas nos meses com maior precipitação acumulada. Já em 2016, este efeito só foi observado no início do ano, mas também é possível perceber que no mês de abril, em que se registrou um dos valores mais baixos de precipitação, foi detectado um incremento na concentração do MP. Por outro lado, na estação RDB em 2016 se observou que as maiores médias de $PM_{2.5}$ foram atingidas nos meses com valores baixos de precipitação, já em 2017 é possível apreciar uma diminuição nas concentrações de MP nos meses de março, abril, novembro e dezembro com o aumento da precipitação. Finalmente, na Gávea, estação que apresentou a maior incidência de chuvas durante os anos monitorados, não foi possível observar o efeito da precipitação sobre a concentração do MP durante os anos 2016 e 2017, porém em 2018 se observou que as menores concentrações de $PM_{2.5}$ foram encontradas durante os meses que apresentaram maior precipitação acumulada. Além do índice pluviométrico, o estado físico e a higroscopicidade dos compostos que estão presentes no MP podem influenciar no efeito de lavagem da chuva, encontrando-se que os poluentes em estado gasoso apresentam uma menor redução em comparação àqueles que estão na forma de partículas, sendo aquelas mais higroscópicas removidas mais efetivamente (CHATE *et al.*, 2003).

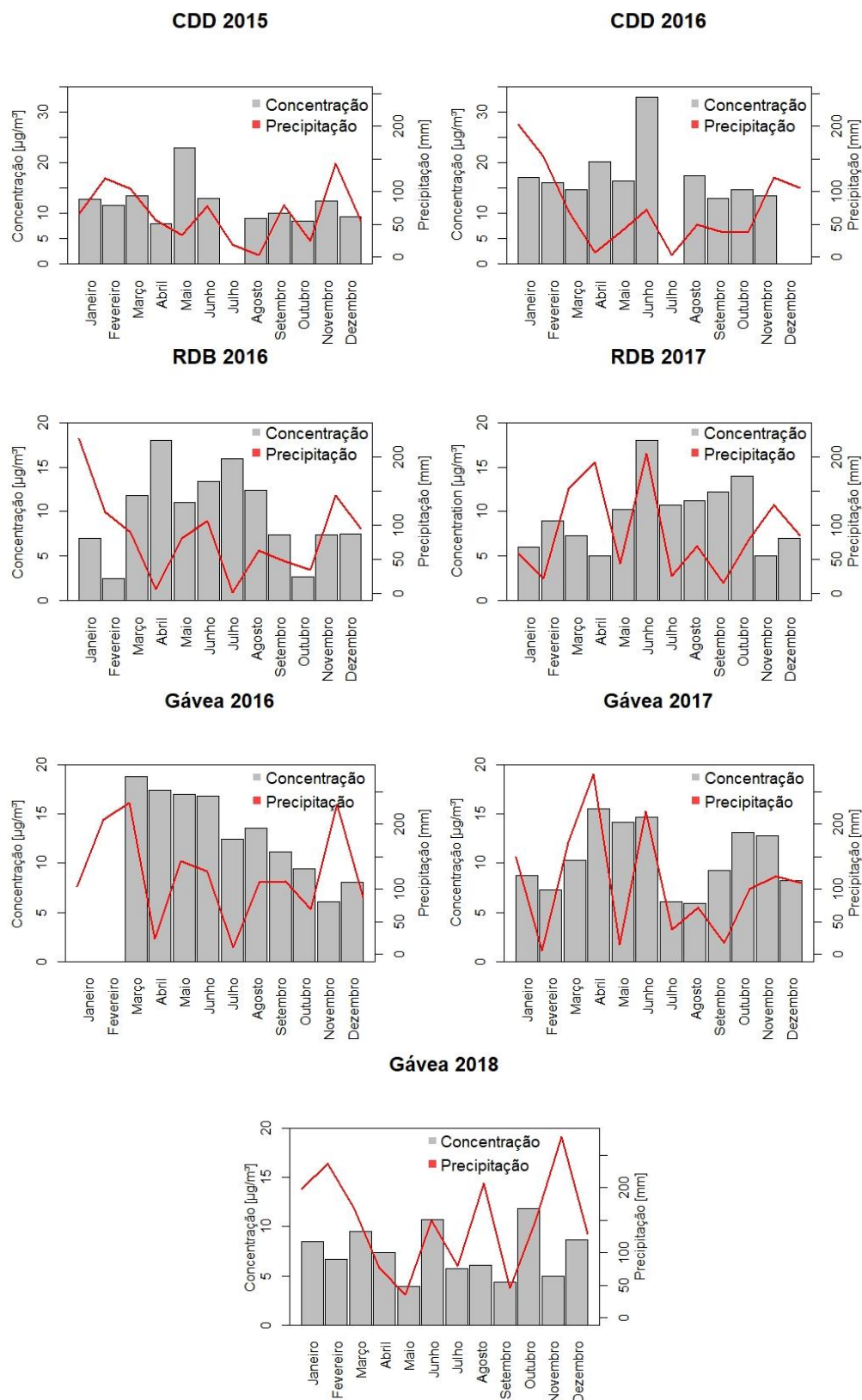


Figura 8. Influência da precipitação na variação da concentração média mensal de $PM_{2.5}$.

4.1.1.

Composição química da fração aquosa

Para fins comparativos foram escolhidas amostras que permitiram observar a variação das concentrações dos analitos estudados durante dois períodos. Para a estação CDD, as comparações foram feitas entre os valores obtidos nas amostras coletadas entre janeiro até dezembro durante os anos 2015 e 2016. Para RDB, foram escolhidos os mesmos meses, mas durante os anos 2016 e 2017. Finalmente, para a estação da Gávea foram comparadas as amostras coletadas durante março de 2016 até fevereiro de 2017 (Primeiro período) com aquelas que foram amostradas para este mesmo período, mas para os anos 2017 e 2018 (Segundo período).

Através da caracterização da fração aquosa das amostras utilizando cromatografia de íons, foram quantificados ânions inorgânicos (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-}), orgânicos (CH_3COO^- , $CHOO^-$, $CH_2(COO)_2^{2-}$ e $C_2O_4^{2-}$) e cátions inorgânicos (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}). Os íons $CHOO^-$ e Li^+ foram encontrados na maioria das amostras em concentrações menores que os limites de detecção da amostra ($LD_{Amostra}$) em todas as estações. Na estação CDD, durante 2015, além dos íons nomeados, os ânions F^- , PO_4^{3-} , CH_3COO^- foram encontrados abaixo do $LD_{Amostra}$ ou não foram detectados nas amostras, este último ânion junto com o NO_2^- também apresentaram concentrações inferiores ao $LD_{Amostra}$ nas amostras coletadas nesta estação durante 2016.

Determinar a concentração dos íons solúveis em água é de grande importância, já que estas espécies representam entre 60 % e 70 % da massa total das partículas atmosféricas em suspensão (ZHANG *et al.*, 2011), sendo o sulfato, nitrato e amônia, íons inorgânicos secundários, os responsáveis por cerca de um terço ou mais da concentração do $PM_{2.5}$. Além disso, estas espécies participam na formação da neblina, gerando problemas de visibilidade (MENG *et al.*, 2016). Por outro lado, a fração orgânica solúvel em água contribui significativamente com a concentração do carbono total (30 %) e da massa orgânica (> 50 %), podendo atuar como núcleos de condensação de nuvens, alterando o ciclo hidrológico (KHARE; BARUAH; RAO, 2011).

Compostos solúveis em água guardam uma relação direta com as mudanças climáticas, pois estão envolvidos no processo de higroscopicidade dos aerossóis, ajudando na deterioração da visibilidade (HE *et al.*, 2017), também intervindo no balanço radiativo da Terra, através de mecanismos diretos, espalhando a radiação entrante, e indiretos, alterando as propriedades das nuvens, favorecendo a formação de núcleos de condensação, os quais participam na formação e precipitação das nuvens (CHEN *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2017). Além disso, íons inorgânicos solúveis em água favorecem a formação, crescimento e evolução dos aerossóis secundários, servindo como indicadores de processos químicos na atmosfera (GUO *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2017).

A contribuição percentual iônica para cada uma das espécies está ilustrada na Figura 9. Para determinar a contribuição de cada espécie assumiu-se que a somatória das concentrações dos íons analisados representa 100 %, sendo a fração denominada ânions minoritários o resultado da soma das concentrações dos íons F^- , Br^- , NO_2^- e PO_4^{3-} , e a fração de ânions orgânicos a somatória dos íons $CHOO^-$, CH_3COO^- , $CH_2(COO)_2^{2-}$ e $C_2O_4^{2-}$. Nos gráficos de distribuição percentual, pode-se observar que os íons SO_4^{2-} , Na^+ , Cl^- e NO_3^- foram os que contribuíram majoritariamente na concentração do MP nas estações monitoradas. Na estação da Gávea, para partículas $PM_{2.5}$, se observou que as porcentagens de SO_4^{2-} , ácidos orgânicos, ânions minoritários e dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} apresentaram a mesma distribuição nos dois períodos monitorados, enquanto os íons restantes apresentaram diferenças entre 1 % e 2 % na distribuição ao comparar os dois períodos. O NO_3^- e NH_4^+ apresentaram maiores porcentagens durante o segundo período (2017-2018), porém concentrações estatisticamente semelhantes foram encontradas nos dois períodos para estes íons, de acordo com os resultados obtidos no teste de Wilcoxon-Mann-Whitney, para $p < 0,05$. Os íons Na^+ e Cl^- mostraram maiores porcentagens no primeiro período (2016-2017), no qual foram detectados em maiores concentrações.

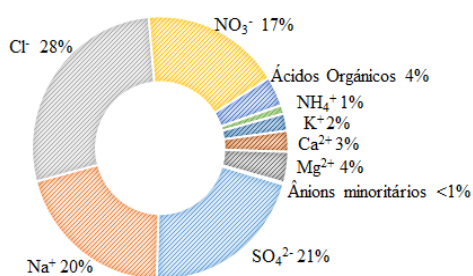
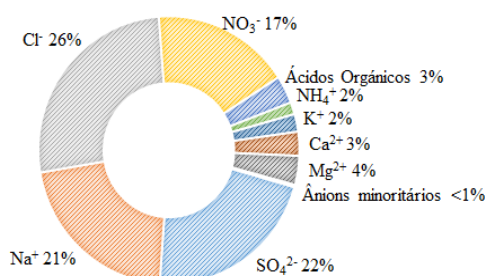
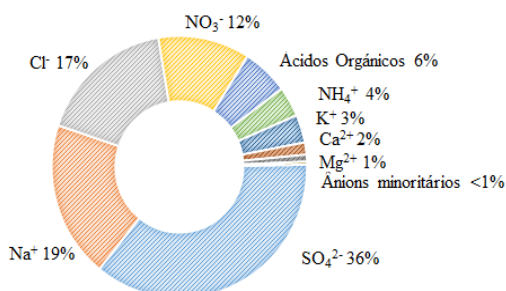
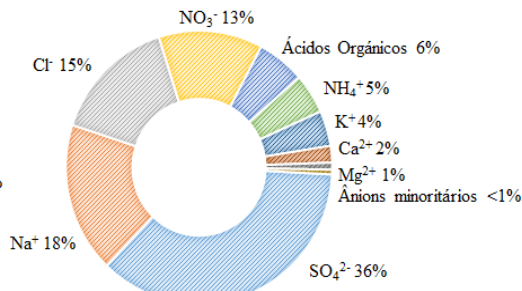
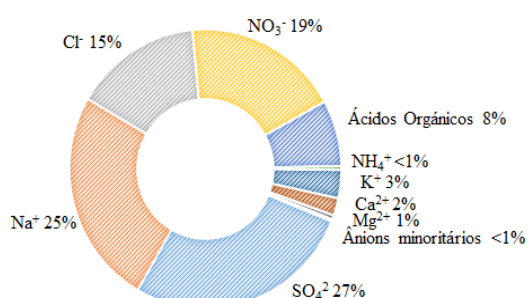
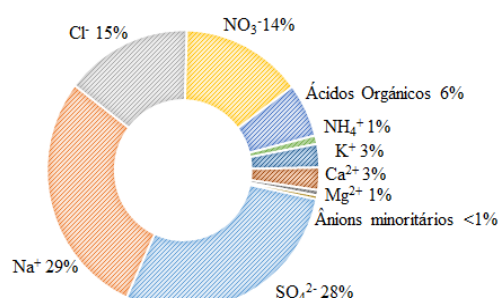
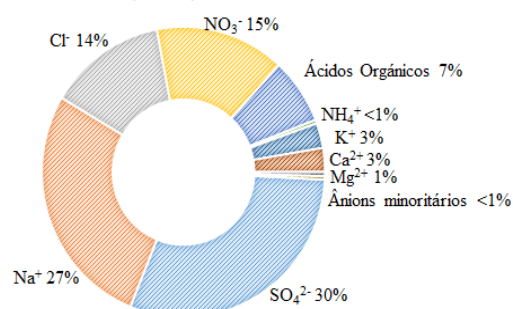
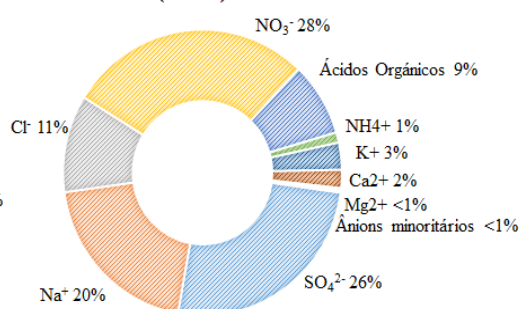
Gávea PM₁₀ (2016-2017)**Gávea PM₁₀ (2017-2018)****Gávea PM_{2.5} (2016-2017)****Gávea PM_{2.5} (2017-2018)****RDB PM_{2.5} (2016)****RDB PM_{2.5} (2017)****CDD PM_{2.5} (2015)****CDD PM_{2.5} (2016)**

Figura 9. Distribuição percentual dos íons nas amostras de PM₁₀ coletadas na Gávea e de PM_{2.5} coletadas nas estações CDD, RDB e Gávea.

Do mesmo modo que para o PM_{2.5}, nas amostras de PM₁₀ na Gávea os íons minoritários, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ não mostraram variação nas percentagens nos dois períodos comparados, junto com o NO₃⁻, enquanto os outros íons mostraram variações entre 1 % e 2 % entre os dois períodos, no entanto o teste Wilcoxon-

Mann-Whitney, para $p < 0,05$, indicou que as concentrações nos dois períodos comparados não apresentavam diferenças estatísticas significativas. Por outro lado, ao comparar as concentrações dos íons das amostras de $PM_{2.5}$ e PM_{10} observou-se que o NH_4^+ contribuiu com uma menor percentagem na concentração de PM_{10} , enquanto o Cl^- , NO_3^- e Na^+ contribuíram majoritariamente no material particulado grosso, fato que foi confirmado ao calcular a razão das concentrações dos íons, detectadas nas duas frações. Os valores das razões indicaram que mais de 90 % do NH_4^+ presente no PM_{10} corresponde ao aporte das partículas finas, enquanto para Cl^- , NO_3^- e Na^+ elas representavam entre o 26 % e 38 %. Predominância do íon amônio nas partículas finas está relacionada com a formação de aerossóis secundários, enquanto a presença do NO_3^- , Cl^- e Na^+ na fração grossa está relacionada com a formação de sais pelas reações com sal marinho e poeira do solo (TAO *et al.*, 2014).

Para as estações CDD e RDB, o cátion NH_4^+ apresentou concentrações baixas em comparação com a estação da Gávea, o qual pode estar associado com a perda por volatilização devido ao armazenamento das amostras. Os ânions minoritários, assim como os cátions K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} também foram observadas em baixas percentagens nas duas estações durante os períodos monitorados. Além disso, ao comparar as percentagens de distribuição dos íons na estação RDB obtidas para cada ano de monitoramento, se observou um aumento nas percentagens de SO_4^{2-} e Na^+ para o ano 2017, porém os maiores níveis foram detectados durante 2016, com concentrações estatisticamente diferentes, enquanto as percentagens dos ácidos orgânicos e do NO_3^- mostraram uma aparente diminuição comparado com o ano de 2016, porém sem diferença estatística significativa de acordo com os resultados do teste *t-student* bicaudal, para $p < 0,05$. Finalmente, para a estação CDD pode-se observar que os íons que aportaram majoritariamente na concentração de $PM_{2.5}$ apresentaram uma distribuição percentual diferente durante os dois períodos. Estas diferenças podem estar explicadas no aumento significativo da concentração de NO_3^- durante 2016 em comparação a 2015, representando 28 % da concentração total do $PM_{2.5}$ para o segundo período estudado. As concentrações dos íons determinados para cada uma das amostras encontram-se no Anexo I.

Com a finalidade de determinar o balanço ácido-base dos íons presentes nas amostras de material particulado, foram feitos os cálculos de balanço iônico, considerando a razão $\Sigma \hat{A}nions / \Sigma \hat{C}átions$, das concentrações equivalentes dos íons, que foi utilizado como indicador da acidez das amostras. As concentrações equivalentes (C_{eq}) dos íons foram calculadas através da eq. (8), onde MM representa a massa molar de cada uma das espécies (TRIPATHEE *et al.*, 2016).

$$C_{eq (ion) m^{-3}} = \frac{[ion]}{MM} \quad (8)$$

Para os cálculos do balanço iônico, foram utilizadas as médias anuais de concentração para cada um dos íons analisados nas estações estudadas, considerando só os dados que apresentaram valores acima do LD. Os valores de concentração, em unidades equivalentes, assim como a somatória dos íons, o cálculo do balanço e do déficit de íons para cada estação encontram-se na Tabela 8.

Valores próximos a 1 foram encontrados para a estação da Gávea nas amostras de PM_{2.5}, enquanto para PM₁₀ se observaram valores de razão acima de 1, similar à estação CDD durante o ano 2016. Valores inferiores a 1 foram determinados para o ano 2015 para CDD e em 2016 e 2017 para a estação RDB. Valores de razão > 1 significa déficit de cátions, devido provavelmente ao aporte de H⁺, o qual não foi determinado. Estes valores indicam a presença de partículas ácidas, enquanto valores < 1 mostram uma deficiência de ânions, devido provavelmente a um maior aporte de pó mineral e a presença de íons carbonato e bicarbonato (ZHANG *et al.*, 2011).

Ao comparar os valores de razão obtidos pode-se observar que as partículas PM₁₀ da Gávea para o primeiro período e as PM_{2.5} da estação CDD em 2016 foram as que apresentaram maior acidez, este fato pode estar relacionado com a diminuição na concentração de NH₄⁺ e altas concentrações de ânions Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻. Por outro lado, valores de razão muito próximos a 1, observados para a estação da Gávea nas amostras de PM_{2.5}, indicam que as partículas foram quase neutralizadas, devido a maiores concentrações de cátions neutralizantes, enquanto as partículas da estação RDB durante os dois períodos e de CDD em 2015 indicaram a presença de partículas menos ácidas. Este comportamento pode estar associado

com a diminuição das concentrações dos íons Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} durante 2015 no caso de CDD e nos dois períodos para RDB. Isso pode ser corroborado ao comparar os dois períodos monitorados nesta estação, em que se observou que o período com a menor razão foi aquele que apresentou menores concentrações destes ânions e maiores níveis de NH_4^+ .

Tabela 8. Balanço iônico considerando a concentração anual dos íons detectados nas amostras de $\text{PM}_{2.5}$ e PM_{10} .

Espécies	PM_{10}		$\text{PM}_{2.5}$					
	Gávea [neq m^{-3}]		Gávea [neq m^{-3}]		CDD [neq m^{-3}]		RDB [neq m^{-3}]	
	Primeiro período*	Segundo Período*	Primeiro período*	Segundo Período*	2015	2016	2016	2017
F^-	1,63	1,45	1,85	1,78		1,38	1,40	1,29
CH_3COO^-	1,16	0,71	0,93	0,71			0,33	0,36
CHOO^-								
Cl^-	94,1	86,1	27,0	22,1	20,3	25,2	31,0	22,4
NO_2^-	0,13	0,49	0,26	0,20				0,54
Br^-	0,14	0,12	0,09	0,10	0,12	0,11	0,15	0,08
NO_3^-	34,0	31,8	10,4	10,5	12,8	37,1	21,7	12,2
SO_4^{2-}	26,4	26,1	20,8	19,6	16,9	21,7	20,6	15,6
$\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$	1,07	1,07	0,92	0,84	0,95	0,17	0,19	0,68
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	3,87	3,23	2,66	2,46	3,38	7,66	6,27	3,41
PO_4^{3-}	0,19	0,23	0,18	0,11		0,37	0,14	0,17
Li^+								
Na^+	107	106	46,7	40,1	63,8	70,6	79,4	65,5
NH_4^+	7,16	9,35	11,4	13,6	1,21	5,21	1,69	2,87
K^+	6,50	6,29	4,90	5,54	3,79	6,37	6,12	3,65
Mg^{2+}	18,7	16,6	1,99	1,77	1,03	0,88	1,44	1,36
Ca^{2+}	7,76	8,34	2,07	2,55	3,57	4,17	3,66	3,38
$\Sigma \text{ Cations}$	148	147	67,2	63,6	73,4	87,2	92,3	76,7
$\Sigma \text{ Ânions}$	163	151	65,1	58,4	54,4	93,6	81,8	56,8
$\Sigma \text{ Ânions} / \Sigma \text{ Cations}$	1,10	1,03	0,97	0,92	0,74	1,07	0,89	0,74
<i>Déficit de cations</i>	15,1	4,2				6,40		
<i>Déficit de ânions</i>			2,05	5,13	19,0		10,5	19,9

*Primeiro período: março 2016 até fevereiro 2017; Segundo Período: março 2017 até fevereiro 2018

Como foi observado no gráfico de distribuição percentual dos íons, NO_3^- e SO_4^{2-} são as espécies que mais contribuem na concentração de MP, sendo o sulfato aquele que aporta maior percentagem, fato que pode estar relacionado com os

conteúdos de enxofre no diesel utilizado no Brasil (GODOY *et al.*, 2009), sendo a queima de combustíveis uma das principais fontes deste ânion. Além disso, processos de oxidação de precursores gasosos, como o SO_2 e NO_x , também favorecem a liberação destas espécies na atmosfera, onde são neutralizados por cátions da crosta (Ca^{2+} e Mg^{2+}) ou por meio de reações de neutralização com amônia (TRIPATHEE *et al.*, 2016). Altas concentrações de NH_3 favorecem os processos de neutralização do H_2SO_4 e do HNO_3 , originando $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 e NH_4NO_3 , assim como altos conteúdos de Ca^{2+} , emitido pelo solo ou pelas atividades de construção, favorecem a formação de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e CaSO_4 (SATSANGI *et al.*, 2013; TRIPATHEE *et al.*, 2016).

Para determinar a contribuição dos ácidos e os efeitos de neutralização, foram calculadas as razões entre os íons que contribuem para acidez das partículas e os cátions neutralizadores. Através do cálculo da razão $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$, determinou-se qual foi a espécie que aportava majoritariamente na acidez das amostras. Valores acima de 1 indicaram contribuição de H_2SO_4 na acidez. Por outro lado, através da razão $([\text{Ca}^{2+}] + [\text{NH}_4^+]) / ([\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}])$ se estabeleceu o efeito de neutralização dos cátions, sendo que valores iguais a 1 indicam neutralização total, enquanto valores menores que 1 indicam neutralização parcial. Finalmente, através da razão $[\text{NH}_4^+] / [\text{NO}_3^-]$ e $[\text{NH}_4^+] / [\text{SO}_4^{2-}]$ foi determinada a formação dos produtos de neutralização dos ânions pelo efeito do íon amônia (KUNIYAL *et al.*, 2015). Os valores das razões encontrados para cada ponto de coleta encontram-se na Tabela 9.

De acordo com os resultados obtidos pelos cálculos das razões, valores acima de 1 encontrados no PM_{10} na Gávea e em CDD e RDB em 2016 para a razão $[\text{NO}_3^-] / [\text{SO}_4^{2-}]$ indicaram contribuição do HSO_4 na acidez das amostras, enquanto para os outros locais, o HNO_3 teve maior contribuição. Por outro lado, valores de razão de $([\text{Ca}^{2+}] + [\text{NH}_4^+]) / ([\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]) < 1$, observados em todas as estações, indicaram que os ânions não foram totalmente neutralizados, o que foi confirmado pelos valores menores que 1 encontrados para as razões $[\text{NH}_4^+] / [\text{NO}_3^-]$ e $[\text{NH}_4^+] / [\text{SO}_4^{2-}]$, na maioria das amostras. Estes valores indicam neutralização parcial dos ácidos e a formação de sais de amônio.

A razão entre o NH_4^+ e os ânions SO_4^{2-} e NO_3^- no PM_{10} na estação da Gávea e em CDD em 2016 indicaram formação predominante de sais na forma de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e NH_4HSO_4 , enquanto na estação RDB em 2017 e CDD em 2015 predominou a formação de NH_4NO_3 . Coeficientes de correlação de 0,7 para os íons NH_4^+ e SO_4^{2-} encontrados nas amostras PM_{10} na Gávea e de $\text{PM}_{2.5}$ em CDD em 2016 sugerem também a formação de sais entre estes íons. De forma semelhante para a estação RDB, nos dois períodos e para CDD em 2015, coeficientes de correlação de 0,8 foram determinados entre NH_4^+ e NO_3^- . Valores acima de 1 encontrados para a razão $[\text{NH}_4^+] / [\text{NO}_3^-]$ nas amostras $\text{PM}_{2.5}$ na Gávea indicam que todo o nitrato foi neutralizado pelo íon amônia, enquanto o sulfato teve neutralização parcial. Com a ideia de determinar a capacidade de neutralização (N_f) nos cátions (Tabela 9) foram calculados os fatores de neutralização dos cátions, a partir das expressões da eq. (9), (10), (11) (SATSANGI et al., 2013).

$$N_f(\text{Ca}^{2+}) = [\text{Ca}^{2+}] / [\text{SO}_4^{2-}] + 2[\text{NO}_3^-] \quad (9)$$

$$N_f(\text{Mg}^{2+}) = [\text{Mg}^{2+}] / [\text{SO}_4^{2-}] + 2[\text{NO}_3^-] \quad (10)$$

$$N_f(\text{NH}_4^+) = [\text{NH}_4^+] / 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] \quad (11)$$

Tabela 9. Razões iônicas e estimativa dos fatores de neutralização.

	PM₁₀		PM_{2.5}					
	Gávea		Gávea		CDD		RDB	
	1º Período	2º Período	1º Período	2º Período	2015	2016	2016	2017
$[\text{NO}_3^-] / [\text{SO}_4^{2-}]$	1,29	1,22	0,50	0,54	0,76	1,71	1,06	0,78
$(\text{Ca}^{2+}) + [\text{NH}_4^+] / [\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$	0,25	0,31	0,43	0,54	0,16	0,16	0,13	0,22
$[\text{NH}_4^+] / [\text{NO}_3^-]$	0,21	0,29	1,10	1,29	0,09	0,14	0,08	0,24
$[\text{NH}_4^+] / [\text{SO}_4^{2-}]$	0,27	0,36	0,55	0,69	0,07	0,24	0,08	0,18
$N_f(\text{Ca}^{2+})$	0,08	0,09	0,05	0,06	0,08	0,04	0,06	0,08
$N_f(\text{Mg}^{2+})$	0,20	0,19	0,05	0,04	0,02	0,01	0,02	0,03
$N_f(\text{NH}_4^+)$	0,08	0,11	0,22	0,27	0,03	0,06	0,03	0,07

*1º período: março 2016 até fevereiro 2017; 2º Período: março 2017 até fevereiro 2018

O cálculo da estimativa dos fatores de neutralização nas amostras PM₁₀ na estação da Gávea mostrou que a ordem da capacidade de neutralização das espécies catiônicas foi $Mg^{2+} > NH_4^+ > Ca^{2+}$, sendo que, para as partículas coletadas no primeiro período, os cátions NH_4^+ e Ca^{2+} apresentaram valores semelhantes. Para as partículas finas para esta mesma estação foi encontrado que o cátion NH_4^+ apresentava maior capacidade de neutralização, com valores de 0,22 e 0,27 para o primeiro e segundo período, respectivamente. Valores de N_f menores que 0,1 foram determinados para CDD e RDB, observando-se que o Ca^{2+} e NH_4^+ eram os cátions com maior capacidade de neutralização para CDD em 2015 e 2016, respectivamente, e que estes cátions apresentavam capacidade de neutralização semelhante nas amostras de RDB em 2017.

Os íons Cl^- e Na^+ mostraram contribuição significativa na concentração de MP, eles também desempenham um papel na alcalinidade, mas devido a sua origem marinha, que é neutra, seu efeito é menor comparado com o dos outros íons (KUNIYAL *et al.*, 2015). O sal marinho é um substrato que favorece reações químicas com componentes ácidos presentes na atmosfera, que conduzem à remoção do cloro presente nas partículas pela volatilização de radical cloreto após saturação de HCl. Estes processos são favorecidos em regiões costeiras com altos índices de poluição (SARIN *et al.*, 2010). Pelo fato da cidade do Rio de Janeiro estar localizada em uma região costeira e a proximidade de alguns pontos com o mar perdas de cloreto podem ser observadas. A razão de $[Cl^-] / [Na^+]$ em $ng\ m^{-3}$, na Gávea foi em torno de 1,3 para o PM₁₀ e de 0,9 para PM_{2.5}, enquanto nos outros pontos os valores variaram entre 0,5 e 0,6, os quais foram menores do que a proporção de $[Cl^-] / [Na^+]$ na água de mar (1,8), indicando possíveis perdas de cloreto (ZHAO; GAO, 2008). Para avaliar as perdas de cloreto, foram calculadas as percentagens de déficit de cloreto, utilizando as concentrações equivalentes do Cl^- e Na^+ através da eq. (10), onde o valor de 1,174 corresponde à proporção destes íons na água de mar em unidades equivalentes (BARBARO *et al.*, 2019).

$$\% \text{ Déficit de } Cl^- = \frac{1,174 [Na^+] - [Cl^-]}{1,174 [Na^+]} \times 100 \quad (12)$$

Percentagens de déficit de Cl^- menores foram detectadas para as amostras de PM_{10} na Gávea (25 % e 31 %) comparados com os determinados para esta estação no $\text{PM}_{2.5}$ (51 % e 53 %), mostrando maior perda deste ânion na fração fina, que era esperado devido às maiores razões calculadas para Cl^-/Na^+ observados para o PM_{10} . Além disso, o déficit de Cl^- diminui com o aumento do tamanho das partículas, como resultado da liberação de HCl através de reações heterogêneas (YAO; FANG; CHAN, 2003). Maiores percentagens foram calculadas nos outros pontos de coleta, com valores de 73 % e 70 % para CDD e de 67 % e 71 % para RDB, mostrando maiores perdas de Cl^- , como foi indicado pelos baixos valores de razão obtidos para os íons $[\text{Cl}^-]/[\text{Na}^+]$. Finalmente, para saber se o NO_3^- era o responsável pelo déficit do cloreto, foram calculadas as razões entre as concentrações de nitrato $[\text{NO}_3^-]$ e a depleção do cloreto ($1,174 [\text{Na}^+] - [\text{Cl}^-]$) em unidades equivalentes, encontrando-se valores acima de 1 para PM_{10} na Gávea no primeiro período, indicando que o NO_3^- era o responsável pelo déficit de Cl^- . Valores entre 0,2 e 0,8 para as amostras de $\text{PM}_{2.5}$ foram calculados, indicando que para a fração fina o nitrato não era a única espécie ácida responsável pelo déficit de cloreto, podendo estar relacionada com o sulfato ou com os ânions de ácidos orgânicos (ZHAO; GAO, 2008).

O sal marinho é uma das principais fontes de íons inorgânicos solúveis em água em cidades costeiras, sendo os principais componentes o Na^+ e Cl^- , como já foi mencionado, no entanto outras espécies como o K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e SO_4^{2-} também podem apresentar origem marinha. Para determinar a contribuição marinha e não marinha das espécies iônicas e assim avaliar sua contribuição real para esta fonte, foram calculadas as frações não marinhas dos íons (*nss*, do inglês *non sea salt*), em unidades de ng m^{-3} (MATEUS; GIODA, 2017; WU *et al.*, 2017), através das eq. (13), (14), (15) e (16):

$$nss - K^+ = [K^+] - 0,0373[Na^+] \quad (13)$$

$$nss - SO_4^{2-} = [SO_4^{2-}] - 0,2516 [Na^+] \quad (14)$$

$$nss - Ca^{2+} = [Ca^{2+}] - 0,0385[Na^+] \quad (15)$$

$$nss - Mg^{2+} = [Mg^{2+}] - 0,12 [Na^+] \quad (16)$$

Na Figura 10, estão representadas as distribuições percentuais das contribuições não marinhas, calculadas a partir das expressões de *nss* [íon], e de

origem marinha (*ss*, do inglês *sea salt*), obtidas através da diferença entre a concentração total do íon e sua concentração na fração não marinha, calculados em todos os pontos de coleta durante os períodos de estudo.

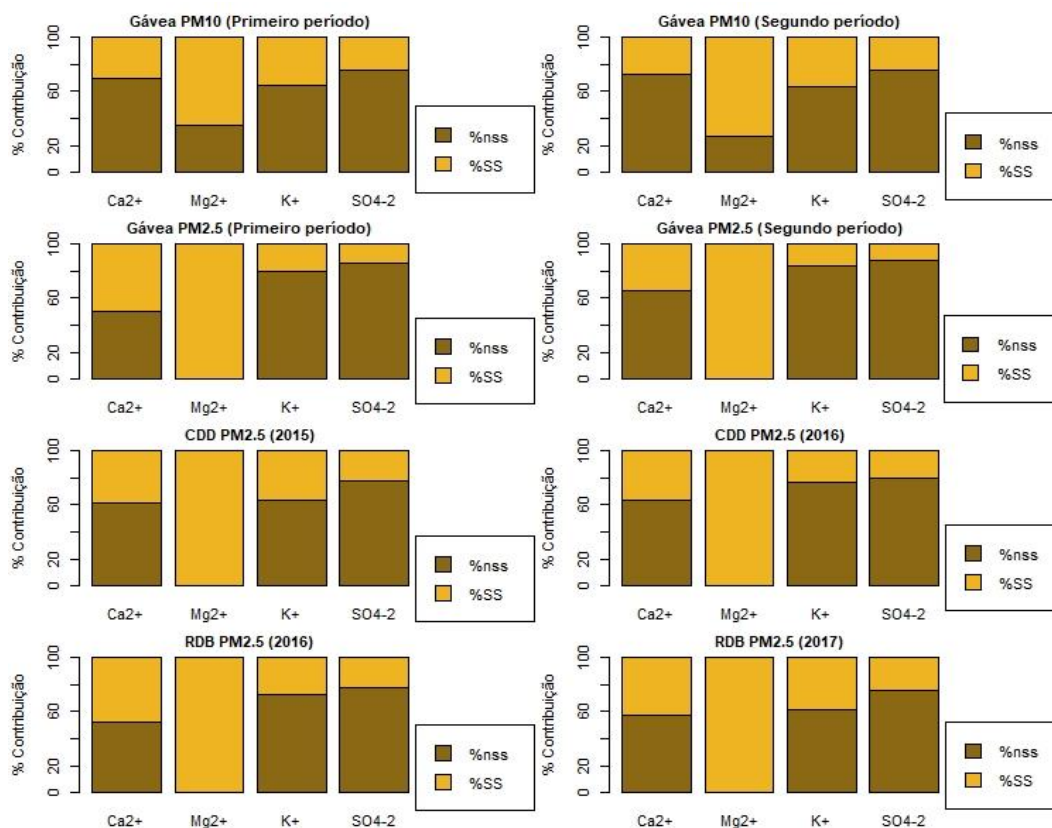


Figura 10. Distribuição percentual da contribuição não marinha (% *nss*, *non sea salt*) e de origem marinha (% *ss*, *sea salt*) dos íons presentes no material particulado.

Os resultados dos cálculos da contribuição marinha mostraram que o Mg^{2+} na fração fina para todas as estações estudadas era originado pelo mar, enquanto na fração grossa, na estação da Gávea foram encontradas % *nss* de 35 % e 37 % durante o primeiro e segundo período, respectivamente. Fontes mistas também foram determinadas para o Ca^{2+} , encontrando-se maior contribuição de fontes não marinhas (% *nss* de 69 e 72 %) nas amostras de PM_{10} na Gávea. Menores percentagens foram observadas nas amostras $PM_{2.5}$ para todos os pontos de coleta, com valores de % *nss* entre 50 % e 63 %. Poeira de estrada e pó de construção são possíveis fontes para estes cátions na fração não marinha (MENG *et al.*, 2016). Por outro lado, através dos gráficos é possível observar que o K^+ em todas as estações apresentou maior contribuição de fontes não marinhas para sua concentração. Ao

comparar os resultados obtidos para o PM_{10} e $PM_{2.5}$ na Gávea para este cátion se observou que, nas partículas finas, o aporte de fontes marinhas é menor, sendo encontrados % *ss* de 21 % e 16 % em cada um dos períodos, enquanto na fração grossa as % *ss* foram de 36 % e 37 %.

Percentagens de contribuição marinha (*ss*) próximos dos determinados no $PM_{2.5}$ na Gávea para o K^+ , foram encontrados para CDD (24 %) e RDB (28 %) durante 2016. A fração não marinha para este cátion é atribuída principalmente à queima de biomassa e de vegetação (ZHANG *et al.*, 2008). Finalmente, também foi possível observar que o ânion SO_4^{2-} tem fontes principalmente não marinhas, sendo determinadas % *nss* acima do 70 % para todos os pontos de amostragem. O SO_4^{2-} pode estar associado com diferentes fontes que podem ser antropogênicas, como no caso das emissões veiculares, biogênicas devido a liberação de sulfeto de dimetila (DMS) durante os processos de proliferação das algas ou pode ser produzido através de oxidação fotoquímica de SO_2 homogênea (BARBARO *et al.*, 2019). Devido à proximidade de todos os pontos a vias com alto fluxo veicular, fontes antropogênicas poderiam ser associadas principalmente para este ânion.

Além dos íons inorgânicos, ânions orgânicos também foram determinados nas amostras de MP, sendo o $C_2O_4^{2-}$ o ânion que aportou majoritariamente na concentração total da fração orgânica solúvel em água, representando entre 61% e 70 % da somatória total dos ânions orgânicos detectados nos pontos de coleta. Reações de oxidação fotoquímica entre precursores orgânicos e oxidantes, presentes na atmosfera, podem dar origem a ácidos orgânicos, assim como a queima de biomassa, os processos de pirólise de tecido vegetal, emissões marinha e o tráfego veicular, como resultado da queima de combustíveis fósseis (BARBARO *et al.*, 2019; RINALDI *et al.*, 2011). Através da correlação do $C_2O_4^{2-}$ com outras espécies iônicas é possível atribuir uma determinada fonte para este ânion. No trabalho de Nadzir *et al.* (2018) foi relatado o uso de NO_2^- como traçador de tráfego veicular, e de NO_3^- e SO_4^{2-} para formação de partículas secundárias e do K^+ para queima de biomassa (NADZIR *et al.*, 2018). Coeficientes de correlação fortes (0,7) entre o SO_4^{2-} e $C_2O_4^{2-}$ e moderados (0,6) entre este ânion e o K^+ foram encontrados para a Gávea e RDB sugerindo que os processos secundários de formação de partículas e a queima de biomassa atuavam como principais fontes deste ânion, do

mesmo modo na estação CDD se observou correlações fortes (0,9) do oxalato com o NO_3^- e o SO_4^{2-} , sugerindo como origem primária os processos de oxidação na atmosfera além de fontes de emissão semelhantes entre as espécies, indicando que este ânion orgânico de forma semelhante ao nitrato e o sulfato podem ser gerados pela queima de combustíveis fósseis.

4.1.2.

Composição elementar

A determinação elementar foi feita através das análises por ICP-MS das amostras extraídas com HNO_3 . Nos extratos foram determinados todos os elementos presentes nos padrões utilizados para o preparo das curvas analíticas, porém muito dos elementos apresentaram concentrações menores que o $\text{LD}_{\text{Amostra}}$ como resultado das altas concentrações nos brancos dos filtros de fibra de vidro utilizados na coleta de material particulado. Além das altas concentrações nos filtros brancos, o manuseio destes durante e após a coleta, junto com os procedimentos de conservação das amostras, podem contribuir no aumento dos níveis de diferentes elementos nos filtros brancos. Ao comparar o número de elementos detectados, determinou-se que a estação da Gávea foi o ponto de coleta com maior diversidade na composição elementar, sendo encontrados 14 elementos com valores acima do $\text{LD}_{\text{Amostra}}$ (Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Mo, Cd, Sn e Pb), enquanto as estações CDD e RDB foi possível determinar somente 10 elementos (Ti, V, Mn, Co, Ni, Cu, Mo, Cd, Sn e Pb).

Percentagens de recuperação, calculadas a partir de extração do SRM 1648a, acima de 60 % foram encontrados para todos os elementos, com exceção do Ti e Cr, que apresentaram valores menores que 20 % (Anexo II). As baixas percentagens de recuperação obtidas, podem estar associadas à metodologia de extração, pois está não promove a extração total dos elementos, já que muitos deles se encontram na forma de óxidos refratários, os quais se dissolvem em forma incompleta durante o processo de extração. Apesar de que alguns elementos tenham recuperações menores ao 60 % estes valores foram próximos aos determinados por MATEUS *et*

al. (2013), ao comparar a metodologia utilizada neste trabalho com o método IO-3.1 da EPA.

Na Tabela 10 encontram-se as médias anuais de concentração dos elementos detectados nas amostras $PM_{2.5}$ e PM_{10} da estação da Gávea. Um total de 65 amostras foram analisadas durante o primeiro período de monitoramento, 32 de PM_{10} e 33 de $PM_{2.5}$, enquanto para o segundo período foram analisadas 27 amostras de cada fração de tamanho. O Cr e Co foram detectados em algumas amostras durante os dois períodos nas duas frações coletadas, do mesmo modo, se determinou que, no $PM_{2.5}$, Ti só foi encontrando nas amostras do segundo período de estudo. Por outro lado, elementos como V, Ni, Cu, Sn e Pb foram encontrados na maioria das amostras de PM_{10} e $PM_{2.5}$. As concentrações dos elementos determinados para cada uma das amostras dos diferentes pontos de coleta encontram-se no Anexo III.

Tabela 10. Concentrações médias anuais dos elementos detectados nos extratos ácidos nas amostras de PM_{2,5} e PM₁₀ na Gávea.

	PM _{2,5}				PM ₁₀			
	Primeiro Período		Segundo Período		Primeiro Período		Segundo Período	
	N	Média ± Desvio Padrão [ng m ⁻³]	N	Média ± Desvio Padrão [ng m ⁻³]	N	Média ± Desvio Padrão [ng m ⁻³]	N	Média ± Desvio Padrão [ng m ⁻³]
Mg	6	24,3 ± 13,1	11	28,6 ± 13,1	7	170,6 ± 73,2	21	154,1 ± 53,6
Ti	-	-	4	0,65 ± 0,29	29	3,10 ± 2,16	26	3,31 ± 1,99
V	33	1,01 ± 0,92	26	1,09 ± 0,68	30	1,11 ± 0,77	26	1,43 ± 0,80
Cr	-	-	6	1,49 ± 0,82	3	0,92 ± 0,28	8	0,96 ± 0,45
Mn	12	0,80 ± 0,47	23	1,23 ± 1,04	17	2,63 ± 1,24	26	3,82 ± 2,25
Fe	10	27,2 ± 8,73	9	51,9 ± 14,1	18	132,5 ± 57,2	25	225,6 ± 130,0
Co	-	-	-	-	8	0,07 ± 0,08	7	0,05 ± 0,04
Ni	22	0,61 ± 0,43	21	0,74 ± 0,58	21	0,49 ± 0,37	24	0,49 ± 0,33
Cu	28	7,82 ± 3,56	27	18,5 ± 16,5	29	14,4 ± 8,34	27	25,6 ± 15,5
As	17	0,16 ± 0,08	17	0,19 ± 0,10	22	0,19 ± 0,08	20	0,22 ± 0,10
Mo	17	0,33 ± 0,28	21	0,20 ± 0,10	29	0,30 ± 0,12	26	0,47 ± 0,19
Cd	12	0,13 ± 0,09	11	0,14 ± 0,12	14	0,14 ± 0,08	11	0,16 ± 0,12
Sn	33	1,37 ± 1,58	25	0,69 ± 0,66	32	2,18 ± 1,92	27	1,34 ± 0,95
Pb	29	1,25 ± 0,81	20	1,68 ± 1,41	27	1,46 ± 0,86	23	1,92 ± 1,69

*Primeiro período: março 2016 até fevereiro 2017; Segundo Período: março 2017 até fevereiro 2018

A partir das concentrações médias calculadas para cada elemento pode-se observar que o Mg, Fe e Cu foram os elementos que apresentaram as maiores concentrações na estação da Gávea, sendo determinados os maiores níveis nas amostras PM₁₀, similar ao Mn e Ti. As diferenças nas concentrações podem estar relacionadas com as fontes de origem dos elementos. Fontes naturais como solo e as emissões marinhas são associadas principalmente com a fração grossa do particulado (CESARI *et al.*, 2014; GODOY *et al.*, 2017). Estas fontes podem ser associadas com elementos como Ti, Mn e Fe, os quais são componentes da crosta, e do Mg que pode ter origem marinha. Além de fontes naturais, o Mn e o Fe podem ter como fontes as emissões veiculares, já que o primeiro se encontra presente na composição dos aditivos do combustível e o segundo está presente nas peças metálicas que sofrem desgaste, assim como o Cu está relacionado com as lonas dos freios, mostrando também esta fonte de emissão em comum (SINGH *et al.*, 2017). Por outro lado, concentrações de cobalto foram só detectadas nas amostras de PM₁₀, este elemento também se encontra associado a fontes naturais como minérios e material de origem do solo e de rochas (ZHANG *et al.*, 2016).

Ao comparar as concentrações dos elementos detectados no PM_{2.5} e PM₁₀ entre os períodos de monitoramento, observou-se que o Mg, Sn, Mn, Fe, Cu e Pb foram os elementos que apresentaram maior variação nas concentrações, sendo observados os níveis mais altos durante o segundo período de monitoramento, com exceção do Mg no PM₁₀ e do Sn nas duas frações de tamanho, que apresentaram maiores concentrações no primeiro período. Apesar de terem mostrado variação nas concentrações, o teste de Kruskal-Wallis, para $p < 0,05$, não indicou diferenças estatísticas significativas entre os grupos comparados, fato que pode estar relacionado com os altos desvios padrões determinados nas amostras, como resultado da variação das concentrações ao longo do período. Do mesmo modo, se observou que o Cu foi o único elemento que mostrava diferença estatística entre as médias de concentração calculadas para os dois períodos.

O As, Cd e Pb são componentes secundários de aerossol que se encontram predominantemente no MP no modo fino (GODOY *et al.*, 2017). Concentrações próximas destes elementos no PM₁₀ e PM_{2.5} podem indicar que, na fração grossa, as partículas finas contribuíram nas concentrações destes elementos, os quais se

encontram associados a emissões veiculares e industriais (OWOADE *et al.*, 2016). O Pb, apesar de já não estar presente na gasolina no Brasil é considerado um traçador de emissões veiculares pois pode encontrar-se como resíduo geológico no petróleo como resultado do processo de produção (DOS SANTOS *et al.*, 2014). A Gávea é uma zona urbana sem presença de indústrias, mas conta com vias de alto fluxo veicular que contribuem com a emissão de poluentes, podendo-se considerar as emissões veiculares como uma das principais fontes para este ponto de amostragem. O V e Ni, presentes no petróleo, são outros dos elementos associados a emissões veiculares por emissão de gases de escape e queima de combustíveis fósseis (VENTURA *et al.*, 2017), eles também estão associados à presença de navios e, segundo o relatado no trabalho de Cesari *et al.* (2014) razões entre o [V]/[Ni] com valores na faixa de 2,5 e 4,0 são um indicativo do aporte desta fonte na concentração destes elementos (CESARI *et al.*, 2014). Devido à cercania do mar, a proximidade de navios ocorre frequentemente e pode influenciar nas amostras da Gávea. Para o PM₁₀, pode ter influenciado nas concentrações destes elementos, uma vez que as razões calculadas entre o V e Ni se encontravam entre 3,6 e 3,9, enquanto para o PM_{2.5}, esta fonte pode ter influenciado só no segundo período de monitoramento.

Com a finalidade de determinar as fontes na estação da Gávea para PM_{2.5} e PM₁₀ foram calculados os coeficientes de correlação de Pearson para medir o grau de correlação linear entre as concentrações dos elementos que foram encontrados na maioria das amostras ao longo de dois anos. Na Figura 11 e 12 encontra-se a matriz de correlação para as amostras PM_{2.5} (Figura 11) e PM₁₀ (Figura 12). Correlações moderadas ($0,3 < r < 0,7$) foram encontradas para a maioria dos elementos nas duas frações de tamanho de partículas, indicando fontes mistas. Correlações fortes só foram observadas para PM₁₀ entre Mn-Fe (0,86) e V-Ni (0,88). De forma semelhante ao PM₁₀, estes grupos de elementos no PM_{2.5} estiveram dentre os que mostraram os maiores r , encontrando-se valores de 0,70 entre o Mn - Fe e de 0,56 para V - Ni. O Mn e Fe, como já foi mencionado, estão presentes na composição da crosta e os valores próximos a 1 determinados para r indicam que apresentam fontes em comum, as quais são principalmente as fontes naturais na fração grossa. Fontes mistas podem associar-se a estes elementos na fração fina, nos quais, além das fontes naturais, as emissões veiculares também

podem contribuir, devido aos valores de r encontrados para o Fe - As (0,56) e Mn - Pb (0,55).

Por outro lado, os valores de correlação entre V - Ni próximos a 1 em PM_{10} indicam como fonte principal a combustão de óleo (CESARI *et al.*, 2014), enquanto para o $PM_{2.5}$ estes valores foram inferiores, sugerindo o aporte de outras fontes como o tráfego veicular, devido a correlações moderadas com o Ni - Mn (0,45) e do V - As (0,49). Por outro lado, no PM_{10} se determinou que o Ti, presente na crosta e na poeira de estrada (SONG *et al.*, 2006), apresentava uma correlação moderada com o V (0,64) e Ni (0,69), sugerindo que estes dois elementos recebem um possível aporte de fontes naturais para sua concentração.

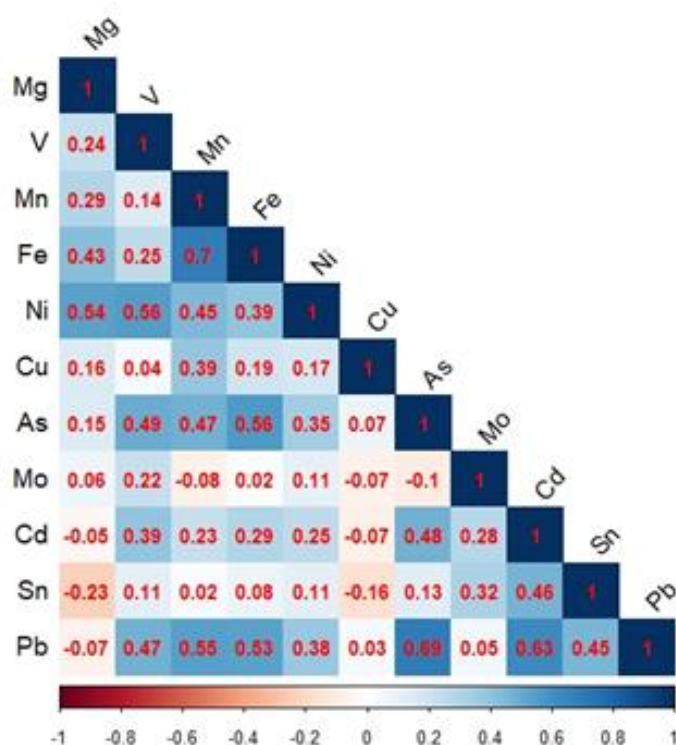


Figura 11. Matriz de correlação de Pearson das amostras de $PM_{2.5}$ da estação da Gávea.

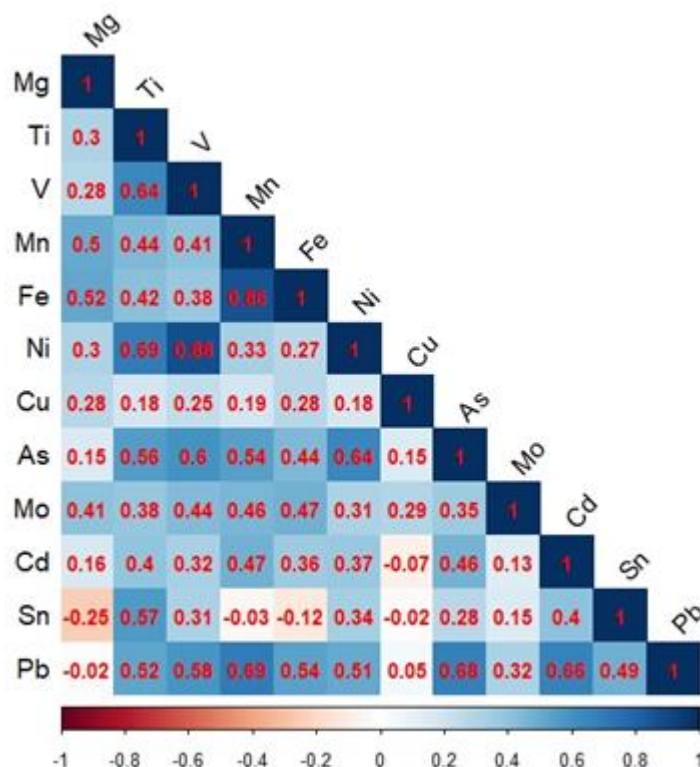


Figura 12. Matriz de correlação de Pearson das amostras de PM₁₀ da estação da Gávea.

Na Figura 13 se encontram os *boxplots* que mostram a distribuição das concentrações dos elementos (V, Ni, Cu, Cd, Sn e Pb) que foram encontrados na maioria das amostras coletadas nas estações de CDD e RDB, durante os dois períodos de estudo. O Mn, Mo e Ti foram elementos detectados em algumas amostras durante 2016 e 2017 em RDB e só em 2016 em CDD, com exceção do Ti, o qual não foi detectado nesta última estação. Como já foi mencionado, o Mn e Ti podem ter fontes naturais, como o solo e as rochas. Além disso, o Mn é utilizado em liga metálica com o Fe na indústria automobilística (MIGLIAVACCA *et al.*, 2009), podendo ser liberado no desgaste das peças metálicas dos carros. Outros elementos associados a emissões veiculares são o Cu, Mo e Cd, os quais podem ser liberados em concentrações traço para a atmosfera como resultado de desgaste dos freios e pneus dos carros (CALVO *et al.*, 2013). No trabalho de Godoy *et al.* (2017), na Barra da Tijuca, ponto próximo à estação RDB, foram determinadas que as principais fontes que contribuíam na composição das partículas no modo fino eram

as emissões veiculares e o tráfego veicular, principalmente e, em menor proporção, o solo e o *spray* marinho.

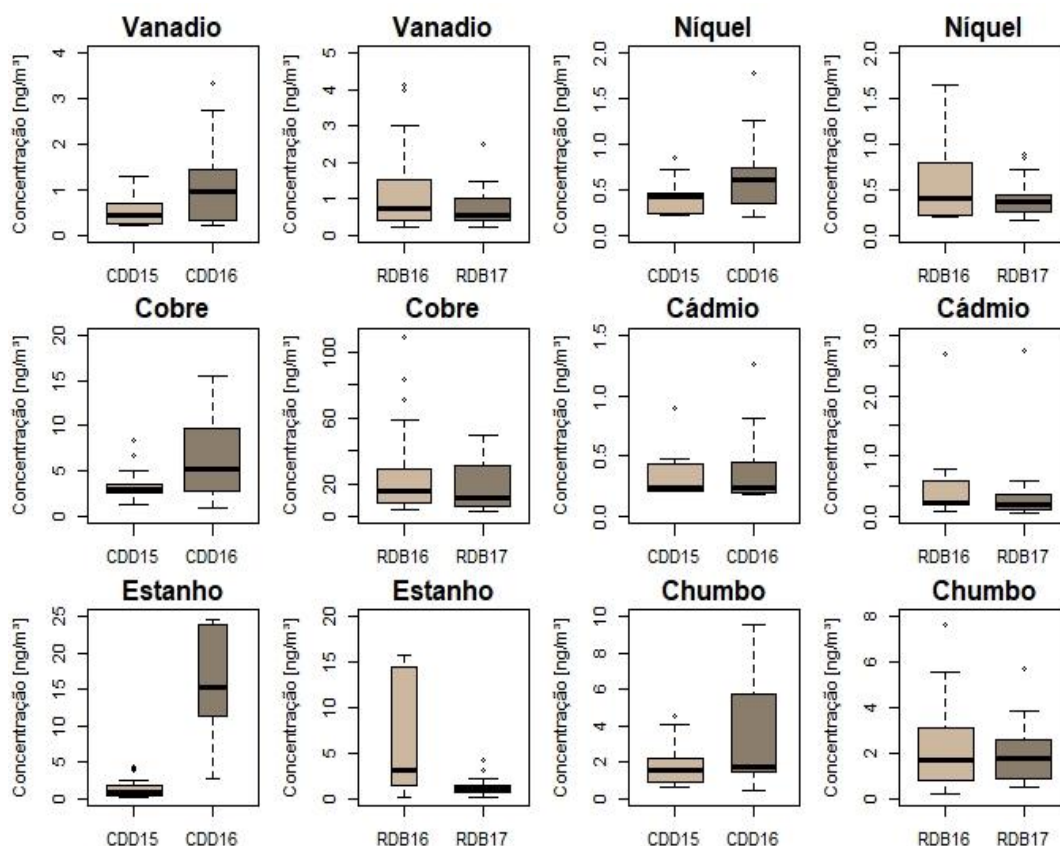


Figura 13. *BoxPlot* das concentrações médias anuais dos elementos detectados na maioria das amostras das estações CDD e RDB.

Através dos gráficos de *boxplot*, pode-se observar pelo intervalo interquartil que as concentrações dos elementos apresentaram maior dispersão nas amostras coletadas durante 2016, observando-se o maior grau de dispersão no Sn nas duas estações de monitoramento. Cobre e Pb em RDB e Cd nos dois pontos de coleta mostraram dispersões semelhantes durante os dois períodos comparados. Distribuições simétricas foram observadas apenas para o V em CDD durante 2015 e para o Pb em RDB em 2017, enquanto os outros elementos mostraram em sua maioria distribuições assimétricas positivas, com exceção do V e Ni em CDD em 2016 e de Ni em CDD em 2015 e em RDB em 2017, os quais mostraram distribuições assimétricas negativas. Por outro lado, se observou a presença de *outliers* em pelo menos um dos grupos de amostras em cada um dos elementos ao comparar os dois períodos amostrados. Em CDD, estes valores foram observados

em amostras no primeiro semestre de cada ano, enquanto em RDB foram observadas nos dois semestres do ano, sendo que todas as amostras apresentaram concentrações diárias de $PM_{2.5} \geq 10 \mu g m^{-3}$. As maiores médias de concentração para a maioria dos elementos para as estações de RDB e CDD foram determinadas durante 2016, com exceção do Ni em CDD e do Pb em RDB, os quais mostraram concentrações muito próximas nos dois períodos. Apesar das diferenças encontradas nos valores das médias de concentração entre os dois períodos monitorados para cada estação, o teste de Wilcoxon-Mann-Whitney, para $p < 0,05$, indicou que somente o Cu e o Sn na estação CDD apresentavam diferenças estatísticas significativas.

Ventura *et al.* (2017) fizeram monitoramento da qualidade do ar das estações CDD e RDB em amostras coletadas durante 2011, no qual, de forma semelhante a este trabalho, foram determinadas concentrações de Ti, V, Mn, Ni, Cu, Cd e Pb nos dois pontos de coleta, sendo detectadas para este grupo de elementos as maiores concentrações para Ti, Cu, Pb e Mn, reportando valores de $30 \mu g m^{-3}$ (Ti), $32 ng m^{-3}$ (Cu), $24 ng m^{-3}$ (Pb) e $17 ng m^{-3}$ (Mn) para CDD e de $19 \mu g m^{-3}$ (Ti), $25 ng m^{-3}$ (Cu), $10 ng m^{-3}$ (Pb) e $5,2 ng m^{-3}$ (Mn) para RDB. Deterioração na qualidade do ar nestes locais foi atribuída ao aumento nas emissões veiculares, devido ao trânsito de veículos pesados e emissões produto dos trabalhos de construção de estradas e dos complexos olímpicos (VENTURA *et al.*, 2017).

Como já foi mencionado, as maiores concentrações no presente trabalho para a estação CDD e RDB foram detectadas em 2016. Durante este período, tal como foi relatado no trabalho de Ventura, Cu, Pb e Mn apresentaram as maiores concentrações nas duas estações, junto com o Sn, que não foi reportado nas amostras de 2011, valores de concentração de $6,4 ng m^{-3}$ (Cu), $3,5 ng m^{-3}$ (Pb) e $2,7 ng m^{-3}$ (Mn) para CDD e de $24,3 ng m^{-3}$ (Cu), $2,2 ng m^{-3}$ (Pb) e $1,5 ng m^{-3}$ (Mn) em RDB foram determinados, encontrando-se concentrações muito menores às detectadas em 2011, com exceção do Cu em RDB, que apresentou um valor próximo ao reportado nesse ano. Uma diminuição na concentração na maioria dos elementos pode estar relacionada com a etapa final das obras de construção realizadas na cidade para os Jogos Olímpicos, as quais mostraram maior influência

no início dos trabalhos, sendo menor seu aporte durante o primeiro semestre de 2016, período em que foram finalizadas em sua totalidade.

Finalmente, de forma semelhante ao observado na estação da Gávea, foram desenhadas matrizes de correlação entre os elementos detectados na maioria das amostras de $PM_{2.5}$ nas estações de RDB (A) e CDD (B) (Figura 14). Correlações fortes ($r \geq 0,7$) foram determinadas para o V - Ni e Sn - Pb nas duas estações, para Cd - Pb para RDB e para Pb com Ni e V em CDD, indicando fontes semelhantes entre os grupos de elementos. Dentre as principais fontes para estes elementos se encontram: emissões por incineradores e tráfego veicular devido ao desgaste dos pneus (Cd e Ni), desgaste dos freios (Sn), emissões diesel e de motor (V e Ni) (SAMARA *et al.*, 2016), indicando que a principal fonte destes elementos nestas estações são as emissões veiculares.

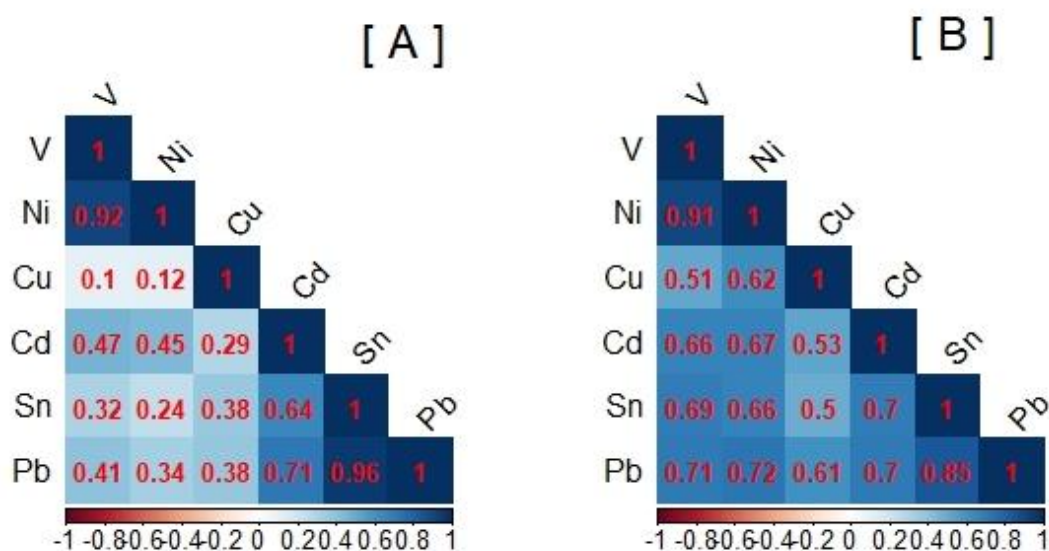


Figura 14. Matriz de correlação de Pearson das amostras de $PM_{2.5}$ das estações de RDB [A] e CDD [B].

4.2.

Análise exploratória e comparativa da morfologia e da composição química de PM_{2.5} em regiões com características socioeconômicas diferentes.

Determinar parâmetros físico-químicos e morfológicos das partículas fornece informação importante que ajuda no entendimento na relação destas variáveis com as fontes de emissão, já que a forma e a composição da partícula mudam de acordo com sua origem (ANAKE; ANA; BENSON, 2016). Para entender a relação entre a composição, tamanho, forma e morfologia das partículas surge a necessidade do emprego de técnicas acopladas que forneçam informação sobre esses parâmetros. A técnica analítica MEV-EDX é um método não destrutivo que gera imagens de alta resolução da superfície das amostras, obtendo-se informação detalhada do tamanho e morfologia das partículas, e, ao mesmo tempo, fornece informação da composição química de partículas individuais, identificando os elementos que estão presentes em cada uma delas através de análises semi - quantitativas (PIPAL *et al.*, 2014; YAN *et al.*, 2019), permitindo a determinação de diferentes parâmetros em uma única análise. Finalmente, a partir da correlação das características morfológicas e da composição química, é possível determinar as fontes de emissão das partículas, conseguindo distinguir entre as que foram originadas por materiais geológicos e aquelas que são derivadas de processos de combustão e de emissão industrial (FERREIRA; FORTI; ALCAIDE, 2013).

Com a finalidade de avaliar a influência das características socioeconômicas dos locais de amostragem na origem, composição química e nas características morfológicas das partículas, foram escolhidas amostras de seis pontos de coleta: Copacabana (P1), Gávea (P2), Recreio dos Bandeirantes (P3), Cidade de Deus (P4), Seropédica (P5) e Santa Cruz (P6). Os quatro primeiros pontos corresponderam a zonas urbanas, situadas no sul e no oeste da cidade do Rio de Janeiro, enquanto o quinto e sexto pontos estão localizados em zonas rural e industrial, respectivamente. Similaridades e diferenças foram consideradas, avaliando o transporte de partículas pelas massas de ar, para entender o papel das atividades de cada região na emissão dos poluentes.

As amostras de $PM_{2.5}$ selecionadas para as análises apresentaram concentrações diárias entre 6 e $19 \mu g m^{-3}$, abaixo do padrão estabelecido pela OMS ($25 \mu g m^{-3}$) e pelo CONAMA ($60 \mu g m^{-3}$), para um período de exposição de 24 h. As maiores concentrações foram detectadas nos locais urbanos, onde a Gávea (P2) foi o local que teve o maior valor entre todos os pontos. Esta concentração foi influenciada, possivelmente pela proximidade com o túnel veicular que liga a zona Sul com o Oeste da cidade. Valores próximos de concentração de $PM_{2.5}$ foram mensurados para as estações dos locais urbanos, sugerindo fontes semelhantes devido à proximidade dos pontos.

Partículas, aerossóis e gases são transportados eficientemente por longas distâncias. A obtenção das trajetórias de massas de ar ajuda na determinação da origem das partículas para desta forma estabelecer a possível influência na concentração e na composição do MP em cada ponto de coleta. Na Figura 15 encontram-se as trajetórias obtidas para cada ponto de amostragem utilizando o modelo HYSPLIT.

As trajetórias das massas de ar para os locais urbanos P1 e P2, durante o período de coleta e os dias anteriores, foram principalmente provenientes do oceano Atlântico, onde as trajetórias de menor altura (10 e 100 m) do P1 receberam uma pequena influência da área urbana dos estados vizinhos (Bahia e Espírito Santo). Os pontos de amostragem P3, P5 e P6 receberam principalmente massas de ar de trajetória mista, onde a maior altitude (500 m) mostrou uma influência da região continental das zonas urbanas do sudeste do Brasil, observando-se recirculação da massa de ar para os locais rural e industrial (P5 e P6).

Para os locais P5 e P6, nas trajetórias de 10 e 100 m, foi observada a presença de uma massa de ar proveniente da região oceânica, que se aproxima do norte do estado até os pontos de coleta. Em contraste, as trajetórias no local P3 foram de origem mista, influenciadas principalmente pelas massas de ar continentais provenientes dos estados do sudeste do Brasil (Espírito Santo e Minas Gerais). Finalmente, no local P4 as trajetórias de ar modeladas a 10 e 100 m mostraram a mesma influência, tanto da origem oceânica quanto da continental do

noroeste do estado do Rio de Janeiro, enquanto a trajetória observada a 500 m de altura era principalmente de origem oceânica.

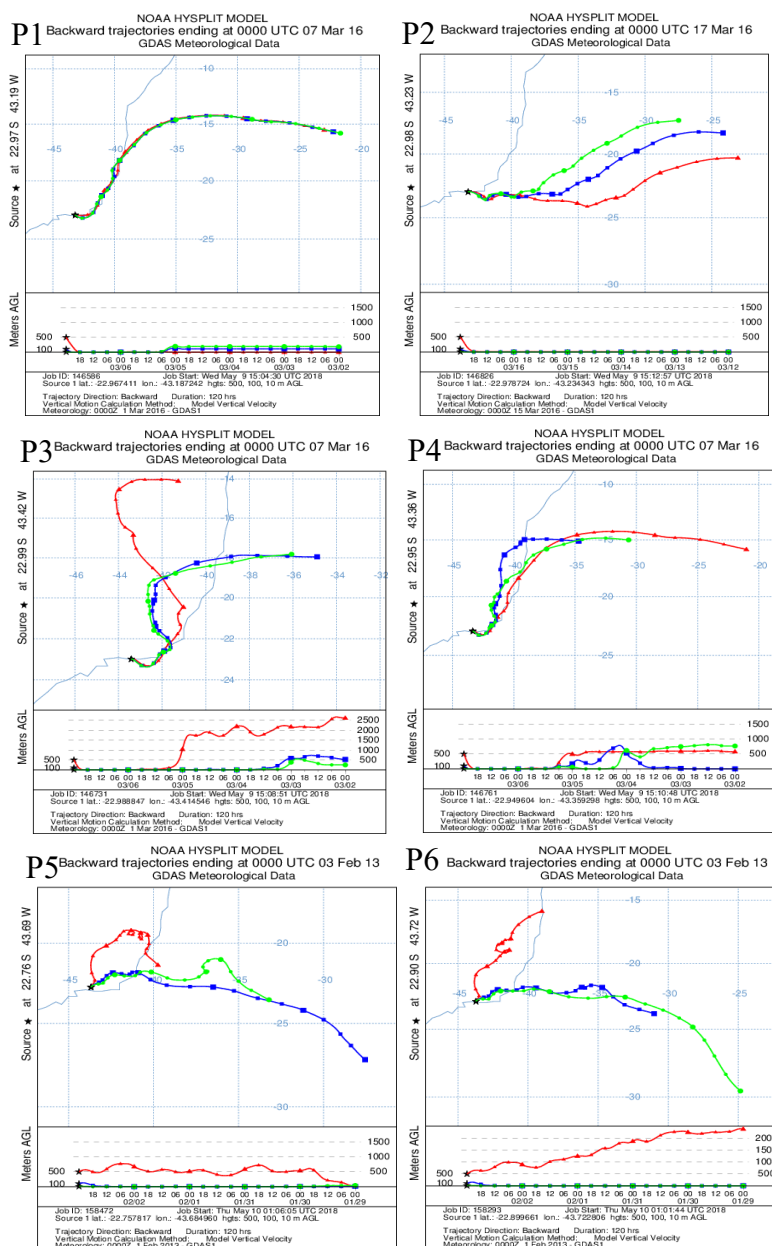


Figura 15. Trajetórias de massa de ar nos pontos de amostragem, calculadas usando o modelo HYSPLIT. P1) Copacabana, P2) Gávea, P3) Recreio dos Bandeirantes, P4) Cidade de Deus, P5) Seropédica e P6) Santa Cruz.

Após observação das trajetórias das massas de ar modeladas para cada um dos locais de coleta, se pode concluir de forma geral que as concentrações de MP das regiões escolhidas para a comparação foram influenciadas principalmente por partículas que são transportadas através do oceano Atlântico e, em menor extensão,

por poluentes produto da atividade humana e industrial das regiões sudeste e nordeste do Brasil.

Além das trajetórias das massas de ar, também foi avaliada a presença de aerossóis absorventes durante os dias de coleta. Os mapas da radiação incidente que é retrodispersada entre a região UV e visível, devido à presença de aerossóis, correspondentes a 96 h, iniciando os dias anteriores às datas amostragem se ilustram na Figura 16.

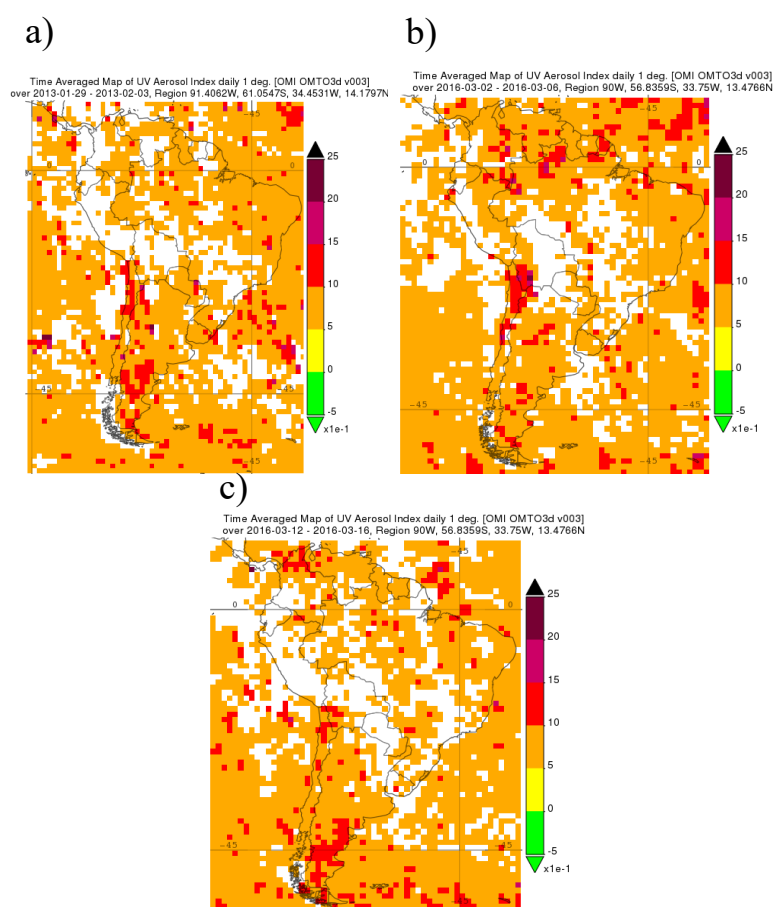


Figura 16. Observações médias do índice de aerossol UV, medido durante a amostragem e nos cinco dias anteriores pelo satélite OMI, obtido *on-line* pelo sistema de dados Giovanni, desenvolvido pela GES DISC NASA. a) Janeiro 29 até 3 de fevereiro de 2013; b) Março 2-6 de 2016 e c) Março 12-16 de 2016.

Determinar a presença de aerossóis absorventes é de grande importância, pois eles participam do balanço radiativo da Terra, alterando a fotoquímica atmosférica e produzindo variações na concentração de oxidantes atmosféricos,

afetando a química do O_3 e o equilíbrio térmico (HAMMER *et al.*, 2016). Mapas obtidos durante o período de amostragem e os quatro dias anteriores mostraram a presença de aerossóis absorventes nos pontos de coleta P1, P4, P5 e P6, com índices de aerossol (AI, do inglês *aerosol index*) positivos na faixa de 0,5 até 1,0. Sobrepondo as trajetórias de massa de ar, a influência de aerossóis absorventes pode ser observada nas três alturas modeladas. Por outro lado, os locais P2 e P3 não mostraram a presença de aerossóis absorventes, provavelmente devido à presença de nuvens, enquanto as trajetórias de massas de ar modeladas para estes pontos mostraram a presença de aerossóis com AI na faixa de 0,5 a 1,0. Destaca-se a presença de aerossóis que absorvem na faixa de 1,0 e 1,5 em segmentos das trajetórias de massa de ar a menor altura (10 e 100 m) nos locais P3 e P4.

Como resultado da sobreposição das trajetórias de massa de ar às imagens simuladas por OMI, se observou que aerossóis com menor capacidade de absorver radiação UV foram transportados por massas de ar oceânicas, enquanto aerossóis com maior absorção UV foram observados nas trajetórias de massa de ar mista, possivelmente pela maior contribuição das atividades humanas nas concentrações de $PM_{2.5}$.

Com o fim de determinar a composição química das amostras e assim fornecer informação complementar que ajude na determinação das fontes de origem das partículas, os filtros contendo material particulado foram submetidos à extração aquosa e ácida, seguindo os procedimentos descritos na seção 3.2. Os extratos aquosos e ácidos resultantes foram analisados por Cromatografia de Íons e ICP-MS, respectivamente, para determinação de espécies iônicas e elementos. Na Tabela 11 estão os resultados das análises dos extratos aquosos e ácidos nos locais urbano, rural e industrial.

Tabela 11. Concentração dos íons e elementos detectados nos extratos aquosos e ácidos nas amostras dos locais: Copacabana (P1), Gávea (P2), Recreio dos Bandeirantes (P3), Cidade de Deus (P4), Seropédica (P5) e Santa Cruz (P6).

Espécie	Locais urbano				Local Rural	Local industrial
	P1	P2	P3	P4	P5	P6
^a NH ₄ ⁺	0,02	<LD _{amostra}	0,01	0,01	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}
^a Mg ²⁺	0,03	0,03	0,04	0,03	<LD _{amostra}	0,03
^a K ⁺	0,21	0,06	0,18	0,19	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}
^a Ca ²⁺	0,36	0,18	0,21	0,24	0,06	0,11
^a Na ⁺	2,18	<LD _{amostra}	2,12	1,96	1,43	1,41
^a SO ₄ ²⁻	3,92	1,72	3,10	3,25	2,67	2,85
^a NO ₃ ⁻	5,00	0,55	4,04	4,75	0,72	0,82
^a C ₂ O ₄ ²⁻	2,30	0,14	2,47	2,35	1,02	0,98
^a Fe	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	0,71	1,01
^a Na	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	4,35	6,37
^a Mg	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	0,40	0,61
^a Al	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	1,21	2,09
^a K	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	0,84	1,24
^a Zn	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	1,82	2,93
^a Ba	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	1,73	3,35
^a Ca	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	2,23
^b Cu	47,6	<LD _{amostra}	16,7	6,73	123,8	19,7
^b V	8,10	1,03	4,13	2,09	3,02	2,44
^b Ni	2,99	<LD _{amostra}	1,64	0,79	2,30	1,52
^b Cd	0,54	<LD _{amostra}	0,62	0,24	2,83	2,15
^b Sb	0,14	<LD _{amostra}	0,46	0,88	0,47	0,29
^b Pb	4,80	0,33	7,63	3,29	13,8	12,5
^b Sn	19,1	0,50	13,4	11,5	6,74	6,66
^b Mo	0,14	0,67	0,09	<LD _{amostra}	0,40	0,27
^b Ti	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	15,4	9,56
^b Mn	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	1,62	<LD _{amostra}	14,6	10,7
^b Cr	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	<LD _{amostra}	6,78	4,06

^a Concentrações em unidade de $\mu\text{g m}^{-3}$; ^b Concentração em unidades de ng m^{-3} ; <LD_{amostra}: Concentrações menores do que o limite de detecção da amostra.

Análises dos extratos aquosos nos pontos urbano, industrial e rural mostraram que esta fração está constituída principalmente pelos ânions NO₃⁻, SO₄²⁻ e C₂O₄²⁻ e pelo cátion Na⁺, com exceção do local P2, que apresentou concentração

menor do que o $LD_{amostra}$. Nos locais industrial e rural, o SO_4^{2-} aportou majoritariamente na composição do MP, enquanto nos locais urbanos se observou maior contribuição do NO_3^- . Estas diferenças podem estar associadas às fontes de emissão dos locais. Processos industriais e de mineração são fontes principais nos locais rural e industrial, enquanto nos locais urbanos as emissões veiculares são a principal fonte. O NO_3^- é formado pela oxidação de NO_2 liberado principalmente pelo escape de veículos automotores nas zonas urbanas (MENG *et al.*, 2016), explicando às maiores concentrações deste ânion nestes locais. Por sua vez, o SO_4^{2-} é associado a emissões industriais pela queima de óleo e pela formação de $PbSO_4$ e $ZnSO_4$ nas indústrias siderúrgicas (CESARI *et al.*, 2014; TAIWO *et al.*, 2014), esperando-se maiores concentrações no local rural e industrial, devido ao aporte das indústrias presentes nestas regiões, como as usinas siderúrgica e termoeletrica, mineradoras, entre outras. Além disso, a razão $[NO_3^-/SO_4^{2-}]$, utilizada como indicador de fontes móveis e estacionárias do enxofre e nitrogênio (YAO *et al.*, 2002), indicaram fontes móveis para estes ânions nos locais urbanos e estacionárias para P5 e P6.

Por outro lado, os cátions K^+ e Ca^{2+} , nos locais onde foram detectados, foram associados a fontes não marinhas, com exceção do local P5. Fontes antropogênicas como construção urbana, queima de carvão e de biomassa são associadas a estes cátions (HE *et al.*, 2017; KUMAR; ELIZABETH; GAWANE, 2006). O $C_2O_4^{2-}$, ânion orgânico determinado em altas concentrações foi associado, em todos os pontos, com processos de combustão e refino de óleo nos locais rural e industrial, e emissões veiculares e queima de biomassa nas regiões urbanas (CESARI *et al.*, 2014; HUANG *et al.*, 2006).

Análise elementar por MEV-EDX detectou a presença de 17 elementos no total, enquanto que por ICP-MS, foram detectados 19 elementos acima do $LD_{amostra}$ (Tabela 11), sendo que os locais rural e industrial foram os pontos nos quais foram determinados um número maior de elementos. A Figura 17 mostra a distribuição percentual de todos os elementos detectados na maioria das partículas individuais analisadas nas amostras de $PM_{2.5}$ dos diferentes locais de coleta. Carbono, O, Na, Al, Si, Ca, Cu, Zn e Ba foram elementos comuns a todas as amostras. Com exceção do local P4, o Fe também foi detectado em todos os locais de coleta e a maior

percentagem para esse elemento foi determinada no sítio rural P5 (17 %). A análise pelo ICP-MS do extrato ácido confirmou a presença desse elemento, representando 12 % da concentração total de MP nesse local. O Mg foi outro elemento detectado na maioria das partículas analisadas nos locais P3, P5 e P6, que correspondem às zonas urbana, rural e industrial, respectivamente, enquanto no local urbano P4, só foi detectado na análise individual de uma das quatorze partículas estudadas neste ponto.

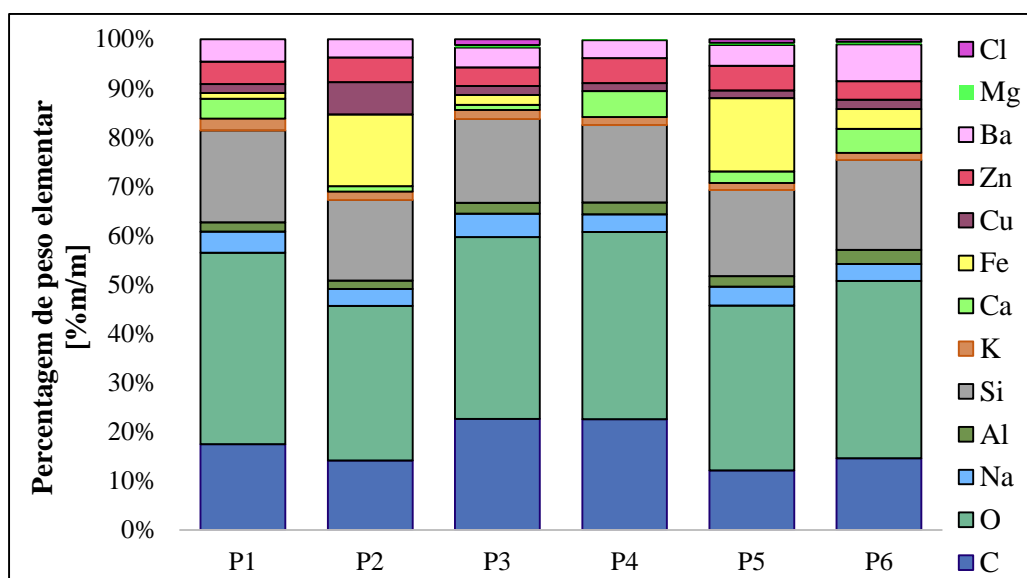


Figura 17. Composição elementar média expressa em percentagem de peso (% m/m) detectada nas amostras analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado ao Espectrômetro de Raios-X por Dispersão de Energia (MEV-EDX).

As análises por MEV-EDX também mostraram que o local industrial (P6) foi o único onde Mn, Ti e Ni foram detectados, em percentagens, nas partículas analisadas, apresentando valores de 0,5 %, 0,9 % e 0,4 % de peso elementar (% m/m), respectivamente. A análise por ICP-MS confirmou a presença destes elementos, os quais representaram menos de 1 % da concentração total de MP. É importante ressaltar que uma fração da percentagem de peso elementar do Na, Al, K, Ca, Zn e Ba, os quais foram detectados em todas as amostras, poderia estar associado à composição dos filtros brancos, como foi detectado nas análises dos extratos dos mesmos por ICP-MS. Este fato também pode ser considerado para o Si, sendo o óxido deste elemento um dos componentes da fibra de vidro, material utilizado para a amostragem do PM_{2.5}.

Ao comparar os resultados da caracterização elementar das partículas individuais com os dos extratos ácidos, pelas técnicas de MEV-EDX e ICP-MS, respectivamente, observou-se que nenhum dos elementos detectados acima do $LD_{amostra}$ nos extratos ácidos das amostras nos locais urbanos foram detectados nas partículas analisadas nesses locais. Já nos locais rural e industrial, elementos como Cu, Fe, Mg, K Al, Zn, Ba e Na foram detectados nas duas análises, similar ao Ca, Ni, Mn e Ti para o local industrial (P6). As diferenças nos resultados entre as duas técnicas analíticas podem estar relacionadas principalmente ao fato de que os espectros de EDX foram obtidos só para algumas das partículas presentes no filtro, enquanto a análise de determinação elementar por ICP-MS foi feita em uma fração maior de filtro, sendo maior o número de partículas extraídas para a análise.

Por outro lado, devido à elevada quantidade de partículas ricas em carbono que compõem o MP, e os baixos conteúdos de espécies inorgânicas a determinação por ICP-MS pode ser limitada. Além disso, os métodos de extração utilizados não permitem a remoção total de elementos, entre 10 % e 30 % dos compostos na forma de silicatos e óxidos são dissolvidos de forma incompleta ou sofrem evaporação (KGABI, 2010). O MEV-EDX permite a determinação desses óxidos, bem como das partículas ricas em carbono. Em resumo, devido aos baixos limites de detecção que podem ser obtidos pela técnica de ICP-MS, a determinação de metais em concentração traço presentes no MP é possível. Pelo contrário, MEV-EDX é uma técnica semi – quantitativa, cujos limites de detecção são difíceis de estabelecer, pois vão depender do tamanho e da densidade da amostra e de parâmetros como a resolução do detector e a tensão de trabalho (KGABI, 2010), limitando a determinação de elementos que se encontram em baixas concentrações nas amostras.

Diversas fontes de emissão podem ser atribuídas aos elementos determinados no material particulado. O Sn, Pb, V, Cu e Ni detectados nas amostras dos locais urbanos foram associados principalmente a emissões veiculares, devido à localização dos pontos, sendo liberados através da gasolina, desgaste de pneus, o atrito dos freios, a queima de diesel e lubrificante de carros (DOS SANTOS *et al.*, 2014; SUVARAPU; BAEK, 2017). Nos locais industrial e rural, as atividades

socioeconômicas próprias da região foram as principais fontes para os elementos detectados, junto com fontes naturais, em menor extensão. Magnésio, Si e Na apresentaram fontes mistas, enquanto Al, Ca, K e Zn foram associados a componentes do aço e escória de ferro (MATEUS *et al.*, 2013; MATEUS; GIODA, 2017). Emissões de Cd, Pb e Cu na região industrial (P6) foram indicadores de atividades próprias do local como resultado do uso de baterias, agentes de corrosão, incineradores e fundidores, assim como a queima de combustíveis fósseis (VIANNA *et al.*, 2011).

A caracterização física (tamanho e morfologia) e a determinação elementar das partículas atmosféricas individuais fornece informações úteis sobre os processos de formação, transporte e eliminação das espécies químicas presentes no MP, bem como as possíveis fontes de origem (POST; BUSECK, 1984; VIANNA *et al.*, 2011). Partículas grandes ($>1\ \mu\text{m}$) geralmente têm sua origem na crosta ou minerais, enquanto partículas menores ($< 2\ \mu\text{m}$) estão associadas a processos de combustão e reações de conversão gás-partícula (PERRONE *et al.*, 2006). Na análise morfológica dos locais urbano, industrial e rural, as partículas foram agrupadas em categorias segundo dois critérios: 1) semelhanças morfológicas e 2) composição elementar. De acordo com o primeiro critério, as partículas foram classificadas em partículas de fuligem, esféricas, biológicas e minerais.

Fuligem ou aglomerados de pequenas esferas (Figura 18a) foram partículas observadas nos locais urbanos (P1, P2 e P4). Formadas pela união de pequenas cadeias de esferas, na ordem de nanômetros, com aparência esponjosa e superfície rugosa. Estas partículas mostraram conteúdo abundante de C, O e Si e, em menor proporção, de Na, Al, Ca e Ba. Partículas semelhantes foram observadas no trabalho de Alves *et al.* (2015) no Rio Grande do Sul e do Ahmed *et al.* (2017) na Malásia, em locais com alto fluxo veicular (AHMED; GUO; ZHAO, 2017; ALVES *et al.*, 2015). Devido à proximidade dos locais de amostragem às estradas com alto fluxo veicular, essas partículas podem estar associadas às emissões veiculares, produto da queima de combustíveis.

Partículas esféricas (Figura 18b) foram observadas no local urbano (P3) e industrial (P6), com diâmetros médios de 1,19 e 0,38 μm , respectivamente.

Elementos como C, O, Si, Zn, Al e Ca foram detectados, sendo os três primeiros elementos os que apresentaram as maiores percentagens de peso elementar. Além disso, Na e K foram detectados apenas no local P3, enquanto Fe e Ba foram determinados apenas no local P6. Emissões de fontes estacionárias, como indústrias, processos de produção de coque e subprodutos da queima do carvão, podem dar origem a partículas neste formato, principalmente para o local industrial, devido à presença de indústrias na região (SHI *et al.*, 2003).

Por outro lado, Gonzáles *et al.* (2016) observaram em seu trabalho que as partículas esféricas podem ser constituídas predominantemente por C ou Si, de acordo com as fontes de emissão. Partículas que apresentaram C como elemento principal, como foi observado na região urbana (P3), foram associadas às emissões veiculares, devido ao uso de óleo diesel e gasolina, enquanto partículas com alto teor de Si e traços de Al, tal como foi observado na região industrial (P6), podem estar associadas a emissões derivadas de processos industriais que envolvem o uso de altas temperaturas. Vale ressaltar também que partículas ricas em Si podem estar associadas a fontes naturais, devido à formação de SiO₂ (GONZÁLEZ *et al.*, 2016). A presença do Fe no local P6 nas partículas esféricas pode ser atribuída às emissões antropogênicas, com base na presença de óxidos de ferro que podem estar relacionados com as emissões da indústria siderúrgica, conforme sugerido nos trabalhos de Campos-Ramos *et al.* e Aragon Piña *et al.* (ARAGÓN-PIÑA *et al.*, 2006; CAMPOS-RAMOS *et al.*, 2009).

Partículas biológicas (Figura 18 c) foram detectadas no local urbano (P2) e rural (P5). Estas partículas apresentaram diâmetros médios de 2,88 e 0,44 µm em cada local. Elementos tais como C, O, Si, Na, Al, K e Ca foram detectados. Além disso, Ba foi apenas encontrado no local urbano (P2). Partículas biológicas podem ser originadas por pólen, esporas e micro-organismos, bem como por partes de plantas ou insetos e também a partir da queima de biomassa, especialmente em regiões que têm atividade agrícola (ARAGON-PIÑA, 2011; MARGIOTTA *et al.*, 2015), como é o caso do local P5, no entanto devido à proximidade do local P2 com zonas florestais, esta fonte também pode ser atribuída para este local.

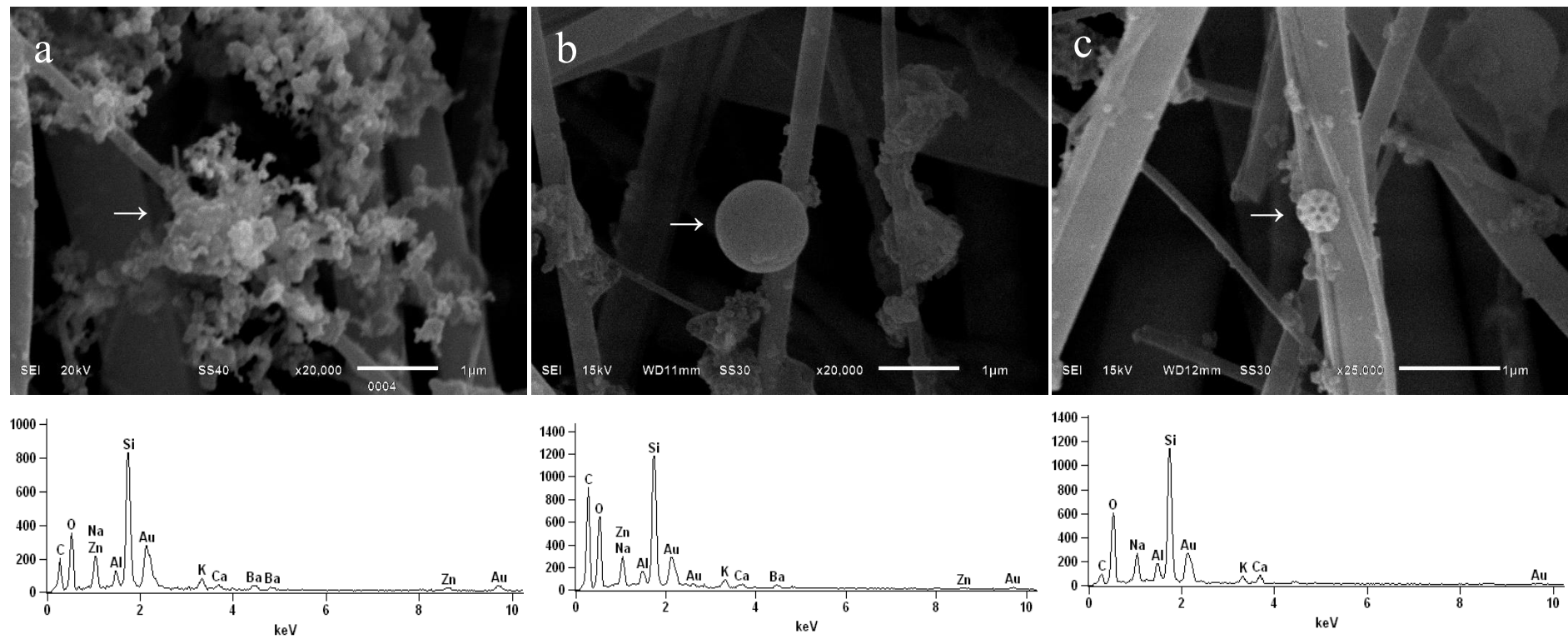


Figura 18. Foto-micrografias e espectros EDX de partículas de acordo com as similitudes morfológicas. a) Partículas de fuligem coletadas no local urbano P1; b) Partícula esférica observada no local urbano P3 e c) Partícula biológica detectada no local rural P5.

Partículas minerais foram observadas no local rural (P5) e industrial (P6). No ponto P6, foram encontrados dois tipos de morfologias: 1) partículas em forma de bastão (Figura 19 a) com tamanho aproximado de 6,82 μm e, 2) Partículas em forma de lâmina com aparência lisa (Figura 19 b). No local P5, também se observou a presença de morfologia em forma laminar, embora com aparência rugosa (Figura 19 c) e tamanhos médios de partícula de 13,5 e 9,03 μm . Percentagens de elementos como O, Si, Al, C, Na, K, Ca e Mg foram detectadas nas partículas minerais nos dois locais, onde os quatro primeiros elementos foram encontrados em maior concentração. Zinco, Cu, Ni e Mn foram detectados no local industrial (P6), sendo que os dois últimos elementos não foram detectados nos outros locais estudados neste trabalho. O Ni é um elemento tóxico e suas emissões neste local podem estar associadas principalmente à queima de carvão e de derivados de petróleo, assim como emissões industriais, abrasão e erosão de superfícies metálicas e incineração de resíduos sólidos urbanos (ALVES *et al.*, 2015).

Partículas de forma irregular são formadas naturalmente, enquanto partículas alongadas na forma de barras ou bastões são originadas por reações secundárias que ocorrem na atmosfera (SHI *et al.*, 2003). Partículas com tamanhos próximos e predomínio de elementos como Si e O, semelhante às encontradas neste trabalho, foram observadas na pesquisa de González *et al.* (2016 e 2017) na cidade de Monterrey. Devido ao alto conteúdo de SiO_2 e à presença de elementos como o Mn, Ca e Al, as partículas foram associadas a fontes naturais, sugerindo a presença de alumino silicatos (ALVES *et al.*, 2015; GONZÁLEZ *et al.*, 2016, 2017). Essa característica pode ser observada nas partículas em forma de lâmina, que foram as que apresentaram maior teor de Al e Si. Finalmente, a partícula laminar observada no local rural (P5) apresentou o maior percentual de Si, comparado com o local industrial (P6), o que pode indicar a influência de fontes naturais para esta morfologia, especialmente na região rural, onde a atividade agrícola e a mineração com areia são as atividades principais.

Foto-micrografias e espectros EDX das partículas classificadas de acordo a sua morfologia nos demais locais de amostragem encontram-se no Anexo IV.

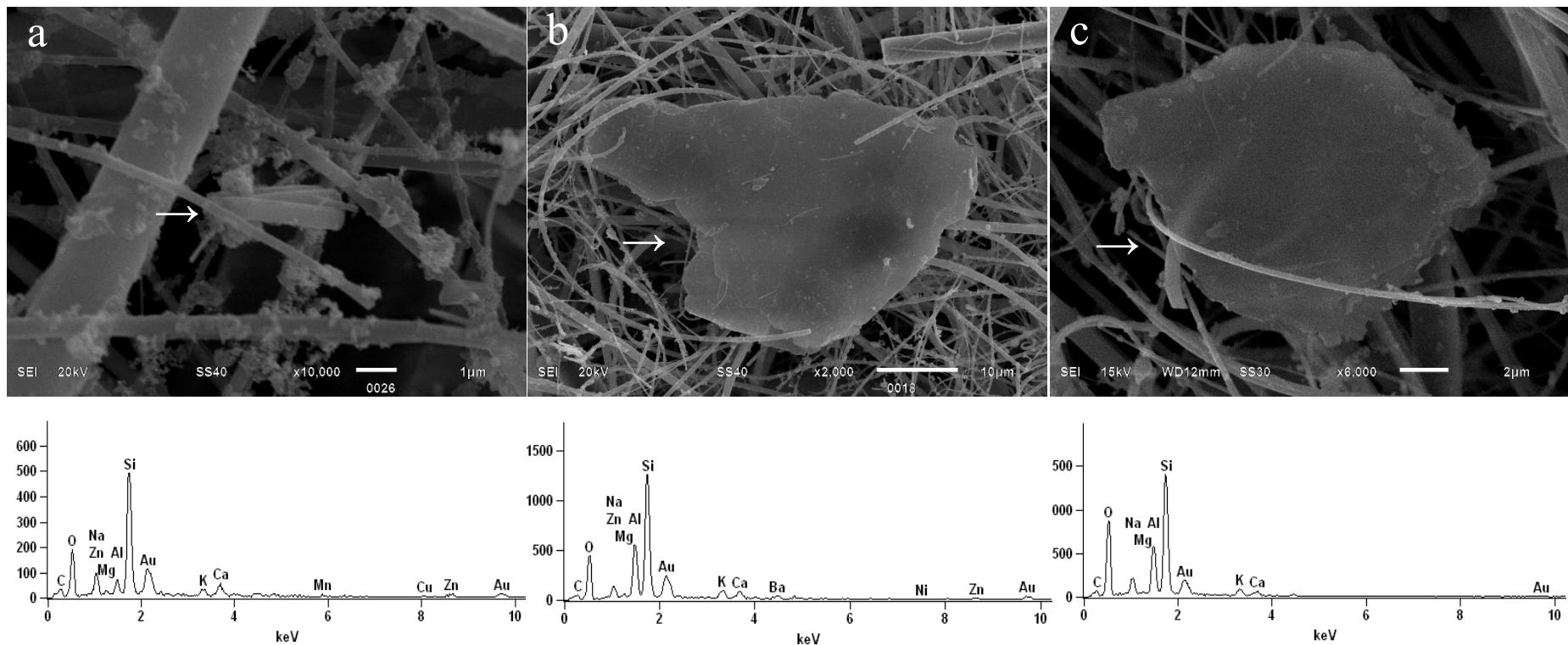


Figura 19. Foto-micrografias e espectros EDX de partículas minerais a) em forma de bastão, coletada no local industrial (P6); b) em forma de lâmina com aparência lisa detectada no local industrial (P6), e c) em forma de lâmina com aparência rugosa no local rural (P5).

O segundo critério estabelecido para agrupar as partículas foi de acordo com a composição elementar: i) Partículas com teor de enxofre, ii) partículas com teor de cloreto e iii) partículas com teor de ferro.

Partículas com teor de enxofre (Figura 20 a), foram detectadas em todos os pontos de coleta. Embora tenha sido observada uma sobreposição de Au/S, como resultado do uso de Au na metalização das amostras, a presença de enxofre foi confirmada nas análises químicas dos extratos de MP (Tabela 11). Apesar de terem sido detectadas partículas de enxofre em todos os pontos de coleta, picos intensos para este elemento nos espectros EDX foram detectados apenas nos locais urbanos P1 e P4. Tamanhos médios de partículas entre 2,0 e 11,4 μm foram determinados para P1, enquanto no local P4 foram detectadas partículas com tamanho entre 2,5 e 5,0 μm . Além do S estas partículas apresentaram em sua composição elementos como O, Ca, C, Si, Na, K e Al, sendo os primeiros quatro elementos os que apresentaram as maiores percentagens de peso elementar. Bário e Zn só foram observados em algumas partículas dos locais P1 e P4.

Partículas de formato irregular e bordas afiadas contendo S, semelhantes às observadas neste trabalho, foram encontradas no trabalho de Murari *et al.* (2015). Devido à presença de elementos, tais como Ca, K e Si, as partículas foram associadas à formação de CaSO_4 , produto da ressuspensão da crosta, formado pela reação da calcita com H_2SO_4 ou com sulfatos de amônio que se encontram na atmosfera, enquanto associação de S com K e Si podem indicar contribuição simultânea de aerossóis secundários emitidos na queima de combustíveis fósseis e de biomassa (MURARI *et al.*, 2015).

Partículas com teor de cloro (Figura 20 b), foram detectadas nos locais P3, P5 e P6. Percentuais de peso elementar entre 0,50 e 1,75 % foram detectados para o Cl, sendo o maior valor observado no local urbano (P3). Tamanhos médios de 3,5 e 2,6 μm foram medidos nas partículas de maior tamanho, enquanto as menores apresentaram tamanhos entre 1,2 e 1,9 μm . Além do Cl foram detectados elementos como O, Si, C, Na, K, Al e Ca para todas as partículas analisadas. Cobre e Mg foram detectados apenas nos sítios rural (P5) e urbano (P3), enquanto Zn e Ba estiveram presentes nas partículas nos locais industrial (P6) e urbano (P3). As partículas no

local P5 foram as únicas que apresentaram percentagens de N em sua composição, representando 4,64 % em unidade de peso elementar.

Partículas com teor de Cl foram detectadas no trabalho de Satsagui *et al.* (2014) e Pipal *et al.* (2014), em que foram observadas partículas com texturas lisas e bordas arredondadas, características que foram observadas nas partículas detectadas nos locais de estudo. Emissões de produtos de atividades agrícolas e queimadas, bem como as emissões marinhas de halitas cobertas com fuligem, com teores de Na e C, características de regiões costeiras, foram atribuídas para estas partículas (PIPAL *et al.*, 2014; SATSANGI; YADAV, 2014). Estas fontes também podem ser associadas com as partículas observadas neste trabalho, devido à prática de atividades agrícolas na região rural (P5) e a proximidade do mar do ponto de coleta P3.

Partículas com teor de Fe (Figura 20 c), foram detectadas em todos os locais de amostragem, com exceção do local urbano P4. Os pontos de amostragem P2, P5 e P6 foram os locais com as maiores percentagens de peso elementar para este metal, encontrando-se valores entre 27,6 e 4,2 %. Menores percentagens deste elemento foram determinadas nos outros locais. Partículas com morfologia esférica contendo Fe, semelhantes às observadas no local P5, foram associadas à presença de óxidos de Fe ou de ilmenita de fase mineral (FeTiO_3) (CAMPOS-RAMOS *et al.*, 2009), presente na areia utilizada na construção civil, cuja extração é a atividade econômica principal no local rural. Por outro lado, devido à proximidade da usina siderúrgica ao local P6, as emissões desta indústria podem ser consideradas as principais fontes para o Fe presente nas partículas, bem como a queima de carvão nos fornos utilizados nas indústrias. Já no local urbano, as emissões naturais e veiculares, como o desgaste dos freios ou de algumas peças metálicas podem ser as possíveis fontes para este metal (XIE *et al.*, 2009).

Foto-micrografias e espectros EDX das partículas classificadas de acordo a sua composição nos demais locais de amostragem encontram-se no Anexo V.

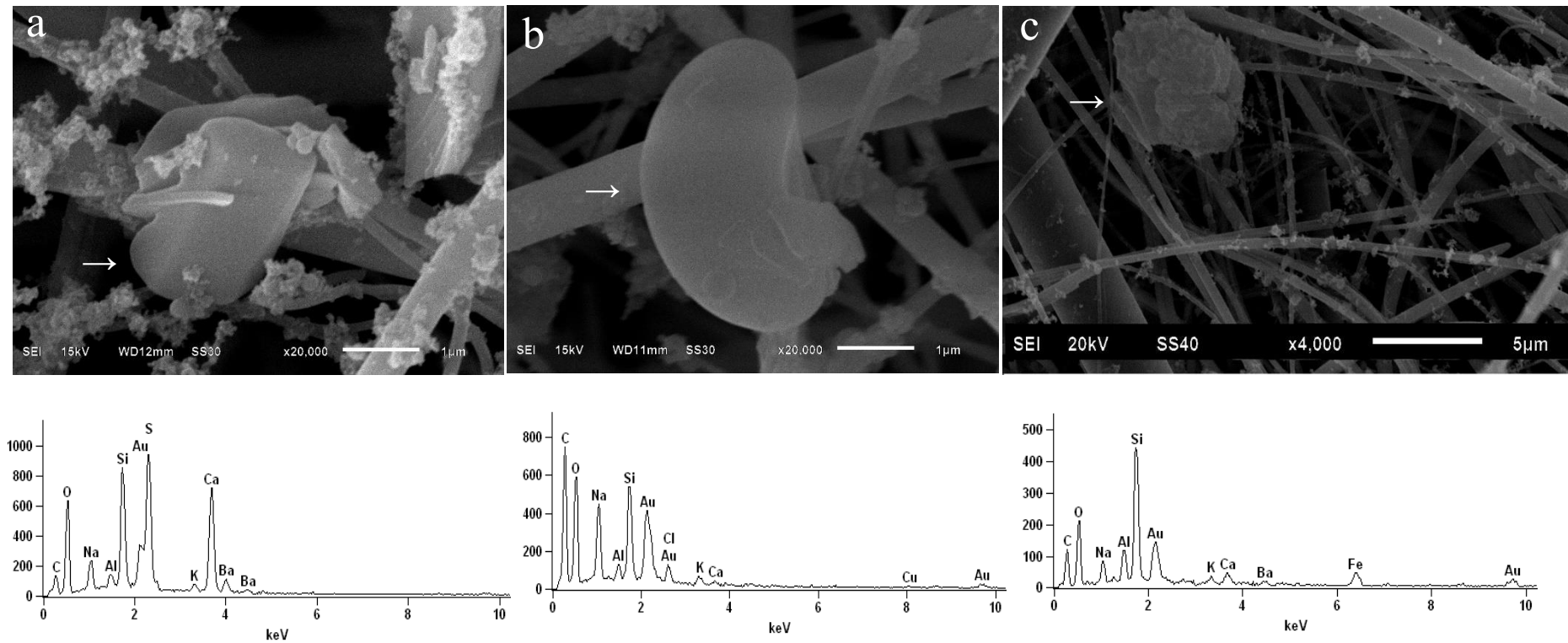


Figura 20. Foto-micrografias e espectros EDX de partículas de acordo com a composição elementar. a) Partículas com teor de enxofre observada no local urbano P4; b) Partículas com teor de cloreto detectada no local P3 e c) Partículas com teor de ferro coletada no local industrial P6.

4.3

Avaliação dos efeitos ecotoxicológicos induzidos pela exposição ao material particulado usando o modelo animal *Caenorhabditis elegans*

Para avaliar os efeitos ecotoxicológicos do material particulado sobre os organismos *Caenorhabditis elegans*, amostras de PM₁₀ e PM_{2.5} da estação da Gávea coletadas durante os períodos secos de 2016 e 2017 e o período úmido no intervalo desses dois anos, foram selecionadas. Na Tabela 12 encontram-se os valores médios das concentrações de PM_{2.5} e PM₁₀ das amostras usadas nos testes e os valores de precipitação acumulada e temperatura média, mensurados durante os períodos comparados. Valores de concentrações maiores foram determinados para PM₁₀ em todos os períodos, ao comparar as duas frações de tamanho, observando-se incrementos entre 30 % e 50 % da concentração em relação ao PM_{2.5}. Análises geral da tendência dos dados aponta a um decréscimo da concentração de MP durante os períodos estudados, detectando-se as maiores concentrações durante o período seco de 2016. Aplicação do teste de Tukey, para $p < 0,005$, indicou que não existia diferença estatística significativa entre as medias de concentração de PM₁₀ nos períodos estudados, enquanto para PM_{2.5} se determinou que apenas a concentração detectada no período seco de 2016 apresentava diferenças estatísticas significativas em relação aos outros períodos avaliados.

Tabela 12. Variáveis meteorológicas, concentrações médias e desvio padrão, calculados para as amostras PM_{2.5} e PM₁₀ (n = 12, $p < 0,05 = *$).

	*PM ₁₀	*PM _{2.5}	Precipitação Acumulada	Temperatura
	Média ± Desvio padrão [µg m ⁻³]	Média ± Desvio padrão [µg m ⁻³]	[mm]	[°C]
Período seco 2016	24,2 ± 9,71	12,9 ± 6,01	233,4	22,3
Período úmido 2016-2017	19,6 ± 5,41	8,05 ± 4,12	242,2	27,6
Período seco 2017	21,3 ± 11,0	7,08 ± 4,02	127,6	21,5

Variações nas concentrações de MP observadas entre os períodos secos e úmidos podem estar relacionados com o efeito das variáveis meteorológicas, as quais tem um papel importante nos processos de remoção, deposição e distribuição das partículas (LI *et al.*, 2015). Ao comparar o efeito das variáveis meteorológicas sobre as concentrações de MP, não foi possível observar uma tendência clara entre o efeito da precipitação e a concentração para as amostras de $PM_{2.5}$, porém uma diminuição da concentração de PM_{10} foi determinado com um aumento da precipitação acumulada, mostrando o efeito lavagem da chuva nas partículas grossas e indicando que para as partículas finas, outras variáveis poderiam estar influenciando na variação da concentração entre os períodos. De forma semelhante foi verificado o efeito da temperatura sobre a concentração, determinando-se uma diminuição da concentração de PM_{10} , com o aumento da temperatura.

A não observância do efeito das variáveis meteorológicas na concentração de $PM_{2.5}$ indica que as mudanças determinadas entre os períodos poderiam estar relacionadas com as fontes de emissão das partículas finas. De acordo com a Empresa de Engenharia de tráfego do Rio de Janeiro (CET-Rio), houve um volume menor de veículos durante os meses da estação seca 2016 (116.041 veículos) em relação a 2017 (120.251 veículos) na estrada próxima ao ponto de amostragem. Essa diminuição era esperada devido às políticas de “zero carro” durante a realização dos Jogos Olímpicos. No entanto, a diminuição dos veículos resultou em um aumento de ônibus para atender a demanda, o que poderia associar-se ao aumento na concentração das partículas finas. Some-se a isto, os dados da CET-Rio também indicaram um volume menor de carros durante o período seco 2017) comparado com o úmido (121.303 veículos), o que pode ter influenciado no aumento na concentração de $PM_{2.5}$ neste período, como resultado do incremento das emissões veiculares.

Com a finalidade de encontrar uma relação entre os efeitos tóxicos e a variação na composição do material particulado, foram determinadas por ICP-MS as concentrações dos elementos presentes nos filtros utilizados nos ensaios de exposição (Tabela 13). De acordo com os resultados da caracterização elementar, Mg, Fe e Cu foram os metais que apresentaram as maiores concentrações para PM_{10} e $PM_{2.5}$ durante os períodos estudados, do mesmo modo se determinou que Ni, As,

Mo, Cd e Pb apresentavam valores de concentração próximos nas amostras testadas, enquanto os elementos restantes foram detectados em maiores concentrações nas amostras de PM₁₀. Por outro lado, Cr só foi detectado com valores acima do limite de detecção durante o período seco de 2017, enquanto Co foi determinado em baixas concentrações, apenas nas amostras de PM₁₀.

A avaliação dos resultados das concentrações médias dos elementos determinados no PM_{2.5}, mostraram que as médias obtidas para a maioria dos metais no período úmido foram maiores comparadas com os outros períodos. No entanto, o teste Tukey, para $p < 0,05$, indicou que não existia diferença significativa nas concentrações entre os períodos sazonais, para a maioria dos elementos. Diferenças estatísticas significativas nas concentrações foram determinadas apenas para Cu, entre os períodos secos e entre o período úmido (2016-2017) e seco de 2017, e para o Sn, entre o período seco de 2016 e o úmido (2016-2017). De forma semelhante foram avaliadas as concentrações dos elementos detectados nas amostras de PM₁₀, determinando-se um aumento na concentração, da maioria dos elementos, durante o período seco de 2017. No entanto, os resultados do teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, para $p < 0,05$, indicaram concentrações com diferença estatística significativa entre os períodos sazonais apenas para Mn, Cu e Sn.

O efeito da sazonalidade na concentração de elementos presentes no material particulado foi avaliado por Pekey *et al.* (2010). No estudo, determinaram que elementos que apresentam fontes naturais, como a crosta (Al, Si, Ca, Ti, Mn e Fe), são detectados em maiores concentrações durante os períodos secos, devido à maior facilidade para o transporte de partículas do solo pelo ar, enquanto partículas de origem antropogênica (V, Cr, Ni, Cu, Pb, As) apresentavam maiores concentrações durante os períodos de menor temperatura (PEKEY *et al.*, 2010). No presente trabalho, se observou que elementos que apresentam fontes naturais, como Mg, Ti e Fe, foram detectados em maiores concentrações durante o período com menor precipitação acumulada (Período seco 2017). Também se determinou que elementos de origem antropogênica (Cu, As e Pb), se encontravam em maiores concentrações durante os períodos menos quentes (Períodos secos).

Tabela 13. Concentrações médias dos elementos detectados nas amostras de PM_{2.5} e PM₁₀ na Gávea, durante os períodos de estudo.

Elemento	PM _{2.5}			PM ₁₀		
	Período Seco 2016	Período Seco 2017	Período úmido (2016 - 2017)	Período Seco 2016	Período Seco 2017	Período úmido (2016 – 2017)
	Média ± Desvio Padrão [ng m ⁻³]	Média ± Desvio Padrão [ng m ⁻³]	Média ± Desvio Padrão [ng m ⁻³]	Média ± Desvio Padrão [ng m ⁻³]	Média ± Desvio Padrão [ng m ⁻³]	Média ± Desvio Padrão [ng m ⁻³]
Mg	22,0 ± 9,83	34,0 ± 15,5	32,9 ± 21,6	184,4 ± 17,2	184,3 ± 37,4	100,5 ± 15,3
Ti	< LD _{Amostra}	0,80 ± 0,40	< LD _{Amostra}	2,64 ± 1,88	2,93 ± 1,70	2,71 ± 1,62
V	0,63 ± 0,26	0,72 ± 0,32	0,74 ± 0,33	0,93 ± 0,53	1,25 ± 0,54	1,18 ± 1,14
Cr	< LD _{Amostra}	1,94 ± 0,32	< LD _{Amostra}	< LD _{Amostra}	0,70 ± 0,03	< LD _{Amostra}
Mn	0,58 ± 0,25	0,90 ± 0,26	1,04 ± 0,46	2,47 ± 1,20	3,65 ± 1,88	2,82 ± 1,37
Fe	27,1 ± 13,1	43,0 ± 12,4	28,7 ± 7,90	117,4 ± 20,5	168,0 ± 26,1	129,5 ± 60,7
Co	< LD _{Amostra}	< LD _{Amostra}	< LD _{Amostra}	0,02 ± 0,004	0,04 ± 0,03	0,07 ± 0,02
Ni	0,35 ± 0,11	0,48 ± 0,27	0,64 ± 0,49	0,64 ± 0,44	0,44 ± 0,28	0,33 ± 0,28
Cu	6,62 ± 3,05	13,0 ± 2,4	8,44 ± 3,73	16,6 ± 7,49	18,5 ± 3,69	13,6 ± 2,54
As	0,21 ± 0,01	0,18 ± 0,08	0,18 ± 0,08	0,18 ± 0,07	0,23 ± 0,02	0,21 ± 0,01
Mo	0,35 ± 0,24	0,21 ± 0,12	0,12 ± 0,02	0,21 ± 0,01	0,40 ± 0,19	0,30 ± 0,12
Cd	0,15 ± 0,12	0,15 ± 0,10	0,15 ± 0,09	0,14 ± 0,10	0,15 ± 0,10	0,17 ± 0,07
Sn	0,26 ± 0,14	0,31 ± 0,18	0,76 ± 0,56	2,65 ± 1,73	1,13 ± 0,63	0,98 ± 0,61
Pb	0,99 ± 0,55	1,55 ± 0,80	1,53 ± 0,93	1,39 ± 0,82	1,84 ± 0,85	1,63 ± 0,93

*Período seco de 2016 (julho – setembro); Período úmido (dezembro de 2016, janeiro e fevereiro de 2017); Período seco 2017 (julho-setembro); < LD_{Amostra}: concentrações menores ao limite de detecção da amostra

Elementos presentes na atmosfera, como As, Cd, Cr e Ni, têm potenciais efeitos à saúde humana. Sua exposição está associada com efeitos carcinogênicos, como resultado do dano oxidativo e da inibição do reparo do ADN, causando a mutagêneses celular (STRAIF *et al.*, 2009). Além disso, a presença de alguns metais está associada a efeitos tóxicos, ao intervir nas reações bioquímicas de organismos vivos causando inibição do crescimento, a diminuição do consumo de oxigênio e comprometimento da reprodução e o reparo de tecidos (SUVARAPU; BAEK, 2017). Devido aos riscos de alguns elementos, a OMS estabelece limites de exposição, via inalação, para o Cd ($5,0 \text{ ng m}^{-3}$), Pb ($0,5 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$) e Mn ($0,15 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$), V (20 ng m^{-3}) e Ni (20 ng m^{-3}) ao longo prazo (WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO), 2000). Ao comparar os valores guias com as concentrações obtidas para estes metais nas amostras no período de 24 h (Anexo III) e com as concentrações anuais (Tabela 10, seção 4.1.2), não foi observado ultrapassagem destes valores para nenhum dos metais regulados.

Para avaliar os efeitos ecotoxicológicos resultantes da exposição ao material particulado fino e grosso associado ao estresse oxidativo pela presença de metais foram realizados testes bioquímicos sobre os *C. elegans*. Para este propósito os animais foram expostos ao MP para determinar a alteração da capacidade antioxidante total, atividade da enzima GST, e finalmente o dano lipídico. As Figuras 21, 22 e 23 ilustram os resultados das análises bioquímicas dos *C. elegans* expostos ao PM_{2.5} e PM₁₀ de cada período estudado, sendo o CT e BF os grupos que representaram o controle e o filtro branco, respectivamente. Os gráficos representam a média e o erro padrão ($n = 5$, 1500 animais por cada amostra), onde a diferença estatística ($p < 0,05$) é expressa pela diferença entre as letras, indicando o grau de significância.

Na Figura 21 se ilustram os resultados obtidos da capacidade antioxidante total contra o radical peroxil (ACAP), expressos por área relativa de fluorescência com valores inversamente proporcionais. A avaliação dos efeitos da exposição ao PM_{2.5} (Figura 21-A) indicam um aumento da capacidade antioxidante total em todos os animais expostos aos diferentes períodos sazonais, em comparação com os dois controles. Observa-se que o período úmido estimulou a capacidade antioxidante de maneira significativamente maior quando comparado com o

período seco de 2016, mas se mostrou igual ao período seco de 2017. Esses resultados indicam que os componentes presentes no material particulado fino, mobilizaram as defesas antioxidantes, como uma resposta adaptativa, para combater o dano oxidativo causado pelo aumento de ROS. Os resultados também sugerem que os metais que constituem o $PM_{2.5}$ dos períodos úmido e seco de 2017 (Tabela 13) favorecem o aumento das espécies reativas de oxigênio, estimulando mais a defesa antioxidante nos animais expostos a estes tratamentos. Por outro lado, os resultados dos testes para o PM_{10} (Figura 21-B), mostraram uma diminuição significativa da capacidade antioxidante nos animais expostos a todos os tratamentos, em comparação aos dois controles, com exceção do período seco de 2016 que se mostrou semelhante aos controles e ao período úmido. Na Figura 21-B se observa que o período seco de 2017 foi aquele que diminuiu mais a capacidade antioxidante total de *C. elegans*, sendo significativamente maior quando comparado com os demais períodos. Do mesmo modo, se observou uma queda na capacidade antioxidante total significativa para o período úmido, quando comparado aos controles, mas significativamente menor que o período seco de 2017.

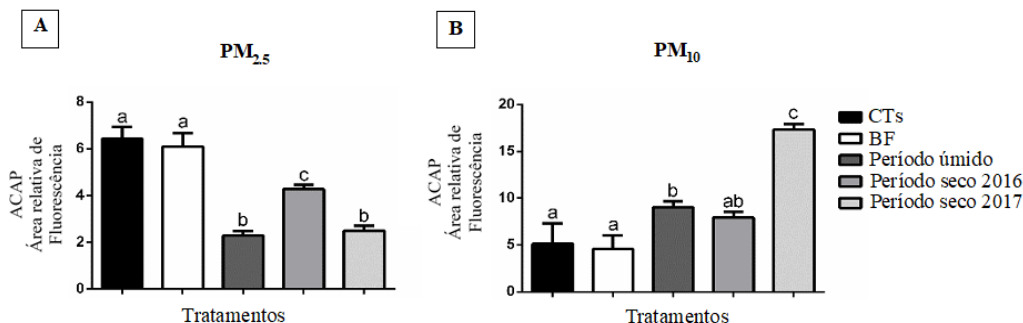


Figura 21. Capacidade antioxidante total contra radical peroxil (ACAP) nos *C. elegans* expostos aos extratos de $PM_{2.5}$ (A) e PM_{10} (B). O eixo “x” apresenta os tratamentos dos três grupos testados (Período úmido, seco de 2016 e seco de 2017) e os grupos controle (CT) e filtro branco (BF).

No trabalho de Sun *et al.* (2010) em *C. elegans* determinaram que a exposição insolada e conjunta de metais como Pb, Cr, Fe, Ni e Cu, induzem a formação de ROS nos nematóides, produzindo um aumento do estresse oxidativo (SUN *et al.*, 2016). A detecção destes elementos nos extratos, dos diferentes períodos sazonais (Tabela 13) sugerem que o aumento da capacidade antioxidante

observada para a exposição $PM_{2.5}$ poderia estar relacionado com o incremento da produção de ROS e a resposta do organismo para combater o dano oxidativo. Por outro lado, o efeito contrário observado nos animais expostos a PM_{10} , pode estar relacionado com o favorecimento da produção de radicais hidroxila e de ânions superóxidos, via Fenton (GAVRIĆ *et al.*, 2017), como resultado das maiores concentrações de metais detectadas nestes extratos, especialmente de Fe e Cu. Um aumento na produção de radicais pode ter causado o consumo do estoque de antioxidantes resultando em uma diminuição da capacidade antioxidante total.

Os resultados da atividade da Glutathione S- Transferase (GST), expressa pela conjugação de 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno (CDNB) e a Glutathione reduzida (GSH), ilustram-se na Figura 22. A GST representa um conjunto de enzimas envolvidas na biotransformação e desintoxicação de xenobióticos e subprodutos peroxidativos, através de reações de conjugação com GSH (DA SILVA MARTINS *et al.*, 2014). Os resultados da exposição ao $PM_{2.5}$ (Figura 22-A) mostraram apenas um aumento significativo da atividade da GST para os animais expostos ao período seco de 2016, comparados com os outros grupos. Também foi observado que os níveis de GST nos grupos expostos ao período úmido e seco de 2017 não sofrem alteração em comparação com os controles, indicando que outros sistemas de defesa antioxidantes, não avaliados neste trabalho, atuaram para evitar ou reparar o dano oxidativo. Por outro lado, se observou que os animais expostos a PM_{10} (Figura 22-B) nos diferentes períodos sazonais apresentavam aumento significativo da atividade da GST, comparado com os dois controles. Os resultados mostram que apesar do período seco de 2017 ter diminuído significativamente a capacidade antioxidante dos organismos expostos, ainda assim exigiu destes indivíduos, maior incremento dos sistemas de detoxificação com significativo aumento da enzima GST com relação a todos os demais períodos. Já os animais expostos ao período úmido e seco de 2016 também mostraram aumento da atividade da GST, significativamente maior que os controles, mas menor que o período seco de 2017.

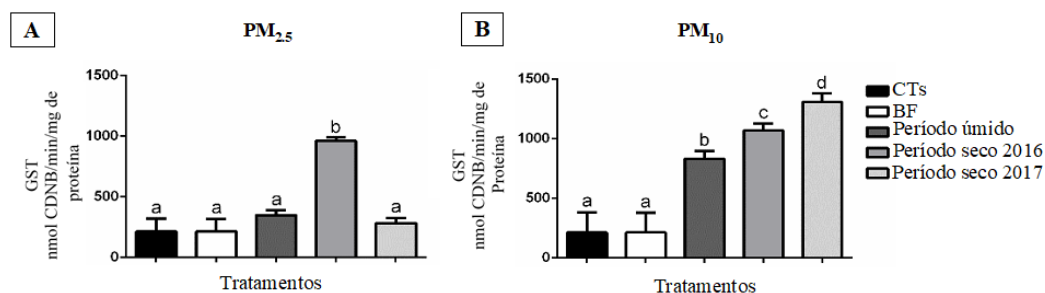


Figura 22. Atividade da enzima Glutathione S-Transferase ($\text{nmol de CDNB min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ de proteína) nos *C. elegans* expostos aos extratos de $PM_{2.5}$ (A) e PM_{10} (B). O eixo “x” apresenta os tratamentos dos três grupos testados (Período úmido, seco de 2016 e seco de 2017) e os grupos controle (CT) e filtro branco (BF).

O estresse oxidativo está associado a processos tóxicos nas células, dentre os quais se encontram os danos a proteínas, peroxidação lipídica da membrana, inativação enzimática e quebra do ADN (AMADO *et al.*, 2009). A fim de avaliar os possíveis danos produzidos pelo estresse oxidativo foi determinado o grau de peroxidação lipídica pelo método de TBARS, através da quantificação dos níveis de malondialdeído (Figura 23). A avaliação dos resultados de TBARS dos animais expostos ao $PM_{2.5}$ mostraram um aumento significativo nos níveis de MDA em todos os grupos testados (Figura 23-A), comparado com os controles, indicando lipoperoxidação (LPO). Os resultados também mostravam que os animais expostos aos extratos dos períodos úmido e seco de 2016 apresentavam maior dano lipídico, do que aqueles expostos ao extrato do período seco 2017. O aumento nos níveis de TBARS observados em todos os tratamentos, é um indicativo da existência de um desequilíbrio entre a produção de espécies ROS e os sistemas de defesa antioxidante (RIBEIRO *et al.*, 2016) nos animais expostos, resultando em danos da membrana celular.

De forma semelhante ao $PM_{2.5}$, todos os grupos de animais expostos a PM_{10} (Figura 23-B) mostraram aumentos significativos nos níveis de MDA, indicando que também sofreram LPO, apesar do aumento da enzima GST. Ao comparar os resultados entre os períodos sazonais se observa que os animais expostos ao período seco de 2017 apresentaram menor dano em comparação com os outros dois períodos sazonais, possivelmente devido à ação da GST que se mostra significativamente mais elevada neste grupo, podendo ter agido como enzima de

detoxificação. Por outro lado, o aumento significativo, mas com o mesmo nível de significância, observado nos períodos úmido e seco de 2016, podem indicar o comprometimento da função de outros antioxidantes da célula, assim como a depleção de GSH, que tem um papel central na defesa antioxidante, atuando como co-substrato em reações de redução de H_2O_2 e de hidroperóxidos lipídicos, catalisadas por Glutathione peroxidase (GPX) (URBAN *et al.*, 2017).

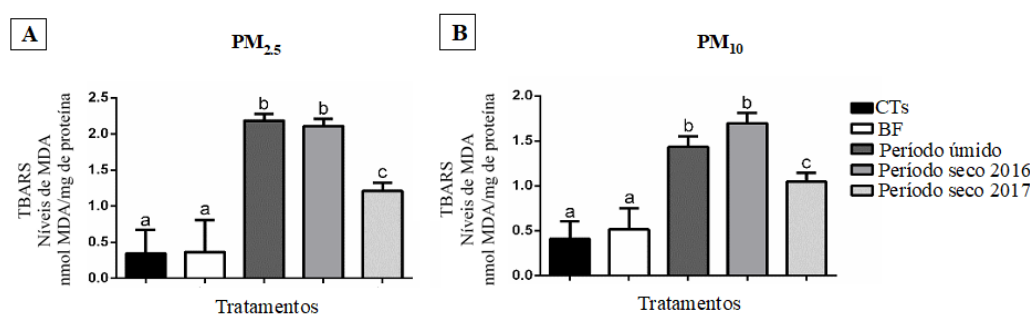


Figura 23. Níveis de malondialdeído (MDA) pelo método de TBARS (nmol de MDA mg^{-1} de proteína) nos *C. elegans* expostos aos extratos de $PM_{2.5}$ (A) e PM_{10} (B). O eixo “x” apresenta os tratamentos dos três grupos testados (Período úmido, seco de 2016 e seco de 2017) e os grupos controle (CT) e filtro branco (BF).

Conforme observado nos resultados obtidos nos testes bioquímicos, acredita-se que mesmo baixas concentrações de metais presentes nas amostras de material particulado, podem ter induzido alterações nos sistemas antioxidantes. Mas, para maiores concentrações estes podem ter causado uma diminuição dos sistemas antioxidantes de defesa. Este dado é apoiado por Tejada-Benitez *et al.*, (2016) que verificaram toxicidade dependente do teor de metais em *C. elegans* expostos à sedimentos de diferentes locais (TEJEDA-BENITEZ *et al.*, 2016). Os resultados também mostraram que o material particulado, seja o $PM_{2.5}$ ou PM_{10} , foram capazes de causar danos aos organismos expostos em todos os períodos de coleta. Este dano foi gerado mesmo naqueles grupos que tiveram a atividade da GST significativamente aumentada, para ambos tamanhos de MP. Finalmente, ao comparar o efeito do MP de diferente tamanho, vemos que o $PM_{2.5}$ pode conter compostos que em determinados níveis de concentração estimularam a capacidade antioxidante, enquanto o PM_{10} , devido às maiores concentrações pode ter causado a diminuição na produção de antioxidantes.

A avaliação ecotoxicológica do material particulado também foi feita através das respostas nos parâmetros de crescimento, fertilidade e reprodução dos animais, como resultado da exposição. Na Figura 24 são ilustrados os resultados dos parâmetros fisiológicos em *C. elegans* expostos ao PM_{2.5} e PM₁₀ de cada período estudado, de forma semelhante que para os resultados bioquímico CT e BF correspondem aos grupos controle e do filtro branco, respectivamente. Os gráficos representam a média e o erro padrão (n= 27, 20 animais por amostra), onde a diferença estatística ($p < 0,05$) é expressa pela diferença entre as letras, indicando o grau de significância.

A toxicidade decorrente da exposição ao MP em organismos vivos está fortemente relacionada ao conteúdo de metais presentes em sua composição, desta forma a ocorrência de distúrbios fisiológicos (e.g. crescimento e reprodução) em animais da espécie *C. elegans* são característicos de contaminação por metais (SUN *et al.*, 2016). Neste sentido, o parâmetro fisiológico de crescimento pode ser utilizado como uma medida da capacidade de um organismo em se desenvolver frente a uma situação de estresse como a exposição a contaminantes (GONZALEZ-MORAGAS; ROIG; LAROMAIN, 2015). No presente estudo observou-se uma queda no crescimento de animais expostos ao PM_{2.5} do período úmido e seco de 2017 e para o PM₁₀ para os períodos secos em 2016 e 2017 (Figura 24 A e D). Isso significa que animais expostos a estes grupos estão lidando com uma situação estressora que influencia na utilização da energia que normalmente é destinada para o crescimento, desviando assim o seu aporte energético para que esta suplemente as carências em outros processos metabólicos, como por exemplo, o sistema de defesa antioxidante e, por consequência, a modulação das respostas observadas, neste trabalho, na atividade enzimática (Figura 22). Em um estudo realizado por Yu *et al.* (2016), foi observado que metais como Cd, Cu, Pb e Zn foram capazes de reduzir o crescimento de *C. elegans* (YU; ZHANG; YIN, 2016). Em outro estudo, animais cronicamente expostos (96 h) ao PM_{2.5}, proveniente da combustão de carvão, foi observado o mesmo padrão no retardo do crescimento (SUN *et al.*, 2015), corroborando com os dados obtidos, à medida que metais como Fe, Cu e Pb se encontraram entre os elementos mais abundantes constituintes do MP (Tabela 13). Assim, o impacto no crescimento, que geralmente está associado com a

manutenção de outras funções vitais para a continuidade da espécie, provavelmente está relacionado aos outros parâmetros analisados neste trabalho.

A fertilidade é outro parâmetro que geralmente está relacionado à capacidade de desenvolvimento e sobrevivência dos animais. Contreras *et al.* (2014) observaram a relação entre o decréscimo na fertilidade e a manutenção da expectativa de vida média em *C. elegans* expostos a contaminantes metálicos (nanopartículas de prata). Embora a expectativa de vida (*lifespan*) não tenha sido avaliada no presente estudo, a relação deste biomarcador fisiológico com a fertilidade nos dá indícios de que a taxa de fertilidade dos animais avaliados pode sofrer prejuízo em detrimento de outras funções vitais do organismo. Além disso, parâmetros bioquímicos possivelmente podem estar modulando as respostas fisiológicas observadas neste estudo. Neste sentido, os animais expostos ao PM_{2.5} durante o período úmido e ao período seco de 2016 apresentaram uma queda significativa em relação aos controles (CT e BF) e ao grupo exposto na estação seca de 2017 (Figura 24 B). Uma provável explicação para este padrão pode estar relacionada às maiores concentrações de MP determinadas durante os períodos chuvoso e seco em 2016 comparado com o período seco de 2017 (Tabela 12). Em relação ao PM₁₀, a análise estatística não apresentou diferença significativa, caracterizando assim a não observância de efeito da exposição dos animais ao material particulado coletado em nenhum dos períodos em relação ao controle e ao filtro branco (Figura 24 E).

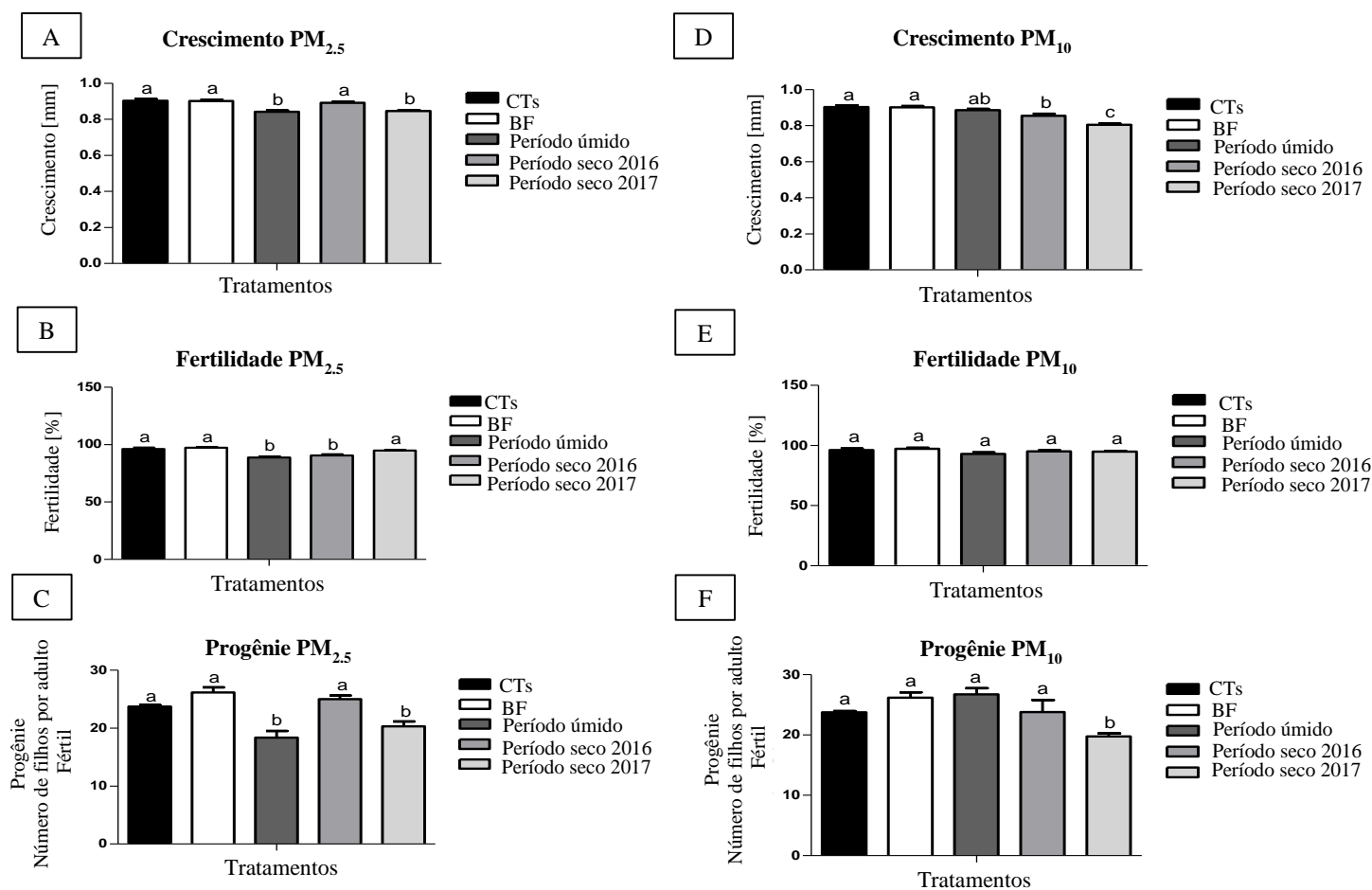


Figura 24. Efeitos da exposição ao PM₁₀ e PM_{2.5} sobre A-D) Crescimento; B-E) Fertilidade; C-F) Progênie no organismo modelo *C. elegans*.

A reprodução é um parâmetro comumente avaliado frente à contaminação por metais em *C. elegans* e está relacionada diretamente à manutenção da população destes nos diferentes ambientes (JIANG *et al.*, 2016). Para esta análise no presente estudo, o PM_{2.5} apresentou maior toxicidade, tendo sido observada uma redução significativa na progênie dos animais expostos ao material coletado nos períodos úmido e seco de 2017, enquanto no período seco de 2016 este efeito não foi observado (Figura 24 C). Para o PM₁₀, somente os indivíduos expostos ao material coletado no período seco de 2017 apresentaram redução na reprodução (Figura 24 F). Novamente as diferenças no padrão de toxicidade observados entre os diferentes materiais particulados (PM_{2.5} e PM₁₀), provavelmente estão relacionados ao conteúdo de metais nos filtros analisados (Tabela 13), sendo que os períodos que causaram efeito nesse parâmetro foram os que apresentaram maior número de elementos com altas concentrações. Em um estudo realizado por Yu *et al.* (2016), a reprodução de animais expostos a diferentes metais (Cd, Cu, Pb e Zn) ao longo de quatro gerações foi afetada, observando-se uma redução desde a primeira geração, sendo que entre os metais determinados, houve diferenças significativas na inibição da reprodução dos animais expostos (Pb > Cd > Cu > Zn (p < 0,05)), evidenciando assim, a relação de dependência entre o efeito observado e o tipo de contaminante analisados (YU; ZHANG; YIN, 2016). Em outro estudo realizado por Chung *et al.* (2019), foi observado o efeito tóxico na reprodução proveniente da contaminação por PM_{2.5} em *C. elegans* expostos em concentrações bem abaixo das recomendadas pela OMS (10 µg m⁻³) (CHUNG *et al.*, 2019), enfatizando assim que mesmo em concentrações consideradas seguras, o material particulado pode exercer toxicidade, principalmente quando exposto a organismos por longos períodos.

5.

Conclusões

Através da comparação das concentrações anuais determinadas entre os anos 2015 e 2018 foi possível observar um aumento nas concentrações de MP durante 2016, ano no qual foram realizados os Jogos Olímpicos Rio 2016, com exceção de Recreio dos Bandeirantes onde não foi observada uma variação na concentração durante os anos comparados. Porém, nenhum dos pontos de coleta apresentaram valores acima dos padrões estabelecidos na nova resolução do CONAMA (491/ 2018). No entanto, foram observadas ultrapassagens aos valores guia estabelecidos pela OMS em todos os pontos de coleta, exceto em 2018 na Gávea. Ao comparar as concentrações encontradas com trabalhos realizados anteriormente (2003-2005) observou-se um aumento na concentração do material particulado comparado com os anos nos quais não tinham sido iniciadas as obras para os jogos olímpicos, indicando a influência destas sobre os níveis do MP, contudo, concentrações menores foram encontrados neste trabalho comparado com o período onde estavam sendo realizadas as obras (2011 e 2013 - 2015), indicando que para o ano de 2016 o aporte das obras foi menor, mas ainda assim foi relevante, pois muitas das infraestruturas foram entregues praticamente às vésperas do evento, além disso a necessidade de atender a demanda adicional na mobilidade urbana durante o evento levou a um aumento na utilização do transporte público que pode ter favorecido o aumento nas emissões veiculares e consequentemente no material particulado.

As análises dos extratos aquosos das amostras de MP mostraram que em regiões urbanas o material particulado encontra-se constituído principalmente por íons Cl^- , NO_3^- , Na^+ , SO_4^{2-} e em menor proporção recebem um aporte dos cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e NH_4^+ e dos ácidos orgânicos, sendo o $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ aquele que contribuem maioritariamente na concentração do MP, especialmente na fração fina. Distribuição percentual semelhantes para os íons foram observadas ao comparar os períodos monitorados em cada ponto de coleta, com exceção de Cidade de Deus que mostrou uma variação significativa nas percentagens devido ao aumento na

concentração de NO_3^- durante o 2016. Por outro lado, a partir do balanço de carga foi possível estabelecer a acidez das partículas durante os diferentes períodos em cada ponto de coleta, encontrando-se que as amostras de $\text{PM}_{2.5}$ na estação Cidade de Deus, coletadas no 2016, e de PM_{10} na Gávea, coletadas nos dois períodos de estudo, apresentavam maior acidez comparadas com as outras amostras. Estimativas dos fatores de neutralização mostraram que espécies catiônicas como Mg^{2+} , NH_4^+ e Ca^{2+} , atuavam nos processos de neutralização, sendo o Mg^{2+} o cátion responsável por este processo nas partículas PM_{10} na Gávea enquanto para Cidade de Deus era a NH_4^+ . Finalmente, ao determinar a contribuição marinha sobre as espécies iônicas, considerando que o Rio de Janeiro é uma cidade costeira, foi encontrado que o Mg^{2+} detectado nas amostras na fração fina apresentava origem marinho, enquanto na fração grossa mostrou fontes de origem mistas, de forma semelhante que o Ca^{2+} , na fração fina, em todos os pontos de coleta. Fontes principalmente não marinhas foram associadas para o K^+ e o SO_4^{2-} em todos os pontos de coleta.

Através da análise dos extratos ácidos das amostras por ICP-MS foi possível determinar as concentrações dos elementos presentes no material particulado fino e grosso nos diferentes pontos de amostragem, encontrando-se que a estação da Gávea era aquela onde foram detectados um maior número de elementos, comparado com Cidade de Deus e Recreio dos Bandeirantes. Sendo que Mg, Fe e Cu foram os elementos detectados em altas concentrações nas duas frações de tamanho, encontrando-se os maiores níveis no PM_{10} . Ao comparar as concentrações obtidas para os elementos nas duas frações entre os dois períodos de monitoramento se observou que elementos como Mg, Sn, Mn, Fe, Cu e Pb foram os que apresentaram maior variação, onde o Cu foi o único elemento que apresentou diferenças estatísticas ao comparar os períodos de estudo em cada fração de tamanho. Por outro lado, para as estações de Cidade de Deus e Recreio dos Bandeirantes um grupo mais reduzido de elementos foi detectado na maioria das amostras (V, Ni, Cu, Cd, Sn e Pb), determinando-se uma maior variabilidade nas concentrações detectadas durante o ano de 2016, o que resultou em maiores concentrações, mas sem diferença estatística entre os períodos, com exceção do Cu e Sn determinado em Cidade de Deus. Fontes mistas, principalmente antrópicas

foram atribuídas a estes locais urbanos, onde as emissões veiculares e o tráfego veicular apresentam maior aporte para a concentração dos elementos.

Através da análise direta dos filtros por MEV-EDX em amostras nos locais urbanos, rural e industrial foi possível a detecção e caracterização de partículas individuais presentes no material particulado, sendo os locais urbanos aqueles que possuíam morfologias mais diversificadas em relação aos locais rural e industrial. As partículas detectadas foram classificadas de acordo com dois critérios: as semelhanças morfológicas e a composição elementar. Todos os locais de amostragem apresentaram partículas com morfologia irregular contendo enxofre, enquanto partículas com teor de cloreto foram detectadas apenas nos sítios urbano (Recreio dos Bandeirantes), rural (Seropédica) e industrial (Santa Cruz). Finalmente, partículas com teor de ferro foram observadas em todos os locais com exceção do local urbano Cidade de Deus e as partículas minerais foram apenas detectadas nos locais rural e industrial. Se ressalta a presença de três morfologias: i) Fuligem - nos locais urbanos (Copacabana, Gávea e Cidade de Deus); ii) esférica - nos locais urbano (Recreio dos Bandeirantes) e industrial (Santa Cruz) e iii) biológicas nos locais urbano (Gávea) e rural (Seropédica). Análise direta do filtro por esta técnica também permitiu detectar a presença de elementos que não foram determinados nos extratos ácidos dos filtros por ICP-MS, os quais podem estar na forma de silicatos e óxidos nas amostras.

Através da simulação das trajetórias das massas de ar nos diferentes pontos de amostragem, localizados na zona oeste e sul da cidade do Rio de Janeiro e na área metropolitana, foi possível determinar que as concentrações de material particulado na região são influenciadas, principalmente, por partículas transportadas através do oceano Atlântico e em menor extensão por partículas provenientes do sudeste e nordeste do Brasil. Por outro lado, mapas de índice de aerossol UV permitiram a detecção de aerossóis absorventes sobre as trajetórias das massas de ar nas diferentes alturas e sobre os pontos de coleta, com exceção do ponto de amostragem localizado na Gávea e Recreio dos Bandeirantes, devido à presença de nuvens.

Efeitos tóxicos foram observados em *C. elegans* como resultado da exposição a PM₁₀ e PM_{2.5}, os quais foram refletidos nos resultados das análises bioquímicas e fisiológicas. Os resultados bioquímicos sugeriram efeitos mediados por diferentes mecanismos, onde o PM_{2.5} induziu o aumento da capacidade antioxidante e a ativação do sistema de defesa antioxidante, mas não conseguiu evitar a lipoperoxidação. Enquanto o PM₁₀ reduziu a capacidade antioxidante e ativou a ação enzimática, mas mediada por oxirredução e lipoperoxidação. Aumentos significativos de GST foram observados em todos os grupos de animais expostos ao PM₁₀, enquanto para PM_{2.5} só se observou nos indivíduos expostos às amostras coletadas durante o período seco do 2016. Porém todos os indivíduos expostos nos diferentes grupos (períodos secos e úmido) apresentaram dano lipídico, observados no aumento dos níveis de MDA nas análises de TBARS. Por outro lado, os resultados dos testes fisiológicos mostraram alteração de parâmetros como o crescimento, a reprodução e a fertilidade como resposta à exposição ao material particulado. Indivíduos expostos ao PM_{2.5} do período úmido e seco 2017 e ao PM₁₀ dos períodos secos em 2016 e 2017 mostraram uma diminuição do tamanho em relação aos controles, enquanto na fertilidade só se observou uma diminuição nos indivíduos expostos ao PM_{2.5} nos períodos que apresentaram os maiores níveis de concentração de particulado (período seco de 2016 e período úmido). Finalmente, a reprodução, avaliada pela progênie, mostrou uma redução nos animais expostos ao PM_{2.5} nos períodos úmido e seco de 2017 e aqueles que foram expostos a PM₁₀ do período seco 2017.

6.

Referências bibliográficas

ABD MUTALIB, M. et al. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. In: **Membrane Characterization**. [s.l.] : Elsevier, 2017. p. 161–179.

ACHAD, Mariana et al. Assessment of fine and sub-micrometer aerosols at an urban environment of Argentina. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 92, p. 522–532, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.05.001>>

AHMED, Manan; GUO, Xinxin; ZHAO, Xing-Min. Spectroscopic and microscopic characterization of atmospheric particulate matter. **Instrumentation Science & Technology**, [s. l.], v. 45, n. 6, p. 659–682, 2017. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10739149.2017.1308377>>

ALVES, Darlan Daniel et al. Morfologia e composição do material particulado atmosférico da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos (RS) analisados por microscopia eletrônica de varredura. **Geochimica Brasiliensis**, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 45–57, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.21715/GB2358-2812.2015292045>>

AMADO, Lílían Lund et al. A method to measure total antioxidant capacity against peroxy radicals in aquatic organisms: Application to evaluate microcystins toxicity. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 407, n. 6, p. 2115–2123, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.11.038>>

ANAKE, Winifred U.; ANA, Godson R. E. E.; BENSON, Nsikak U. Study of Surface Morphology , Elemental Composition and Sources of Airborne Fine Particulate Matter in Agbara Industrial Estate , Nigeria. **Internacional Journal of Applied Environmental Sciences**, [s. l.], v. 11, n. 4, p. 881–890, 2016.

ANDRADE JÚNIOR, Dahir Ramos De et al. Os radicais livres de oxigênio e as doenças pulmonares. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, [s. l.], v. 31,

n. 1, p. 60–68, 2005. Disponível em:
<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-37132005000100011&lng=en&nrm=iso&tlng=pt>

ARAGON-PIÑA, Antonio. **¿Cómo son las partículas atmosféricas antropogénicas y cuál es su relación con los diversos tipos de fuentes contaminantes?** San Luis Potosí, México: Palibrio, 2011. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.1.2561.0409>>

ARAGÓN-PIÑA, Antonio et al. Influencia de emisiones industriales en el polvo atmosferico de la ciudad de San Luis de Potosí, México. **Revista Internacional de Contaminación ambiental**, [s. l.], v. 22, p. 5–19, 2006. Disponível em: <www.redalyc.org/articulo.oa?id=37022101%0ACómo>

ARNDT, J. et al. Scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDX) and aerosol time-of-flight mass spectrometry (ATOFMS) single particle analysis of metallurgy plant emissions. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 210, p. 9–17, 2016. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.11.019>>

BALLING, Hilde. Denmark. In: **Information Resources in Toxicology**. [s.l.] : Elsevier, 2009. p. 853–866.

BARBARO, Elena et al. Characterization of the water soluble fraction in ultrafine, fine, and coarse atmospheric aerosol. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 658, p. 1423–1439, 2019. Disponível em:
<<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.298>>

BEAUCHEMIN, D. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Methods. In: **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. 3. ed. [s.l.] : Elsevier, 2017. p. 236–245.

BRENNER, S. The genetics of *Caenorhabditis elegans*. **Genetics**, [s. l.], v. 77, n. 1, p. 71–94, 1974. Disponível em:
<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/4366476>>

BUCHARD, V. et al. Using the OMI aerosol index and absorption aerosol optical depth to evaluate the NASA MERRA Aerosol Reanalysis. **Atmospheric Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 15, n. 10, p. 5743–5760, 2015. Disponível em: <<https://www.atmos-chem-phys.net/15/5743/2015/>>

CALOW, P.; SIBLY, R. M. A Physiological Basis of Population Processes: Ecotoxicological Implications. **Functional Ecology**, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 283,

1990. Disponível em: <<https://www.jstor.org/stable/2389587?origin=crossref>>
- CALVO, A. I. et al. Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. **Atmospheric Research**, [s. l.], v. 120–121, p. 1–28, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2012.09.021>>
- CAMPOS-RAMOS, A. et al. Characterization of atmospheric aerosols by SEM in a rural area in the western part of México and its relation with different pollution sources. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 43, n. 39, p. 6159–6167, 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231009007687>>. Acesso em: 12 maio. 2014.
- CAROCHO, Márcio; FERREIRA, Isabel C. F. R. A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: Natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives. **Food and Chemical Toxicology**, [s. l.], v. 51, n. 1, p. 15–25, 2013.
- CESARI, D. et al. Source apportionment of PM_{2.5} in the harbour-industrial area of Brindisi (Italy): Identification and estimation of the contribution of in-port ship emissions. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 497–498, p. 392–400, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.007>>
- CHATE, D. M. et al. Scavenging of aerosols and their chemical species by rain. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 37, n. 18, p. 2477–2484, 2003.
- CHEN, Li et al. Size distribution and chemical composition of primary particles emitted during open biomass burning processes: Impacts on cloud condensation nuclei activation. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 674, p. 179–188, 2019.
- CHEN, Tao et al. Spatial and temporal variations of PM_{2.5} and its relation to meteorological factors in the urban area of Nanjing, China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [s. l.], v. 13, n. 9, 2016.
- CHUNG, Meng-Ching et al. Fine Particulate Matter-induced Toxic Effects in an Animal Model of Caenorhabditis elegans. **Aerosol and Air Quality Research**, [s. l.], v. 19, n. 5, p. 1068–1078, 2019. Disponível em:

<<http://www.aaqr.org/doi/10.4209/aaqr.2019.03.0127>>

CORRÊA, Albertina X. R. et al. Genotoxicity assessment of particulate matter emitted from heavy-duty diesel-powered vehicles using the in vivo Vicia faba L. micronucleus test. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 127, p. 199–204, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651316300264?via%3DiHub>>. Acesso em: 28 nov. 2018.

CORRÊA, Albertina X. R. et al. Ecotoxicity assessment of particulate matter emitted from heavy-duty diesel-powered vehicles: influence of leaching conditions. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 24, n. 10, p. 9399–9406, 2017.

CORSI, Ann K.; WIGHTMAN, Bruce; CHALFIE, Martin. A Transparent Window into Biology: A Primer on Caenorhabditis elegans. **Genetics**, [s. l.], v. 200, n. 2, p. 387–407, 2015. Disponível em: <<http://www.genetics.org/lookup/doi/10.1534/genetics.115.176099>>

COSKUNER, Gulnur; JASSIM, Majeed S.; MUNIR, Said. Characterizing temporal variability of PM 2.5 /PM 10 ratio and its relationship with meteorological parameters in Bahrain. **Environmental Forensics**, [s. l.], v. 19, n. 4, p. 315–326, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/15275922.2018.1519738>>

CUI, Hong-Xia et al. Ecophysiological Response of Plants to Combined Pollution from Heavy-duty Vehicles and Industrial Emissions in Higher Humidity. **Journal of Integrative Plant Biology**, [s. l.], v. 48, n. 12, p. 1391–1400, 2006. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1744-7909.2006.00421.x>>

DA SILVA MARTINS, Átila Clivea et al. Modulation of antioxidant and detoxification responses induced by lipoic acid in the Pacific white shrimp Litopenaeus vannamei (Boone, 1931) subjected to hypoxia and re-oxygenation. **Marine and Freshwater Behaviour and Physiology**, [s. l.], v. 47, n. 5, p. 335–348, 2014. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10236244.2014.940702>>

DI, Shanshan et al. Assessment of tissue-specific accumulation, elimination and toxic effects of dichlorodiphenyltrichloroethanes (DDTs) in carp through aquatic food web. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 1–15, 2017.

DOMINGOS, José S. S. et al. A comprehensive and suitable method for determining major ions from atmospheric particulate matter matrices. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1266, p. 17–23, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2012.08.074>>

DOS SANTOS, Luis H. M. et al. Analysis of atmospheric aerosol (PM_{2.5}) in Recife city, Brazil. **Journal of the Air and Waste Management Association**, [s. l.], v. 64, n. 5, p. 519–528, 2014.

ERCAL, Nuran; GURER-ORHAN, Hande; AYKIN-BURNS, Nukhet. Toxic Metals and Oxidative Stress Part I: Mechanisms Involved in Metal induced Oxidative Damage. **Current Topics in Medicinal Chemistry**, [s. l.], v. 1, n. 6, p. 529–539, 2001. Disponível em: <<http://www.eurekaselect.com/openurl/content.php?genre=article&issn=1568-0266&volume=1&issue=6&spage=529>>

FERREIRA, A. L. A.; MATSUBARA, L. S. Radicais livres: conceitos, doenças relacionadas, sistema de defesa e estresse oxidativo. **Revista da Associação Médica Brasileira**, [s. l.], v. 43, n. 1, p. 61–68, 1997. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-42301997000100014&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>

FERREIRA, Tatiane Moraes; FORTI, Maria Cristina; ALCAIDE, Roberta Lee Maciviero. Inhalable particulate matter characterization in a medium-sized urban region in Brazil (São José dos Campos Town) - Part I: Morphology. **Química Nova**, [s. l.], v. 36, n. 9, p. 1380–1387, 2013.

FRANÇA, Bruna Karoline et al. Peroxidação lipídica e obesidade: Métodos para aferição do estresse oxidativo em obesos. **GE Jornal Português de Gastrenterologia**, [s. l.], v. 20, n. 5, p. 199–206, 2013.

FREITAS, Adriana De M.; MARTINS, Leila D.; SOLCI, Maria Cristina. Size-segregated particulate matter and carboxylic acids over urban and rural sites in Londrina City, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 23, n. 5, p. 921–930, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532012000500018&lng=en&nrm=iso&tlng=en>

FRITZ, James S. Ion chromatography. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 59, n. 4, p. 335A–344A, 1987. Disponível em:

<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00131a002>>

GAO, Yang; JI, Hongbing. Microscopic morphology and seasonal variation of health effect arising from heavy metals in PM_{2.5} and PM₁₀: One-year measurement in a densely populated area of urban Beijing. **Atmospheric Research**, [s. l.], v. 212, n. 30, p. 213–226, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2018.04.027>>

GAVRIĆ, Jelena et al. Oxidative stress biomarkers, cholinesterase activity and biotransformation enzymes in the liver of dice snake (*Natrix tessellata* Laurenti) during pre-hibernation and post-hibernation: A possible correlation with heavy metals in the environment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 138, n. December 2016, p. 154–162, 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0147651316305449>>

GODOY, Maria Luíza et al. Fine and Coarse Aerosol at Rio de Janeiro prior to the Olympic Games: Chemical Composition and Source Apportionment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 00, n. 00, p. 1–10, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20170162>>

GODOY, Maria Luíza D. P. et al. Coarse and fine aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brazil. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 43, n. 14, p. 2366–2374, 2009.

GONG, Longwen et al. Role of atmospheric ammonia in particulate matter formation in Houston during summertime. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 77, p. 893–900, 2013. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231013003439>>

GONZALEZ-MORAGAS, L.; ROIG, A.; LAROMAINE, A. C. elegans as a tool for in vivo nanoparticle assessment. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 219, p. 10–26, 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868615000287>>. Acesso em: 31 jan. 2017.

GONZÁLEZ, Lucy T. et al. Chemical and morphological characterization of TSP and PM_{2.5} by SEM-EDS, XPS and XRD collected in the metropolitan area of Monterrey, Mexico. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 143, p. 249–260, 2016.

GONZÁLEZ, Lucy T. et al. Determination of trace metals in TSP and PM_{2.5} materials collected in the Metropolitan Area of Monterrey, Mexico: A

characterization study by XPS, ICP-AES and SEM-EDS. **Atmospheric Research**, [s. l.], v. 196, n. May, p. 8–22, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.05.009>>

GUO, Song et al. Elucidating severe urban haze formation in China. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [s. l.], v. 111, n. 49, p. 17373–17378, 2014. Disponível em: <<http://www.pnas.org/content/111/49/17373.abstract>>

HABIG, William H.; JAKOBY, William B. Glutathione S-Transferases (Rat and Human). **Methods in Enzymology**, [s. l.], v. 77, n. C, p. 218–231, 1981. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0076687981770290>>. Acesso em: 7 fev. 2019.

HAMMER, Melanie S. et al. Interpreting the ultraviolet aerosol index observed with the OMI satellite instrument to understand absorption by organic aerosols: Implications for atmospheric oxidation and direct radiative effects. **Atmospheric Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 16, n. 4, p. 2507–2523, 2016.

HARTONO, Danny et al. Impacts of particulate matter (PM_{2.5}) on the behavior of freshwater snail *Parafossarulus striatulus*. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 644, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-00449-5>>

HAYWOOD, Jim. Atmospheric Aerosols and Their Role in Climate Change. In: **Climate Change**. Second Edition. [s.l.] : Elsevier, 2016. p. 449–463.

HE, Qiusheng et al. Characterization and source analysis of water-soluble inorganic ionic species in PM_{2.5} in Taiyuan city, China. **Atmospheric Research**, [s. l.], v. 184, p. 48–55, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.10.008>>

HELM ROZAINI, Mohd Zul. The Chemistry of Dicarboxylic Acids in the Atmospheric Aerosols. In: **Atmospheric Aerosols - Regional Characteristics - Chemistry and Physics**. [s.l.] : InTech, 2012. p. 323–346.

HUANG, Xiao Feng et al. Water-soluble organic carbon and oxalate in aerosols at a coastal urban site in China: Size distribution characteristics, sources, and formation mechanisms. **Journal of Geophysical Research**:

Atmospheres, [s. l.], v. 111, n. 22, p. 1–11, 2006.

HULME, S. Elizabeth; WHITESIDES, George M. Chemistry and the worm: *Caenorhabditis elegans* as a platform for integrating chemical and biological research. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 50, n. 21, p. 4774–4807, 2011.

JIANG, Ying et al. Sublethal toxicity endpoints of heavy metals to the nematode *Caenorhabditis elegans*. **PLoS ONE**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 1–12, 2016.

JOSENDE, Marcelo Estrella et al. Multigenerational effects of ecotoxicological interaction between arsenic and silver nanoparticles. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 696, p. 133947, 2019. a. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969719339178>>

JOSENDE, Marcelo Estrella et al. Circular Estimate Method (CEM) - a Simple Method to Estimate *Caenorhabditis elegans* Culture Densities in Liquid Medium. **Biological Procedures Online**, [s. l.], v. 21, n. 1, p. 1, 2019. b. Disponível em:

<<https://biologicalproceduresonline.biomedcentral.com/articles/10.1186/s12575-018-0089-2>>

K. MANOJ; P.K. PADHY. Oxidative Stress and Heavy Metals: An Appraisal with Reference to Environmental Biology. **International Research Journal of Biological Sciences**, [s. l.], v. 2, n. 10, p. 91–101, 2013.

KASTURY, Farzana; SMITH, Euan; JUHASZ, Albert L. A critical review of approaches and limitations of inhalation bioavailability and bioaccessibility of metal(loid)s from ambient particulate matter or dust. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 574, p. 1054–1074, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.056>>

KGABI, Nhenesi A. An assessment of common atmospheric particulate matter sampling and toxic metal analysis methods. **African Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 4, n. 11, p. 718–728, 2010. Disponível em: <<http://www.academicjournals.org/AJEST>>

KHARE, Puja; BARUAH, B. P.; RAO, P. G. Water-soluble organic compounds (WSOCs) in PM_{2.5} and PM₁₀ at a subtropical site of India. **Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology**, [s. l.], v. 63, n. 5,

p. 990–1000, 2011.

KHODEIR, Mamdouh et al. Source Apportionment and Elemental Composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Jeddah City, Saudi Arabia.

Atmospheric pollution research, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 331–340, 2012.

Disponível

em:

<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24634602>%0A<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=PMC3951168>>

KIM, Ki Hyun et al. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. **Environment International**, [s. l.],

v. 60, p. 71–80, 2013. Disponível

em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019>>

KIM, Kyung Eun; CHO, Daeho; PARK, Hyun Jeong. Air pollution and skin diseases: Adverse effects of airborne particulate matter on various skin diseases. **Life Sciences**, [s. l.], v. 152, p. 126–134, 2016. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.lfs.2016.03.039>>

KIM, Suhyang et al. Effect of precipitation on air pollutant concentration in Seoul, Korea. **Asian Journal of Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 8, n. 4, p. 202–211, 2014.

KODZIUS, Rimantas et al. The pollutant particle size and chemistry matters.

Preprints, [s. l.], n. May, 2018. Disponível

em:

<<https://www.preprints.org/manuscript/201805.0004/v1>>

KOVÁTS, Nora et al. Ecotoxicity and genotoxicity assessment of exhaust particulates from diesel-powered buses. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s. l.], v. 185, n. 10, p. 8707–8713, 2013.

KUMAR, Prashant et al. A review of the characteristics of nanoparticles in the urban atmosphere and the prospects for developing regulatory controls.

Atmospheric Environment, [s. l.], v. 44, n. 39, p. 5035–5052, 2010.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.08.016>>

KUMAR, Rakesh; ELIZABETH, Abba; GAWANE, A. G. Air Quality Profile of Inorganic Ionic Composition of Fine Aerosols at Two Sites in Mumbai City.

Aerosol Science and Technology, [s. l.], v. 40, n. 7, p. 477–489, 2006.

Disponível

em:

<<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02786820600672726>>

KUNIYAL, Jagdish Chandra et al. Water Soluble Ionic Components in

Particulate Matter (PM₁₀) during High Pollution Episode Days at Mohal and Kothi in the North-Western Himalaya, India. **Aerosol and Air Quality Research**, [s. l.], v. 15, n. 2, p. 529–543, 2015. Disponível em: <<http://www.aaqr.org/doi/10.4209/aaqr.2013.09.0297>>

LEUNG, Maxwell C. K. et al. Caenorhabditis elegans: An emerging model in biomedical and environmental toxicology. **Toxicological Sciences**, [s. l.], v. 106, n. 1, p. 5–28, 2008.

LI, Huiming; QIAN, Xin; WANG, Qin'Geng. Heavy metals in atmospheric particulate matter: A comprehensive understanding is needed for monitoring and risk mitigation. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 47, n. 23, p. 13210–13211, 2013.

LI, Xingru et al. Chemical composition and size distribution of airborne particulate matters in Beijing during the 2008 Olympics. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 50, p. 278–286, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.12.021>>

LI, Xuxu et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric PM_{2.5} around 2013 Asian Youth Games period in Nanjing. **Atmospheric Research**, [s. l.], v. 174–175, p. 85–96, 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169809516300011>>

LI, Yang et al. Variations in pm₁₀, pm_{2.5} and pm_{1.0} in an urban area of the sichuan basin and their relation to meteorological factors. **Atmosphere**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 150–163, 2015.

MARGIOTTA, S. et al. PM₁ geochemical and mineralogical characterization using SEM-EDX to identify particle origin – Agri Valley pilot area (Basilicata, southern Italy). **Natural Hazards and Earth System Sciences**, [s. l.], v. 15, n. 7, p. 1551–1561, 2015. Disponível em: <<https://www.nat-hazards-earth-syst-sci.net/15/1551/2015/>>

MARTELLI, Felipe; NUNES, Francis Morais Franco. Radicais livres: em busca do equilíbrio. **Ciência e Cultura**, [s. l.], v. 66, n. 3, p. 54–57, 2014.

MASIH, Jamson et al. Seasonal Variation and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Indoor and Outdoor Air in a Semi Arid Tract of Northern India. **Aerosol and Air Quality Research**, [s. l.], v. 12, n. 4, p. 515–525, 2012. Disponível em: <<http://www.aaqr.org/doi/10.4209/aaqr.2011.11.0192>>

MATEUS, Vinícius L. et al. Laboratory-Based Bioaccumulation Essay for Elements Associated to Particulate Matter in White Shrimps After In Vivo Exposure. **Journal of Toxicological Analysis**, [s. l.], v. 1, n. 1:2, p. 1–6, 2018.

MATEUS, Vinícius Lionel et al. Study of the chemical composition of particulate matter from the Rio de Janeiro metropolitan region, Brazil, by inductively coupled plasma-mass spectrometry and optical emission spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, [s. l.], v. 86, p. 131–136, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2013.03.003>>

MATEUS, Vinícius Lionel; GIODA, Adriana. A candidate framework for PM2.5 source identification in highly industrialized urban-coastal areas. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 164, p. 147–164, 2017.

MAUDLIN, L. C. et al. Impact of wildfires on size-resolved aerosol composition at a coastal California site. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 119, p. 59–68, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.039>>

MCDONALD, Rafael; BISWAS, Pratim. A methodology to establish the morphology of ambient aerosols. **Journal of the Air & Waste Management Association (1995)**, [s. l.], v. 54, n. 9, p. 1069–1078, 2004. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15468660>>

MENG, C. C. et al. Characteristics of concentrations and water-soluble inorganic ions in PM2.5 in Handan City, Hebei province, China. **Atmospheric Research**, [s. l.], v. 171, p. 133–146, 2016.

MIGLIAVACCA, Daniela Montanari et al. Characterization of wet precipitation by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 171, n. 1–3, p. 230–240, 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389409009005>>. Acesso em: 21 ago. 2012.

MOGO, S.; CACHORRO, V. E.; DE FRUTOS, A. M. Morphological, chemical and optical absorbing characterization of aerosols in the urban atmosphere of Valladolid. **Atmospheric Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 5, n. 10, p. 2739–2748, 2005. Disponível em: <<http://www.atmos-chem->

phys.net/5/2739/2005/>

MUNIR, Said et al. Analysing PM_{2.5} and its association with PM₁₀ and meteorology in the arid climate of Makkah, Saudi Arabia. **Aerosol and Air Quality Research**, [s. l.], v. 17, n. 2, p. 453–464, 2017.

MURARI, V. et al. Particulate morphology and elemental characteristics: variability at middle Indo-Gangetic Plain. **Journal of Atmospheric Chemistry**, [s. l.], p. 165–179, 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10874-015-9321-5>>

NADZIR, Mohd Shahrul Mohd et al. Chemical Characterisation of Water-soluble Ions in Atmospheric Particulate Matter on the East Coast of Peninsular Malaysia. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, [s. l.], p. 1–33, 2018.

OAKES, Ken D.; VAN DER KRAAK, Glen J. Utility of the TBARS assay in detecting oxidative stress in white sucker (*Catostomus commersoni*) populations exposed to pulp mill effluent. **Aquatic Toxicology**, [s. l.], v. 63, n. 4, p. 447–463, 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166445X02002047?via%3Dihub>>. Acesso em: 5 jun. 2019.

OWOADE, Kayode O. et al. Source apportionment analyses for fine (PM_{2.5}) and coarse (PM_{2.5-10}) mode particulate matter (PM) measured in an urban area in southwestern Nigeria. **Atmospheric Pollution Research**, [s. l.], v. 7, n. 5, p. 843–857, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apr.2016.04.006>>

PALUS, J. et al. Genotoxic effects of occupational exposure to lead and cadmium. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, [s. l.], v. 540, n. 1, p. 19–28, 2003. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780124158078000080>>. Acesso em: 25 jan. 2017.

PANDEY, Amita; PANDEY, Girdhar K. **The UNC-53-mediated Interactome**. Cham: Springer International Publishing, 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-07827-4>>

PAULL, B.; NESTERENKO, P. N. Ion Chromatography. In: **Liquid Chromatography**. [s.l.] : Elsevier, 2013. p. 157–191.

PEKEY, B. et al. Indoor/outdoor concentrations and elemental composition

of PM10/PM2.5 in urban/industrial areas of Kocaeli City, Turkey. **Indoor Air**, [s. l.], v. 20, n. 2, p. 112–125, 2010.

PEREIRA NETTO, Annibal D. et al. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): Uma revisão metodológica. **Química Nova**, [s. l.], v. 23, n. 6, p. 765–773, 2000.

PERRONE, Maria Rita et al. Particulate matter characterization at a coastal site in south-eastern Italy. **J. Environ. Monit.**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 183–190, 2006. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=B513306H>>

PIPAL, Atar Singh et al. Study of surface morphology, elemental composition and origin of atmospheric aerosols (PM2.5 and PM10) over Agra, India. **Aerosol and Air Quality Research**, [s. l.], v. 14, n. 6, p. 1685–1700, 2014.

POST, Jeffrey E.; BUSECK, Peter R. Characterization of individual particles in the Phoenix urban aerosol, using electron beam instruments. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 18, n. 1, p. 35–42, 1984. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/es00119a009>>

RADULESCU, Cristiana et al. Characterization of urban atmospheric PM2.5 by ATR-FTIR, ICP-MS and SEM-EDS techniques. **Revista de Chimie**, [s. l.], v. 68, n. 4, 2017.

RIBEIRO, Joaquim de Paula et al. Toxicological effects of particulate matter (PM2.5) on rats: Bioaccumulation, antioxidant alterations, lipid damage, and ABC transporter activity. **Chemosphere**, [s. l.], v. 163, p. 569–577, 2016.

RINALDI, Matteo et al. Evidence of a natural marine source of oxalic acid and a possible link to glyoxal. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, [s. l.], v. 116, n. 16, p. 1–12, 2011.

ROLPH, Glenn; STEIN, Ariel; STUNDER, Barbara. Real-time Environmental Applications and Display sYstem: READY. **Environmental Modelling & Software**, [s. l.], v. 95, p. 210–228, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2017.06.025>>. Acesso em: 9 maio. 2018.

SAMARA, Constantini et al. Spatial and seasonal variations of the chemical, mineralogical and morphological features of quasi-ultrafine particles (PM0.49) at urban sites. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 553, p. 392–403, 2016. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.080>>

SARIN, Manmohan et al. Anthropogenic sulphate aerosols and large Cl-deficit in marine atmospheric boundary layer of tropical Bay of Bengal.

Journal of Atmospheric Chemistry, [s. l.], v. 66, n. 1–2, p. 1–10, 2010.

Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10874-011-9188-z>>

SATSANGI, Aparna et al. Water soluble ionic species in atmospheric aerosols: Concentrations and sources at agra in the indo-gangetic plain (IGP). **Aerosol and Air Quality Research**, [s. l.], v. 13, n. 6, p. 1877–1889, 2013.

SATSANGI, P. G.; YADAV, S. Characterization of PM_{2.5} by X-ray diffraction and scanning electron microscopy-energy dispersive spectrometer: Its relation with different pollution sources. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 217–232, 2014.

SEINFELD, J. H. Tropospheric Chemistry and Composition: Aerosols/Particles. In: **Encyclopedia of Atmospheric Sciences: Second Edition**. [s.l.] : Academic Press, 2014. p. 182–187.

SEINFELD, John H.; PANDIS, Spyros N. **Atmospheric chemistry and physics: From Air Pollution to Climate Change**. Second Edition. New Jersey.

SHI, Zongbo et al. Characterization of airborne individual particles collected in an urban area, a satellite city and a clean air area in Beijing, 2001. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 37, n. 29, p. 4097–4108, 2003.

SINGH, Nandita et al. Fine particulates over South Asia: Review and meta-analysis of PM_{2.5} source apportionment through receptor model. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 223, p. 121–136, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.071>>

SIOUTAS, Constantinos; DELFINO, Ralph J.; SINGH, Manisha. Exposure assessment for atmospheric Ultrafine Particles (UFPs) and implications in epidemiologic research. **Environmental Health Perspectives**, [s. l.], v. 113, n. 8, p. 947–955, 2005.

SLEZAKOVA, Klara; MORAIS, Simone; PEREIRA, Maria do Carmo. Atmospheric Nanoparticles and Their Impacts on Public Health. In: **Current Topics in Public Health**. [s.l.] : InTech, 2013.

SMITH, Allan H. et al. Increased lung cancer risks are similar whether arsenic is ingested or inhaled. **Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology**, [s. l.], v. 19, n. 4, p. 343–348, 2009.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/jes.2008.73>>

SOLURI, Daniela. **ESTUDO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO NO AR NA CIDADE DO RIO DE JANEIRO**. 2005. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, [s. l.], 2005.

SOLURI, Daniela S. et al. Multi-site PM_{2.5} and PM_{2.5-10} Aerosol Source Apportionment in Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, [s. l.], v. 18, n. 4, p. 838–845, 2007.

SONG, Yu et al. Source apportionment of PM_{2.5} in Beijing by positive matrix factorization. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 40, n. 8, p. 1526–1537, 2006.

STEIN, A. F. et al. NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System. **Bulletin of the American Meteorological Society**, [s. l.], v. 96, n. 12, p. 2059–2077, 2015. Disponível em: <<https://journals.ametsoc.org/doi/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>>. Acesso em: 9 maio. 2018.

STIERNAGLE, Theresa. Maintenance of *C. elegans*. **WormBook**, [s. l.], v. 2, n. 1999, p. 223–226, 2006. Disponível em: <http://www.wormbook.org/chapters/www_strainmaintain/strainmaintain.html>

STRAIF, Kurt et al. A review of human carcinogens—Part C: metals, arsenic, dusts, and fibres. **The Lancet Oncology**, [s. l.], v. 10, n. 5, p. 453–454, 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1470204509701342>>

SUN, Lingmei et al. Adverse effects of coal combustion related fine particulate matter (PM_{2.5}) on nematode *Caenorhabditis elegans*. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 512–513, p. 251–260, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.058>>

SUN, Lingmei et al. Contribution of heavy metals to toxicity of coal combustion related fine particulate matter (PM_{2.5}) in *Caenorhabditis elegans* with wild-type or susceptible genetic background. **Chemosphere**,

[s. l.], v. 144, p. 2392–2400, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.028>>

SUVARAPU, Lakshmi Narayana; BAEK, Sung-Ok. Determination of heavy metals in the ambient atmosphere. **Toxicology and Industrial Health**, [s. l.], v. 33, n. 1, p. 79–96, 2017. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0748233716654827>>

TAIWO, Adewale M. et al. Mass and number size distributions of particulate matter components: Comparison of an industrial site and an urban background site. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 475, p. 29–38, 2014.

TAN, Y. et al. Mechanisms leading to oligomers and SOA through aqueous photooxidation: insights from OH radical oxidation of acetic acid and methylglyoxal. **Atmospheric Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 12, n. 2, p. 801–813, 2012. Disponível em: <<https://www.atmos-chem-phys.net/12/801/2012/>>

TAO, Ye et al. Size distribution of water-soluble inorganic ions in urban aerosols in Shanghai. **Atmospheric Pollution Research**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 639–647, 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1309104215302725>>

TEJEDA-BENITEZ, Lesly et al. Pollution by metals and toxicity assessment using *Caenorhabditis elegans* in sediments from the Magdalena River, Colombia. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 212, p. 238–250, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.057>>

THOMAS, Robert. **Practical Guide to ICP-MS**. Marcel Dek ed. New York: Marcel Dekker, INC., 2004.

TRIPATHEE, Lekhendra et al. Water-soluble ionic composition of aerosols at urban location in the foothills of Himalaya, Pokhara Valley, Nepal. **Atmosphere**, [s. l.], v. 7, n. 8, 2016.

TUMOLVA, Laarnie et al. Morphological and elemental classification of freshly emitted soot particles and atmospheric ultrafine particles using the TEM/EDS. **Aerosol Science and Technology**, [s. l.], v. 44, n. 3, p. 202–215, 2010.

URBAN, Nadine et al. Non-linear impact of glutathione depletion on *C. elegans* life span and stress resistance. **Redox Biology**, [s. l.], v. 11, n.

November 2016, p. 502–515, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.redox.2016.12.003>>

VENTURA, Luciana M. B. et al. Monitoring of air quality before the olympic games Rio 2016. **Anais da Academia Brasileira de Ciencias**, [s. l.], v. 91, n. 1, 2019.

VENTURA, Luciana Maria Baptista et al. Chemical composition of fine particles (PM_{2.5}): water-soluble organic fraction and trace metals. **Air Quality, Atmosphere and Health**, [s. l.], v. 10, n. 7, p. 845–852, 2017.

VIANNA, Nelzair A. et al. Assessment of heavy metals in the particulate matter of two Brazilian metropolitan areas by using *Tillandsia usneoides* as atmospheric biomonitor. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 18, n. 3, p. 416–427, 2011.

WANG, Lu et al. The impact of relative humidity on the size distribution and chemical processes of major water-soluble inorganic ions in the megacity of Chongqing, China. **Atmospheric Research**, [s. l.], v. 192, p. 19–29, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169809516306044>>.

Acesso em: 21 maio. 2017.

WANG, Mudi et al. Transgenerational effects of diesel particulate matter on *Caenorhabditis elegans* through maternal and multigenerational exposure. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 170, n. December 2018, p. 635–643, 2019.

WANG, Qingyue et al. Size distribution and sources of 37 toxic species of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons during summer and winter in Baoshan suburban area of Shanghai, China. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 566–567, p. 1519–1534, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.039>>

WEICHENTHAL, Scott A.; GODRI POLLITT, Krystal; VILLENEUVE, Paul J. PM_{2.5}, oxidant defence and cardiorespiratory health: a review. **Environmental Health**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 40, 2013. Disponível em: <<http://ehjournal.biomedcentral.com/articles/10.1186/1476-069X-12-40>>

WILLIS, R. D.; BLANCHARD, F. T.; CONNER, T. L. **Guidelines for the Application of SEM / EDX Analytical Techniques to Particulate Matter Samples**. [s.l.] : SCHOLAR'S CHOICE, 2015. Disponível em:

<<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockkey=P1005140.txt>>

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Air quality guidelines for EuropeWHO Regional Publications**. Copenhagen.

WU, Di et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric PM_{2.5} and PM₁₀ at a coal-based industrial city: Implication for PAH control at industrial agglomeration regions, China. **Atmospheric Research**, [s. l.], v. 149, p. 217–229, 2014.

WU, Xin et al. Characteristics of water-soluble inorganic components and acidity of PM_{2.5} in a coastal city of China. **Aerosol and Air Quality Research**, [s. l.], v. 17, n. 9, p. 2152–2164, 2017.

XIE, R. K. et al. Characterization of individual airborne particles in Taiyuan City, China. **Air Quality, Atmosphere and Health**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 123–131, 2009.

YAN, Lu et al. Microscopic morphology and elemental composition of atmospheric particles from seven micro-environments in Xi'an. **Indoor and Built Environment**, [s. l.], v. 0, n. 0, p. 1420326X1983662, 2019. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/1420326X19836621>>

YANG, Qianqian et al. The relationships between PM_{2.5} and meteorological factors in China: Seasonal and regional variations. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [s. l.], v. 14, n. 12, 2017.

YANG, Yang et al. Particulate matter components and health: a literature review on exposure assessment. **Journal of Public Health and Emergency**, [s. l.], v. 2, p. 14–14, 2018.

YAO, Xiaohong et al. The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 36, n. 26, p. 4223–4234, 2002.

YAO, Xiaohong; FANG, Ming; CHAN, Chak K. The size dependence of chloride depletion in fine and coarse sea-salt particles. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 37, n. 6, p. 743–751, 2003.

YU, Zhen Yang; ZHANG, Jing; YIN, Da Qiang. Multigenerational effects of heavy metals on feeding, growth, initial reproduction and antioxidants in *Caenorhabditis elegans*. **PLoS ONE**, [s. l.], v. 11, n. 4, p. 1–13, 2016.

ZHANG, L. et al. Characterization of the size-segregated water-soluble inorganic ions at eight Canadian rural sites. **Atmospheric Chemistry and**

Physics, [s. l.], v. 8, n. 23, p. 7133–7151, 2008.

ZHANG, T. et al. Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in Xi'an, China: Seasonal variations and sources. **Atmospheric Research**, [s. l.], v. 102, n. 1–2, p. 110–119, 2011.

ZHANG, Yingying et al. Heavy metals bound to fine particulate matter from northern China induce season-dependent health risks: A study based on myocardial toxicity. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 216, p. 380–390, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.072>>

ZHAO, Yunli et al. Transgenerational effects of traffic-related fine particulate matter (PM_{2.5}) on nematode *Caenorhabditis elegans*. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 274, p. 106–114, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.064>>

ZHAO, Yunliang; GAO, Yuan. Acidic species and chloride depletion in coarse aerosol particles in the US east coast. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 407, n. 1, p. 541–547, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.002>>

7.

Artigo publicado



Exploratory and comparative analysis of the morphology and chemical composition of PM_{2.5} from regions with different socioeconomic characteristics

Maria Fernanda C. Quijano^a, Vinícius L. Mateus^b, Tatiana D. Saint-Pierre^a, I.S. Bott^c,
Adriana Goda^{a,*}

^a Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro (PUC-Rio), Department of Chemistry, Rio de Janeiro, Brazil

^b Center for Weather Forecast and Climate Studies, National Institute for Space Research, Cachoeira Paulista, São Paulo, Brazil

^c Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro (PUC-Rio), Department of Chemical and Materials Engineering, Rio de Janeiro, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
SEM-EDS
CI
ICP-MS
PM_{2.5}
HYSPLIT
Ultraviolet aerosol Index

ABSTRACT

Chemical and physical properties of fine particulate matter (PM_{2.5}) are related to emission sources. In order to determine chemical and physical differences, PM_{2.5} samples were collected at urban, rural and industrial areas of the metropolitan region of Rio de Janeiro (MRJ), Brazil. The chemical characterization of the samples was performed using ion chromatography (IC) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), while the physical characterization was done by scanning electron microscopy–energy dispersive spectrometry (SEM-EDS). Through the use of the Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectories (HYSPLIT) model, it was observed that all the studied sites presented the influence of ocean air masses. The industrial and rural sites showed to influence of continental air masses too, that carried aerosols with greater UV absorption compared to those observed in trajectories originating in the Atlantic Ocean. Among analyzed species, NO₃⁻ and SO₄²⁻ ions and V, Pb and Sn elements were predominant in the urban site whereas in the rural and industrial sites Na⁺, SO₄²⁻ were the major ions and Na, Zn and Ba were the elements with the higher concentrations. Through SEM-EDS analysis, the particles were classified into two categories, the first in terms of the morphological similarities and the second in function of the elemental composition. As observed in ICP-MS analysis, the elements K, Al, Ca, Fe, Cu, Zn, Ba and Mg were detected also in the individual particles analysis by SEM-EDS. These results showed that C, O and Si were predominant elements at all sites. The morphological and chemical analyses indicate that the influence of vehicular emissions as a common source at all sites. The analyses also showed that the urban sites present particles with more diverse morphologies compared to rural and industrial sites.

1. Introduction

Air quality has drawn more attention from governments in recent years, as a result of the emissions from the transport sector, which is a

a complex mixture composed of organic and inorganic compounds. In addition to that, PM presents variable sizes and shapes that are dependent on the emitting sources [4].

Different techniques have been used for the chemical characteriza-

8.

Participação em congressos

1. **Determination of the chemical composition and its distribution according to the particles sizes.** Cáceres Quijano, M.F.; Porto Sousa Justo E.; Beringui de Oliveira da Silva, K.; Dionisio Calderón, E. R.; Gioda, A. *42ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Joinville, SC, Brasil, 2019*. Modalidade: Pôster/painel.
2. **Estudo da morfologia, composição elementar e iônica de partículas finas (MP_{2.5}) presentes no ar.** Maria F.C. Quijano, Adriana Gioda. *II Jornada da Pós-Graduação e Pesquisa- Departamento de Química- Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2018*. Modalidade: Apresentação oral.
3. **Caracterização química e morfológica de material particulado (MP_{2.5}) coletado no Rio de Janeiro.** María Fernanda Cáceres Quijano, Tatiana Dillenburg Saint'pierre, Ivani de Souza Boot, Adriana Gioda. *19º Encontro Nacional de Química Analítica e 7º Congresso Iberoamericano de Química Analítica, Caldas Novas, GO, 2018*. Modalidade: Pôster/painel.
4. **Biomonitoramento atmosférico de metais utilizando *Tilandsia Stricta*.** Karmel Beringui de Oliveira da Silva, João Pedro Resende Ribeiro, Elizanne Porto de Souza, María Fernanda Cáceres Quijano, Luiz Francisco Guimarães Maia, Adriana Gioda. *19º Encontro Nacional de Química Analítica e 7º Congresso Iberoamericano de Química Analítica, Caldas Novas, GO, 2018*. Modalidade: Pôster/painel.
5. **Comparação da composição iônica do material particulado (MP₁₀ e MP_{2.5}) coletado em diferentes áreas urbanas na cidade do Rio de Janeiro.** Elizanne Porto de Souza, María Fernanda Cáceres Quijano, Karmel Beringui de Oliveira da Silva, Enrique Roy Dionisio Calderon, Adriana Gioda. *19º Encontro*

Nacional de Química Analítica e 7º Congresso Iberoamericano de Química Analítica, Caldas Novas, GO, 2018. Modalidade: Pôster/painel.

6. **Influence of the Olympic Games on the levels and chemical composition of the particulate matter in Rio de Janeiro.** Elizanne Porto de Souza, María Fernanda Cáceres Quijano, Fernanda Melo, Adriana Gioda. *46th World Chemistry Congress, 40ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química and IUPAC 49th General Assembly, São Paulo, SP, 2017. Modalidade: Pôster/painel.*
7. **Study of the water-soluble fraction present in particulate matter (PM_{2.5}) collected at sampling sites near to the Rio 2016 Olympic Games Arenas.** Maria F.C. Quijano, Gabriel S.L. Maia, Fernanda M. Melo, Adriana Gioda. *VI International Workshop on Pollutants in the Environment, Rio de Janeiro, RJ, 2017. Modalidade: Pôster/painel.*

9.

Anexos

9.1.

Anexo I: Resultados dos extratos aquosos nas amostras de PM_{2.5} e PM₁₀ por pontos de amostragem

Tabela 14. Concentrações diárias de PM_{2.5}($\mu\text{g m}^{-3}$) e dos íons nos extratos aquosos das partículas coletadas na Gávea.

Data	PM _{2.5}	F ⁻	CH ₃ COO ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	CH ₂ (COO) ₂ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
03/03/2016	15	<LD	<LD	<LD	n.d.	0,002	0,19	2,06	<LD	0,29	0,008	<LD	0,02	0,13	0,03	0,15
15/03/2016	19	<LD	<LD	<LD	<LD	0,002	0,55	1,72	<LD	0,14	<LD	<LD	<LD	0,06	0,03	0,18
07/04/2016	21	<LD	<LD	<LD	n.d.	0,004	0,98	3,78	0,02	0,42	0,012	1,55	0,03	0,25	0,05	0,18
05/05/2016	21	0,03	<LD	<LD	<LD	0,005	0,54	1,72	0,02	0,16	<LD	<LD	n.d.	0,08	0,03	0,04
14/06/2016	17	<LD	<LD	<LD	n.d.	0,005	1,12	1,36	<LD	0,21	0,005	<LD	n.d.	0,10	0,04	0,07
05/07/2016	19	<LD	<LD	<LD	<LD	0,005	0,72	2,50	<LD	0,19	0,007	<LD	0,01	0,21	0,03	0,11
14/07/2016	19	<LD	0,13	0,74	<LD	0,011	1,47	3,09	0,21	0,66	<LD	1,78	0,12	0,38	0,13	0,14
21/07/2016	4	<LD	0,05	<LD	n.d.	0,010	0,26	1,52	0,09	0,21	<LD	<LD	0,09	0,08	0,03	0,05
24/07/2016	7	<LD	0,05	<LD	<LD	0,010	0,72	2,59	n.d.	0,23	<LD	0,82	0,07	0,15	0,13	0,08
02/08/2016	16	<LD	<LD	<LD	n.d.	0,006	0,28	2,17	0,01	0,23	<LD	<LD	0,06	0,18	0,09	0,06
08/08/2016	6	<LD	<LD	<LD	<LD	0,005	0,52	1,45	<LD	0,09	<LD	<LD	0,09	0,16	0,05	0,05
10/08/2016	5	<LD	<LD	<LD	n.d.	0,005	0,32	2,72	<LD	0,07	<LD	<LD	0,33	0,15	0,05	0,05
16/08/2016	21	<LD	0,03	<LD	0,003	0,004	0,96	2,15	0,02	0,21	<LD	<LD	0,48	0,40	0,02	0,06
25/08/2016	15	<LD	<LD	<LD	0,005	0,004	0,74	1,28	<LD	0,12	<LD	<LD	0,03	0,19	0,04	0,07
30/08/2016	20	<LD	0,05	<LD	<LD	0,007	1,54	4,65	0,04	0,50	0,013	1,43	0,99	0,61	0,05	0,14
08/09/2016	13	<LD	<LD	<LD	n.d.	0,004	0,33	1,15	<LD	0,08	<LD	<LD	0,01	<LD	0,02	0,05

12/09/2016	12	<LD	<LD	<LD	0,005	0,004	0,75	2,40	0,02	0,16	0,010	1,11	0,21	0,36	0,04	0,11
21/09/2016	7	0,04	<LD	<LD	n.d	<LD	0,19	0,53	<LD	<LD	<LD	<LD	n.d	<LD	0,02	0,04
27/09/2016	13	0,04	<LD	<LD	n.d	<LD	0,15	0,70	n.d	<LD	<LD	<LD	n.d	<LD	0,01	0,04
05/10/2016	8	0,05	<LD	<LD	0,037	<LD	0,15	0,45	n.d	<LD	<LD	<LD	n.d	<LD	<LD	<LD
03/11/2016	7	<LD	<LD	<LD	n.d	n.d	0,24	1,04	0,01	0,16	<LD	<LD	0,003	0,06	0,02	0,05
01/12/2016	2	0,01	0,06	1,97	n.d	0,012	0,30	1,30	0,08	0,10	0,020	1,11	<LD	<LD	0,14	<LD
05/12/2016	8	<LD	0,02	1,29	n.d	0,009	0,37	1,26	0,11	0,22	<LD	0,80	<LD	<LD	0,08	<LD
20/12/2016	6	<LD	0,04	0,74	<LD	0,009	0,87	1,95	0,14	0,18	<LD	0,88	0,14	0,11	0,06	0,07
28/12/2016	16	<LD	0,05	<LD	<LD	<LD	0,72	4,70	0,01	0,38	<LD	<LD	1,15	0,31	0,03	0,11
05/01/2017	13	<LD	0,09	<LD	<LD	0,011	1,39	2,50	0,23	0,40	<LD	0,72	0,14	0,16	0,04	0,07
09/01/2017	9	<LD	0,08	<LD	<LD	0,010	1,00	2,48	0,20	0,38	<LD	<LD	0,42	0,16	0,04	0,07
17/01/2017	4	<LD	0,05	0,71	<LD	0,010	0,78	1,99	0,15	0,20	0,031	0,86	0,14	0,13	0,05	0,08
25/01/2017	8	<LD	0,02	<LD	0,006	<LD	0,48	2,54	<LD	0,16	<LD	<LD	0,09	0,21	0,02	0,10
02/02/2017	4	<LD	0,05	<LD	<LD	0,009	0,61	1,63	0,16	0,21	0,034	<LD	0,22	0,11	0,06	0,07
06/02/2017	9	<LD	0,06	0,61	<LD	0,011	0,90	2,47	0,24	0,31	<LD	1,12	0,24	0,19	0,04	0,07
22/02/2017	7	<LD	0,06	0,83	<LD	0,010	0,73	1,27	0,11	0,28	0,026	0,71	0,07	0,14	0,05	0,06
02/03/2017	21	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD	1,17	2,36	<LD	0,17	<LD	<LD	0,22	0,30	0,02	0,10
04/04/2017	21	0,03	<LD	<LD	0,03	<LD	0,43	1,14	<LD	0,06	<LD	<LD	0,03	0,10	0,02	0,07
02/05/2017	16	0,03	0,02	2,11	n.d	<LD	1,90	1,54	0,01	0,08	<LD	1,87	0,04	0,21	0,16	0,27
07/06/2017	31	<LD	0,10	<LD	<LD	0,005	0,44	6,08	0,01	0,43	<LD	0,78	2,34	0,63	0,02	0,17
19/06/2017	9	<LD	0,02	<LD	<LD	0,005	0,47	1,96	0,01	0,17	<LD	<LD	0,25	0,21	0,02	<LD
06/07/2017	4	0,03	<LD	<LD	<LD	0,005	0,26	0,37	n.d	n.d	<LD	<LD	0,003	<LD	<LD	<LD
10/07/2017	7	<LD	0,01	<LD	<LD	0,004	0,81	0,96	0,003	<LD	<LD	<LD	0,11	0,12	0,01	<LD
18/07/2017	1	0,02	n.d	0,54	<LD	0,009	0,08	<LD	n.d	<LD	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD
26/07/2017	13	0,05	n.d	<LD	<LD	0,009	0,08	1,25	n.d	0,22	<LD	0,57	0,06	0,12	0,02	<LD
03/08/2017	7	<LD	0,04	<LD	<LD	0,009	0,37	1,48	0,07	0,21	0,012	<LD	0,14	0,28	0,02	0,08
07/08/2017	1	0,04	0,05	<LD	<LD	0,011	0,94	1,61	0,12	0,16	<LD	<LD	0,19	0,16	0,03	<LD
15/08/2017	9	0,03	0,05	0,46	<LD	0,011	0,94	2,69	0,10	0,42	<LD	0,63	0,50	0,20	0,10	<LD

23/08/2017	4	0,03	<LD	<LD	<LD	0,008	0,32	0,50	0,04	0,06	0,005	<LD	0,01	<LD	0,01	0,03
31/08/2017	8	0,04	0,06	1,20	n.d	0,010	0,67	0,47	0,09	<LD	<LD	0,67	<LD	<LD	0,07	<LD
12/09/2017	11	0,05	0,07	0,34	<LD	0,012	1,69	1,87	n.d	0,33	<LD	0,93	0,10	0,30	0,13	<LD
20/09/2017	7	<LD	0,03	<LD	<LD	0,008	1,18	1,15	0,08	0,16	0,007	0,83	0,05	0,16	0,06	0,11
28/09/2017	13	<LD	0,04	<LD	<LD	<LD	0,28	4,85	0,25	0,49	0,007	0,89	0,97	0,28	0,05	0,13
10/10/2017	16	<LD	0,07	<LD	<LD	0,009	1,53	3,29	0,14	0,35	0,012	1,29	0,40	0,35	0,07	0,15
26/10/2017	12	<LD	0,04	<LD	<LD	n.d	0,66	2,52	0,10	0,25	0,009	0,83	0,32	0,23	0,02	0,07
07/11/2017	17	<LD	<LD	0,66	<LD	0,007	0,32	0,72	0,05	0,09	0,018	<LD	0,003	<LD	0,05	0,08
29/11/2017	8	<LD	0,02	0,59	<LD	0,007	0,33	1,05	0,06	0,09	0,004	0,74	0,01	0,07	0,03	0,08
13/12/2017	7	0,03	0,03	0,60	<LD	0,007	0,48	1,01	0,06	0,07	0,004	0,81	0,003	0,07	0,04	0,09
20/12/2017	4	0,02	0,02	<LD	<LD	0,007	0,75	1,90	0,11	0,17	0,006	0,92	0,08	0,14	0,05	0,11
10/01/2018	4	<LD	<LD	0,55	<LD	0,007	0,41	1,08	0,08	0,16	0,021	0,83	0,01	0,08	0,02	0,06
18/01/2018	7	<LD	0,05	<LD	<LD	0,009	0,79	2,97	0,18	0,44	0,009	1,21	0,27	0,31	0,03	0,13
07/02/2018	7	<LD	<LD	<LD	<LD	0,006	0,23	0,66	0,04	0,06	0,003	<LD	0,01	<LD	0,01	0,03
27/02/2018	8	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,13	3,51	0,18	0,33	0,028	0,92	0,25	0,23	0,02	0,08

n.d: Não detectado; <LD: Menor ao limite de detecção da amostra

Tabela 15. Concentrações diárias de PM₁₀ (µg m⁻³) e dos íons nos extratos aquosos das partículas coletadas na Gávea.

Data	PM ₁₀	F ⁻	CH ₃ COO ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	CH ₂ (COO) ₂ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
03/03/2016	36	<LD	<LD	<LD	<LD	0,004	0,95	2,18	0,04	0,37	0,025	<LD	n.d	0,15	0,12	0,37
07/04/2016	31	<LD	<LD	<LD	n.d.	<LD	2,69	4,20	0,08	0,65	0,025	2,58	<LD	0,28	0,27	0,48
05/05/2016	38	<LD	<LD	1,49	n.d.	0,008	1,62	2,11	0,02	0,20	0,009	2,09	n.d	0,15	0,19	0,29
14/06/2016	33	<LD	0,04	1,99	0,005	0,009	2,87	1,86	<LD	0,23	0,012	2,64	n.d	0,18	0,31	0,36
05/07/2016	23	<LD	<LD	<LD	<LD	0,004	0,61	1,48	<LD	0,09	0,008	<LD	n.d	0,08	0,04	0,12
14/07/2016	47	<LD	0,16	1,49	n.d	0,018	3,76	4,55	n.d	0,98	0,014	2,74	<LD	0,43	0,50	0,55

21/07/2016	14	<LD	0,06	2,27	n.d	0,012	1,47	2,00	0,21	0,44	0,041	1,42	0,08	0,14	0,37	0,18
24/07/2016	30	<LD	0,07	9,84	n.d	0,026	2,21	2,51	0,25	0,37	0,011	4,23	<LD	0,28	1,64	0,42
02/08/2016	29	<LD	<LD	5,19	n.d.	0,018	1,51	3,36	0,04	0,31	0,011	4,08	0,05	0,37	0,68	0,49
08/08/2016	20	<LD	<LD	3,26	n.d.	0,011	2,26	2,53	0,02	0,21	0,013	3,68	0,08	0,32	0,56	0,36
10/08/2016	18	<LD	<LD	2,90	n.d.	0,010	1,22	3,48	0,02	0,17	<LD	2,60	0,05	0,25	0,47	0,20
16/08/2016	20	<LD	0,06	<LD	0,004	0,008	2,45	3,43	0,04	0,38	0,029	1,40	0,38	0,56	0,22	0,35
25/08/2016	28	<LD	<LD	2,81	n.d.	0,010	2,19	1,91	0,02	0,19	0,017	2,80	0,03	0,33	0,37	0,38
30/08/2016	39	<LD	0,06	<LD	0,004	0,009	3,27	5,27	0,09	0,68	0,028	2,55	0,52	0,69	0,39	0,53
08/09/2016	19	<LD	<LD	2,83	n.d.	0,008	1,76	1,62	0,04	0,11	0,013	2,01	0,02	0,19	0,27	0,22
12/09/2016	40	<LD	0,03	1,65	0,011	0,006	2,05	2,91	0,03	0,23	0,028	2,37	0,18	0,40	0,34	0,44
21/09/2016	14	0,03	<LD	4,20	0,007	<LD	0,52	1,15	<LD	<LD	<LD	2,59	n.d	0,15	0,33	0,22
27/09/2016	16	0,03	<LD	3,17	n.d	<LD	0,99	1,30	0,01	<LD	<LD	2,58	n.d	0,16	0,23	0,21
05/10/2016	10	0,03	<LD	1,51	<LD	<LD	0,70	0,71	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	0,09	0,09	0,12
03/11/2016	14	<LD	<LD	2,70	<LD	<LD	1,07	1,44	0,02	0,22	<LD	2,09	0,004	0,18	0,20	0,18
01/12/2016	24	<LD	0,11	13,47	n.d	0,017	1,25	2,90	0,30	0,13	<LD	5,55	<LD	0,19	2,17	0,39
05/12/2016	16	<LD	0,04	6,47	n.d	0,010	1,65	2,31	0,18	0,19	0,010	3,20	<LD	0,16	1,10	0,19
20/12/2016	21	<LD	0,06	2,33	n.d	0,011	3,29	2,49	0,26	0,41	<LD	1,83	0,10	0,17	0,64	0,25
28/12/2016	28	<LD	0,06	<LD	<LD	<LD	4,24	5,03	0,07	0,65	<LD	2,52	0,36	0,47	0,19	0,37
05/01/2017	20	<LD	0,09	<LD	<LD	0,011	4,15	2,84	0,17	0,52	0,015	1,36	0,19	0,23	0,34	0,26
09/01/2017	25	<LD	0,10	0,99	<LD	0,013	3,98	3,03	0,31	0,56	0,012	1,86	0,10	0,23	0,47	0,28
17/01/2017	10	<LD	0,06	1,69	n.d	0,012	2,44	2,20	0,23	0,29	0,012	1,52	0,08	0,16	0,39	0,24
25/01/2017	20	<LD	0,02	0,87	n.d	<LD	1,46	2,49	0,02	0,22	<LD	1,57	0,05	0,31	0,10	0,27
02/02/2017	19	<LD	0,07	1,72	n.d	0,011	2,33	1,95	0,14	0,36	0,030	1,32	0,07	0,19	0,34	0,32
06/02/2017	10	<LD	0,06	0,81	<LD	0,011	2,35	2,38	0,20	0,35	<LD	1,05	0,22	0,18	0,25	0,23
22/02/2017	23	<LD	0,07	3,60	n.d	0,013	2,93	1,81	0,12	0,29	<LD	2,06	0,02	0,20	0,62	0,33
14/02/2017	19	0,03	<LD	4,15	n.d	<LD	1,32	1,59	<LD	0,08	<LD	3,34	0,01	0,24	0,37	0,35
02/03/2017	27	<LD	0,03	<LD	0,012	<LD	2,52	2,32	0,02	0,20	<LD	1,54	0,14	0,31	0,11	0,27
04/04/2017	23	<LD	<LD	2,12	n.d	<LD	2,18	1,58	0,01	0,11	<LD	2,08	0,05	0,23	0,21	0,29

02/05/2017	26	0,03	0,02	1,49	0,012	<LD	1,36	1,47	0,01	0,07	<LD	1,55	0,05	0,18	0,13	0,22
07/06/2017	43	<LD	0,10	<LD	<LD	n.d	2,33	5,96	0,004	0,49	<LD	1,64	1,34	0,63	0,16	0,70
19/06/2017	22	<LD	0,03	2,33	<LD	0,007	2,40	2,57	0,02	0,28	<LD	2,71	0,15	0,39	0,27	0,31
06/07/2017	13	<LD	<LD	1,95	0,018	0,010	1,01	0,69	0,004	<LD	<LD	1,47	0,004	0,13	0,12	0,11
10/07/2017	24	<LD	0,02	1,63	0,047	0,005	2,14	1,28	0,01	0,05	<LD	1,60	0,08	0,20	0,18	0,27
18/07/2017	1	0,03	0,01	3,33	n.d	0,015	0,09	0,48	0,03	<LD	<LD	1,48	n.d	0,06	0,35	<LD
26/07/2017	16	<LD	n.d	2,35	n.d	0,009	0,08	1,74	n.d	0,42	0,059	1,79	0,02	0,17	0,57	0,24
03/08/2017	18	<LD	0,04	2,29	<LD	0,010	1,77	1,92	0,13	0,28	0,023	2,21	0,06	0,36	0,25	0,38
07/08/2017	18	0,02	0,05	3,22	n.d	0,011	0,94	2,36	0,08	0,30	<LD	2,10	0,15	0,22	0,83	0,39
15/08/2017	34	<LD	0,05	5,00	n.d	0,011	3,08	4,30	0,15	0,67	0,039	2,74	0,61	0,27	1,26	0,32
23/08/2017	14	<LD	<LD	3,16	<LD	0,009	1,55	1,17	0,07	0,11	0,009	2,33	0,02	0,15	0,25	0,20
31/08/2017	19	0,02	0,07	6,75	n.d	0,014	3,11	1,36	0,21	<LD	<LD	2,86	n.d	0,10	1,07	0,18
12/09/2017	42	0,03	0,07	5,85	n.d	0,014	1,73	3,50	n.d	0,51	<LD	3,26	0,16	0,28	1,63	0,50
20/09/2017	33	<LD	0,04	4,94	<LD	0,011	2,50	2,08	0,15	0,21	0,013	3,71	0,03	0,27	0,44	0,51
28/09/2017	22	<LD	0,06	1,02	<LD	<LD	3,17	7,35	0,27	0,60	0,014	3,83	0,43	0,34	0,35	0,38
10/10/2017	36	<LD	0,08	2,29	<LD	0,011	6,49	4,59	0,24	0,49	0,022	4,55	0,25	0,44	0,46	0,62
26/10/2017	24	<LD	0,05	0,89	<LD	0,009	2,59	2,76	0,20	0,31	0,017	2,01	0,17	0,31	0,17	0,27
07/11/2017	31	<LD	0,03	5,03	<LD	0,009	0,70	1,72	0,09	0,19	0,050	3,18	<LD	0,12	0,33	0,37
29/11/2017	17	<LD	<LD	4,05	<LD	0,007	1,10	1,83	0,13	0,17	0,016	2,87	0,01	0,16	0,32	0,31
13/12/2017	29	0,03	0,04	4,07	<LD	0,009	1,13	1,87	0,18	0,20	0,026	2,97	0,002	0,15	0,33	0,33
20/12/2017	37	<LD	0,02	3,28	<LD	0,010	1,77	2,35	0,14	0,21	0,009	2,81	0,03	0,18	0,31	0,41
10/01/2018	17	<LD	0,03	2,82	<LD	0,008	1,82	1,73	0,10	0,12	0,007	2,88	0,02	0,18	0,29	0,28
18/01/2018	31	<LD	0,07	1,92	<LD	0,010	3,56	3,83	0,24	0,51	0,017	3,29	0,12	0,37	0,32	0,49
07/02/2018	7	<LD	0,01	1,51	<LD	0,007	0,93	1,10	0,08	0,10	0,010	1,37	0,01	0,13	0,10	0,13
27/02/2018	21	<LD	0,01	<LD	<LD	0,007	1,16	3,74	0,17	0,21	0,023	1,25	0,14	0,29	0,08	0,23

n.d: Não detectado; <LD: Menor ao limite de detecção da amostra

Tabela 16. Concentrações diárias de PM_{2.5}($\mu\text{g m}^{-3}$) dos íons nos extratos aquosos das partículas coletadas em Cidade de Deus.

Data	PM _{2.5}	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	CH ₂ (COO) ₂ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
11/01/2015	12	<LD	0,86	0,011	0,69	1,93	0,08	0,27	<LD	1,70	0,032	0,15	0,02	0,05
17/01/2015	15	<LD	0,46	0,012	1,07	3,78	0,11	0,60	<LD	2,50	0,010	0,23	0,03	0,18
29/01/2015	18	<LD	0,92	0,011	0,69	1,70	0,10	0,33	<LD	1,68	0,014	0,15	0,02	0,11
10/02/2015	15	<LD	0,80	0,009	0,67	1,66	0,08	0,32	<LD	1,55	0,011	0,13	0,02	0,08
16/02/2015	12	<LD	0,61	0,009	1,25	2,00	0,09	0,27	<LD	1,74	n.d	0,11	0,02	0,07
28/02/2015	11	<LD	0,42	0,010	0,73	2,53	0,10	0,39	<LD	1,75	<LD	0,12	0,02	0,10
06/03/2015	16	<LD	0,53	0,010	0,78	2,87	0,08	0,39	<LD	1,95	0,005	0,15	0,02	0,12
12/03/2015	11	<LD	0,78	0,008	0,54	1,17	0,07	0,25	<LD	1,34	0,020	0,11	0,01	<LD
11/04/2015	8	<LD	0,78	0,010	0,67	0,93	0,04	0,29	<LD	1,29	n.d	0,09	0,01	0,07
05/05/2015	53	<LD	2,02	0,011	1,29	1,37	0,85	0,30	<LD	2,20	<LD	0,18	0,15	0,74
11/05/2015	12	<LD	0,68	0,011	0,27	1,32	0,10	0,25	<LD	1,26	n.d	0,09	0,01	<LD
23/05/2015	18	<LD	0,75	0,015	0,59	1,37	0,06	0,25	<LD	1,38	n.d	0,14	0,02	0,05
04/06/2015	17	<LD	0,59	0,011	0,68	1,14	0,06	0,26	<LD	1,14	n.d	0,08	0,01	0,03
10/06/2015	9	<LD	1,08	0,009	0,21	0,40	0,02	0,10	<LD	0,98	n.d	0,06	0,01	<LD
27/08/2015	9	<LD	0,55	0,009	0,57	0,98	0,03	0,22	<LD	0,97	0,019	0,12	0,02	0,09
08/09/2015	9	<LD	0,36	0,008	0,35	0,80	0,04	0,25	<LD	0,78	<LD	0,07	0,01	0,05
20/09/2015	8	<LD	0,35	0,009	1,02	2,45	0,03	0,34	<LD	1,46	0,032	0,13	0,02	0,13
26/09/2015	13	<LD	0,46	0,011	0,68	2,41	0,10	0,48	<LD	1,73	0,012	0,22	0,02	0,16
02/10/2015	6	<LD	0,40	0,010	0,58	1,73	0,05	0,44	<LD	1,48	n.d	0,14	0,02	0,13
26/10/2015	11	<LD	0,36	0,012	0,35	1,34	0,07	0,21	<LD	0,93	0,017	0,10	0,02	0,10
13/11/2015	13	<LD	0,85	0,010	2,77	1,92	0,05	0,27	<LD	1,72	0,100	0,31	0,05	0,30
19/11/2015	16	<LD	0,64	0,009	1,39	2,29	0,12	0,45	<LD	1,90	0,009	0,18	0,03	0,24
25/11/2015	15	<LD	1,03	0,008	1,21	0,93	0,07	0,18	<LD	1,36	0,012	0,11	0,02	0,10
01/12/2015	10	<LD	0,60	0,009	0,15	0,77	0,02	0,07	<LD	0,73	0,014	0,05	0,01	<LD
07/12/2015	7	<LD	0,78	0,008	0,59	0,95	0,06	0,27	<LD	1,26	n.d	0,09	0,02	0,08

31/12/2015	11	<LD	1,06	0,009	0,80	1,45	0,04	0,30	<LD	1,39	<LD	0,53	0,03	0,15
06/01/2016	27	<LD	<LD	0,007	1,05	0,47	n.d.	0,38	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,05
12/01/2016	15	<LD	<LD	0,005	0,33	1,32	<LD	0,18	<LD	<LD	n.d	0,06	0,01	0,07
17/02/2016	16	<LD	<LD	0,006	5,72	1,12	<LD	0,76	<LD	1,22	<LD	0,09	0,01	0,13
06/03/2016	17	<LD	<LD	0,009	4,75	3,25	<LD	2,35	<LD	1,96	0,014	0,19	0,03	0,24
30/03/2016	21	<LD	<LD	0,008	8,76	4,35	<LD	1,80	<LD	2,18	0,549	0,39	0,02	0,24
11/04/2016	20	<LD	<LD	0,008	1,17	3,59	0,01	0,35	<LD	1,57	0,228	0,34	0,03	0,24
23/04/2016	30	<LD	1,45	0,012	6,32	2,91	<LD	2,08	<LD	2,20	0,092	0,93	0,05	0,21
11/05/2016	23	<LD	<LD	0,009	4,44	2,38	<LD	1,28	<LD	1,65	0,073	0,23	0,02	0,16
17/05/2016	15	<LD	<LD	0,007	0,31	1,13	<LD	0,18	<LD	<LD	0,015	0,10	0,01	0,07
16/06/2016	35	<LD	0,73	0,014	1,98	3,16	0,02	0,76	0,04	1,25	0,059	0,41	0,04	0,34
22/06/2016	26	<LD	<LD	0,008	1,68	1,72	<LD	0,36	<LD	1,64	0,009	0,27	0,03	0,17
21/08/2016	11	<LD	<LD	0,005	0,58	1,15	<LD	0,16	0,03	<LD	n.d	0,09	0,01	0,13
08/10/2016	10	<LD	<LD	0,017	0,71	0,95	<LD	0,17	<LD	<LD	n.d	0,10	0,01	0,13
14/10/2016	18	<LD	<LD	0,008	0,52	2,19	<LD	0,26	<LD	<LD	0,025	0,17	0,02	0,16
20/10/2016	21	<LD	<LD	0,012	1,09	3,30	0,02	0,47	<LD	1,70	0,105	0,29	0,03	0,25
26/10/2016	15	<LD	0,61	0,006	0,75	1,82	<LD	0,23	n.d	1,22	0,016	0,17	0,02	0,15
01/11/2016	16	0,03	0,78	0,010	0,67	1,31	<LD	0,26	<LD	1,26	0,022	0,26	0,02	0,16
07/11/2016	11	0,03	<LD	0,005	0,52	1,34	n.d.	0,14	<LD	<LD	0,014	0,13	0,01	0,12

n.d: Não detectado; <LD: Menor ao limite de detecção da amostra

Tabela 17. Concentrações diárias de PM_{2.5} (µg m⁻³) dos íons nos extratos aquosos das partículas coletadas em Recreio dos Bandeirantes.

Data	PM _{2.5}	F ⁻	CH ₃ COO ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	CH ₂ (COO) ₂ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
12/01/2016	10	<LD	<LD	<LD	<LD	0,005	0,24	2,01	<LD	0,19	<LD	<LD	n.d	0,08	0,02	0,10
24/01/2016	10	<LD	<LD	<LD	<LD	0,006	0,72	1,25	<LD	0,46	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,03
17/02/2016	3	<LD	<LD	<LD	<LD	0,005	0,39	0,19	<LD	0,20	<LD	<LD	n.d.	<LD	<LD	<LD

06/03/2016	14	<LD	<LD	<LD	<LD	0,017	4,04	3,10	<LD	2,47	<LD	2,12	0,007	0,18	0,04	0,21
30/03/2016	25	<LD	<LD	<LD	<LD	0,007	3,90	3,88	<LD	1,47	<LD	1,87	0,077	0,24	0,03	0,19
11/04/2016	20	<LD	<LD	<LD	n.d.	0,008	0,62	2,41	0,02	0,38	<LD	1,71	0,031	0,22	0,04	0,16
23/04/2016	36	<LD	<LD	2,45	n.d.	0,011	9,67	3,72	<LD	2,96	<LD	2,66	0,094	1,58	0,14	0,27
17/05/2016	7	<LD	<LD	<LD	n.d.	0,006	0,23	1,08	<LD	0,14	<LD	<LD	n.d	0,06	0,01	0,04
29/05/2016	17	<LD	<LD	<LD	<LD	0,008	5,31	2,83	<LD	1,25	<LD	1,58	0,104	0,23	0,02	0,18
10/06/2016	8	<LD	<LD	<LD	<LD	0,007	1,70	1,43	<LD	0,80	<LD	<LD	0,012	0,08	0,02	0,08
16/06/2016	28	<LD	<LD	<LD	n.d.	0,013	1,78	1,89	<LD	0,48	<LD	1,64	0,022	0,25	0,04	0,21
22/06/2016	5	<LD	<LD	<LD	<LD	0,007	0,41	1,05	<LD	0,11	<LD	<LD	n.d	<LD	0,02	0,06
04/07/2016	22	<LD	<LD	<LD	n.d.	0,009	2,11	3,62	0,02	0,67	<LD	2,06	0,028	0,32	0,04	0,28
10/07/2016	25	<LD	<LD	<LD	n.d.	0,011	2,01	2,47	0,02	0,79	<LD	2,17	0,015	0,49	0,05	0,26
16/07/2016	17	<LD	<LD	<LD	n.d.	0,010	0,69	2,71	0,02	0,64	0,02	1,87	<LD	0,34	0,04	0,22
22/07/2016	10	<LD	<LD	<LD	n.d.	0,009	0,58	1,49	0,01	0,33	<LD	1,24	n.d	0,13	0,02	0,11
28/07/2016	6	0,03	<LD	<LD	<LD	0,008	0,18	0,83	n.d.	0,14	<LD	<LD	n.d	0,06	0,02	0,05
03/08/2016	4	<LD	<LD	<LD	n.d.	0,009	0,24	1,04	<LD	0,16	<LD	<LD	n.d	<LD	0,04	0,08
09/08/2016	13	<LD	<LD	<LD	n.d.	0,080	1,18	2,44	0,02	0,48	<LD	1,75	0,003	0,22	0,04	0,20
15/08/2016	17	<LD	<LD	<LD	<LD	0,031	0,84	2,44	0,02	0,53	<LD	1,61	0,015	0,26	0,03	0,19
21/08/2016	8	<LD	<LD	<LD	<LD	0,006	0,60	1,37	<LD	0,16	<LD	<LD	n.d	0,08	0,02	0,08
27/08/2016	20	<LD	<LD	0,93	<LD	0,013	0,98	1,28	<LD	0,39	<LD	1,62	0,003	0,31	0,03	0,15
02/09/2016	11	<LD	0,01	0,78	n.d	0,017	0,70	2,07	<LD	0,34	<LD	1,48	n.d	0,11	0,02	0,11
08/09/2016	3	<LD	<LD	<LD	<LD	0,006	0,22	1,31	<LD	0,18	0,01	<LD	n.d	0,06	0,01	0,05
14/09/2016	13	0,02	<LD	<LD	n.d.	0,008	0,34	1,34	0,02	0,50	<LD	<LD	n.d	0,17	0,04	0,16
20/09/2016	2	<LD	<LD	<LD	<LD	0,008	0,17	1,87	0,04	0,33	<LD	<LD	n.d	0,11	0,03	0,30
02/10/2016	2	0,03	<LD	<LD	<LD	0,005	0,12	0,94	n.d.	0,06	<LD	<LD	n.d	<LD	<LD	0,01
08/10/2016	4	<LD	<LD	<LD	n.d.	0,014	0,44	1,09	<LD	0,17	<LD	<LD	n.d	0,07	0,02	0,07
26/10/2016	2	0,02	<LD	0,96	n.d.	0,017	0,65	1,59	<LD	0,22	<LD	1,41	n.d	0,17	0,06	0,14
01/11/2016	13	<LD	<LD	1,00	<LD	0,011	0,82	1,91	<LD	0,28	<LD	1,54	0,014	0,20	0,07	0,18
07/11/2016	6	0,03	<LD	<LD	<LD	0,006	0,50	1,46	<LD	0,11	<LD	<LD	<LD	0,07	0,03	0,07

25/12/2016	11	<LD	0,02	0,59	n.d	0,004	0,76	4,32	<LD	0,39	n.d	2,28	0,004	0,25	0,04	0,23
31/12/2016	13	<LD	0,03	0,98	n.d	0,006	1,34	2,84	<LD	0,45	n.d	2,23	n.d	0,35	0,05	0,20
24/01/2017	10	0,02	0,01	0,62	n.d	0,005	0,65	2,54	<LD	0,29	n.d	1,64	n.d	0,14	0,02	0,16
30/01/2017	5	0,03	<LD	0,80	n.d	0,005	0,41	1,02	<LD	<LD	n.d	<LD	n.d	0,06	0,01	0,05
05/02/2017	9	0,02	0,01	0,59	0,01	0,003	0,57	1,88	<LD	0,23	n.d	1,44	n.d	0,15	0,02	0,15
11/02/2017	7	0,03	0,01	1,06	n.d	0,005	0,71	1,83	<LD	0,16	n.d	1,60	<LD	0,14	0,03	0,12
17/02/2017	11	0,02	0,01	1,25	0,02	0,005	0,80	1,31	<LD	0,19	n.d	1,59	n.d	0,17	0,03	0,11
01/03/2017	12	0,03	0,01	0,87	0,01	0,004	0,75	1,57	<LD	0,24	n.d	1,36	0,007	0,17	0,02	0,13
07/03/2017	3	0,03	0,002	0,65	n.d	0,003	0,35	1,34	<LD	<LD	n.d	0,98	n.d	0,08	0,01	0,06
13/03/2017	7	<LD	0,001	0,66	0,05	0,004	0,37	1,21	<LD	0,15	n.d	1,01	n.d	0,07	0,02	0,06
30/04/2017	5	<LD	<LD	0,36	n.d	0,004	0,28	0,74	<LD	<LD	n.d	<LD	n.d	0,03	<LD	0,03
06/05/2017	8	<LD	<LD	0,40	n.d	0,005	0,40	1,26	<LD	0,16	n.d	<LD	n.d	0,08	0,01	0,08
12/05/2017	7	<LD	<LD	0,53	n.d	0,005	0,49	0,72	<LD	<LD	n.d	<LD	n.d	<LD	0,01	0,03
18/05/2017	6	<LD	<LD	0,50	n.d	0,005	0,24	<LD	<LD	<LD	n.d	<LD	n.d	<LD	<LD	0,01
24/05/2017	20	<LD	0,01	1,34	n.d	0,027	1,52	1,39	<LD	0,19	n.d	1,48	0,015	0,16	0,04	0,18
05/06/2017	21	<LD	0,02	0,56	n.d	0,008	1,04	2,37	<LD	0,32	n.d	1,50	0,021	0,24	0,03	0,18
11/06/2017	15	<LD	0,01	0,68	0,03	0,007	0,96	2,41	<LD	0,27	n.d	1,40	0,023	0,20	0,03	0,18
05/07/2017	4	<LD	<LD	<LD	n.d	0,003	0,23	0,17	<LD	<LD	n.d	<LD	n.d	<LD	<LD	<LD
11/07/2017	11	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD	0,39	1,21	0,04	0,32	<LD	0,89	0,019	0,19	0,03	0,11
23/07/2017	25	<LD	0,07	<LD	<LD	<LD	1,87	3,80	0,14	0,53	<LD	1,86	0,318	0,52	0,03	0,23
29/07/2017	3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,33	0,65	0,05	0,12	<LD	<LD	n.d	0,05	0,01	<LD
10/08/2017	4	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	0,17	1,88	0,08	0,40	<LD	1,19	n.d	0,10	0,04	0,12
22/08/2017	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,08	0,31	0,03	<LD	0,03	<LD	n.d	<LD	0,004	<LD
28/08/2017	20	<LD	0,03	0,67	<LD	<LD	2,01	3,18	0,12	0,69	<LD	2,39	0,006	0,22	0,04	0,29
09/09/2017	14	<LD	0,03	0,61	<LD	<LD	0,92	1,31	0,08	0,41	<LD	1,45	n.d	0,16	0,03	0,16
15/09/2017	22	<LD	0,05	1,32	<LD	<LD	1,28	1,21	0,05	0,57	<LD	2,00	n.d	0,26	0,05	0,18
21/09/2017	11	<LD	0,03	0,85	<LD	<LD	0,92	1,17	0,05	0,34	0,01	1,55	n.d	0,16	0,03	0,10
21/10/2017	8	<LD	0,03	0,54	<LD	<LD	0,92	2,86	0,07	0,44	<LD	1,73	0,006	0,13	0,04	0,26

27/10/2017	46	<LD	0,05	2,67	n.d	<LD	3,65	2,54	0,16	0,61	0,01	3,46	n.d	0,24	0,30	0,47
02/11/2017	5	<LD	0,02	0,66	<LD	<LD	0,27	0,53	0,04	0,14	0,01	0,79	n.d	0,05	0,01	<LD
08/11/2017	4	<LD	0,01	0,24	n.d	<LD	0,17	0,87	0,03	0,10	<LD	<LD	n.d	0,03	0,01	<LD
14/11/2017	3	<LD	0,01	<LD	<LD	<LD	0,27	1,34	0,06	0,28	0,02	0,80	n.d	0,07	0,02	0,04
26/11/2017	8	<LD	0,01	<LD	<LD	<LD	0,35	1,20	0,06	0,23	<LD	0,98	n.d	0,09	0,02	0,06
02/12/2017	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,42	0,67	0,04	0,16	<LD	<LD	n.d	0,04	0,01	<LD
08/12/2017	10	<LD	0,02	0,68	<LD	<LD	1,19	1,62	0,09	0,27	<LD	1,52	n.d	0,14	0,04	0,12

n.d: Não detectado; <LD: Menor ao limite de detecção da amostra

9.2.

Anexo II: Percentagens de recuperação do SRM 1648a

Tabela 18. Concentrações medidas (média \pm desvio padrão, n=5) e percentagens de eficiência de extração, determinados para as análises por ICP-MS do material de referência certificado NIST SRM 1648a.

Elemento	Concentração Experimental [mg Kg ⁻¹]	Concentração da referencia [mg Kg ⁻¹]	% Eficiência de extração
Na	3479 \pm 1855	4240 \pm 60	82
Mg	7934 \pm 2007	8130 \pm 120	98
Al	7632 \pm 4376	34300 \pm 1300	22
K	7495 \pm 3896	10560 \pm 490	71
V	86,5 \pm 27,3	127 \pm 11	68
Cr	72 \pm 16,8	402 \pm 13	18
Mn	759 \pm 73,9	790 \pm 44	96
Fe	25130 \pm 6366	39200 \pm 2100	64
Ni	61,4 \pm 18	81,1 \pm 6,8	76
Cu	598 \pm 126	610 \pm 70	98
Zn	4464 \pm 21	4800 \pm 270	93
Cd	69,3 \pm 5,1	73,7 \pm 2,3	94
Sb	9,5 \pm 2,05	45,4 \pm 1,4	21
Pb	6331 \pm 283	6550 \pm 330	97
Ti	373 \pm 141	4021 \pm 86	9
Ca	53298 \pm 26554	58400 \pm 1900	91
Co	12,0 \pm 3,0	17,93 \pm 0,68	67
As	113,9 \pm 12,4	115,5 \pm 3,9	99

9.3.

Anexo III: Resultados dos extratos ácidos nas amostras de PM_{2.5} e PM₁₀ por pontos de amostragemTabela 19. Concentrações diárias de PM_{2.5} (µg m⁻³) e de elementos (ng m⁻³) nos extratos ácidos das partículas coletadas na Gávea.

Data	PM _{2.5} [µg m ⁻³]	Mg	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	As	Mo	Cd	Sn	Pb
03/03/2016	15	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,82	<LD	<LD	0,41	0,20	7,12	2,44
15/03/2016	19	<LD	<LD	1,03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,67	n.d	0,50	0,33
07/04/2016	21	<LD	<LD	2,95	<LD	<LD	<LD	1,04	3,5	<LD	1,03	0,21	3,70	1,23
05/05/2016	21	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,42	n.d	0,42	0,42
14/06/2016	17	<LD	<LD	0,81	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,38	n.d	2,08	0,57
05/07/2016	19	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,66	0,22	3,31	0,88
14/07/2016	19	<LD	<LD	0,42	<LD	0,85	36,4	0,21	3,8	0,21	0,21	n.d	1,27	1,48
21/07/2016	4	<LD	<LD	0,40	<LD	<LD	<LD	<LD	9,4	n.d	0,60	n.d	0,20	0,80
24/07/2016	7	<LD	<LD	0,39	<LD	0,76	<LD	0,18	4,2	n.d	0,39	n.d	0,20	0,98
02/08/2016	16	<LD	<LD	0,98	<LD	<LD	<LD	0,39	10,2	0,20	n.d	n.d	0,39	0,59
08/08/2016	6	<LD	<LD	1,04	<LD	<LD	<LD	0,42	12,4	0,21	n.d	n.d	1,04	0,83
10/08/2016	5	<LD	<LD	0,62	<LD	<LD	<LD	0,41	2,8	0,21	n.d	0,21	0,41	0,62
16/08/2016	21	<LD	<LD	1,80	<LD	<LD	<LD	0,80	7,2	0,20	0,20	n.d	2,60	2,20
25/08/2016	15	<LD	<LD	0,79	<LD	<LD	<LD	0,40	6,0	n.d	n.d	n.d	0,79	0,79
30/08/2016	20	<LD	<LD	4,62	<LD	<LD	<LD	1,61	10,5	0,20	0,20	0,20	1,81	2,21
08/09/2016	13	<LD	<LD	0,84	<LD	<LD	<LD	0,42	5,1	0,21	n.d	n.d	0,42	0,21
12/09/2016	12	<LD	0,93	0,64	<LD	<LD	<LD	0,43	4,4	0,21	n.d	n.d	3,64	1,28
21/09/2016	7	29,0	<LD	0,29	<LD	0,40	<LD	<LD	5,5	0,04	<LD	0,01	0,08	<LD

27/09/2016	13	15,1	<LD	0,64	<LD	0,35	17,8	<LD	7,9	0,04	0,05	0,01	0,12	<LD
05/10/2016	8	12,7	<LD	0,42	<LD	0,47	16,2	<LD	13,6	0,05	0,04	0,02	0,15	<LD
03/11/2016	7	23,1	<LD	0,82	<LD	0,54	<LD	<LD	11,2	0,09	0,03	0,03	0,15	<LD
01/12/2016	2	<LD	<LD	0,42	<LD	<LD	<LD	0,21	13,5	n.d	n.d	n.d	0,21	0,42
05/12/2016	8	<LD	<LD	0,65	<LD	<LD	<LD	0,22	13,0	n.d	n.d	n.d	0,22	0,87
20/12/2016	6	<LD	<LD	0,44	<LD	<LD	<LD	<LD	1,7	n.d	n.d	n.d	0,44	0,88
28/12/2016	16	17,6	<LD	2,58	<LD	1,14	37,2	1,16	8,6	0,22	0,11	0,14	0,97	2,53
05/01/2017	13	<LD	<LD	0,74	<LD	0,56	21,6	0,53	7,2	0,25	n.d	0,25	1,72	3,20
09/01/2017	9	<LD	<LD	0,77	<LD	1,61	25,7	0,55	5,1	n.d	n.d	n.d	1,02	2,55
17/01/2017	4	<LD	<LD	0,49	<LD	<LD	22,8	0,27	7,3	n.d	n.d	n.d	3,66	0,98
25/01/2017	8	<LD	<LD	0,44	<LD	1,48	30,8	<LD	9,0	0,13	0,12	0,16	3,59	1,60
02/02/2017	4	<LD	<LD	0,57	<LD	0,50	<LD	0,25	7,4	n.d	n.d	n.d	1,60	1,83
06/02/2017	9	<LD	<LD	1,20	<LD	<LD	21,8	0,99	6,8	0,24	n.d	n.d	0,72	2,17
14/02/2017	10	48,2	<LD	1,25	1,31	0,95	41,2	1,66	14,8	0,07	0,14	0,03	0,21	0,33
22/02/2017	7	<LD	<LD	1,21	<LD	<LD	<LD	0,51	6,8	n.d	n.d	n.d	0,48	0,97
02/03/2017	21	<LD	<LD	0,75	<LD	1,26	<LD	<LD	6,5	0,13	0,06	0,05	0,70	0,89
04/04/2017	21	25,9	<LD	1,43	0,67	0,93	56,2	0,94	8,3	0,11	0,15	0,09	0,50	0,99
02/05/2017	16	<LD	<LD	0,34	<LD	0,41	<LD	<LD	15,0	0,07	0,08	0,04	0,46	0,68
07/06/2017	31	<LD	<LD	2,59	0,57	3,63	72,3	1,28	13,0	0,49	0,17	0,38	2,94	7,04
19/06/2017	9	<LD	<LD	0,90	<LD	0,71	<LD	0,40	6,8	0,12	0,07	0,05	0,33	1,12
06/07/2017	4	<LD	<LD	0,60	<LD	0,54	<LD	0,84	15,0	0,05	0,05	0,02	0,12	0,46
10/07/2017	7	<LD	<LD	1,00	1,71	0,95	28,8	0,56	15,6	0,08	0,10	0,05	0,37	1,26
18/07/2017	1	<LD	<LD	n.d	<LD	<LD	<LD	<LD	13,4	n.d	n.d	n.d	n.d	<LD
26/07/2017	13	<LD	<LD	0,50	<LD	<LD	<LD	0,11	14,0	n.d	n.d	n.d	0,25	<LD
03/08/2017	7	16,5	1,08	0,49	2,17	4,87	51,6	1,57	42,2	0,24	n.d	n.d	1,22	2,29
07/08/2017	1	<LD	<LD	0,59	<LD	1,08	<LD	<LD	3,6	n.d	n.d	n.d	0,20	0,71
15/08/2017	9	<LD	<LD	2,05	<LD	0,80	<LD	0,52	13,6	0,23	0,23	0,23	1,82	2,83
23/08/2017	4	<LD	<LD	0,46	<LD	0,69	<LD	0,09	12,1	n.d	n.d	n.d	0,23	<LD

31/08/2017	8	<LD	<LD	0,49	<LD	<LD	<LD	<LD	8,1	n.d	n.d	n.d	n.d	<LD
12/09/2017	11	<LD	<LD	1,01	<LD	<LD	<LD	0,410	11,9	0,20	0,40	0,20	0,20	1,73
20/09/2017	7	46,2	0,51	1,34	<LD	1,34	48,6	0,53	10,6	0,22	0,22	0,22	0,67	1,18
28/09/2017	13	39,3	<LD	2,30	<LD	0,92	<LD	0,78	15,7	0,23	0,23	n.d	0,46	1,92
10/10/2017	16	36,2	0,51	1,33	<LD	1,78	72,2	0,75	15,6	0,22	0,44	n.d	0,89	1,84
26/10/2017	12	12,7	<LD	0,68	<LD	1,13	52,8	0,31	27,0	0,23	0,23	n.d	0,91	1,65
07/11/2017	17	43,4	<LD	0,72	2,60	1,44	<LD	2,49	16,9	n.d	0,24	n.d	0,24	0,57
29/11/2017	8	15,2	<LD	0,68	<LD	0,91	<LD	0,54	79,8	n.d	0,23	n.d	0,23	<LD
13/12/2017	7	23,5	<LD	0,91	<LD	0,46	<LD	0,77	8,9	n.d	0,23	n.d	0,46	<LD
20/12/2017	4	42,1	<LD	2,88	<LD	0,89	40,5	1,41	12,9	0,22	0,22	n.d	0,44	1,61
10/01/2018	4	<LD	<LD	0,63	<LD	0,42	<LD	<LD	10,2	n.d	0,21	n.d	0,21	<LD
18/01/2018	7	13,4	0,51	1,32	1,20	1,76	44,1	0,94	39,9	0,22	0,22	0,22	1,10	2,27
07/02/2018	7	<LD	<LD	1,12	<LD	0,45	<LD	0,07	49,9	n.d	0,22	n.d	1,79	1,19
27/02/2018	8	<LD	<LD	1,22	<LD	1,02	<LD	0,24	14,1	0,20	0,20	n.d	0,61	1,27

n.d: Não detectado; <LD: Menor ao limite de detecção da amostra

Tabela 20. Concentrações diárias de PM₁₀ (µg m⁻³) e de elementos (ng m⁻³) nos extratos ácidos das partículas coletadas na Gávea.

Data	PM ₁₀ [µg m ⁻³]	Mg	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	As	Mo	Cd	Sn	Pb
03/03/2016	36	<LD	3,88	0,99	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,38	0,19	8,83	3,00
07/04/2016	31	<LD	4,20	1,37	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,43	0,11	2,81	0,97
05/05/2016	38	<LD	1,78	1,24	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4,6	<LD	0,59	n.d	2,17	0,79
14/06/2016	33	<LD	2,24	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,9	<LD	0,43	n.d	3,20	0,64
05/07/2016	23	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,21	n.d	1,47	0,42
14/07/2016	37	<LD	2,69	0,81	<LD	4,30	212,1	n.d	0,27	10,2	0,27	0,27	n.d	2,15	2,42
21/07/2016	14	<LD	0,79	0,40	<LD	1,59	106,3	n.d	0,19	15,6	0,10	0,40	n.d	0,40	1,00

24/07/2016	30	<LD	1,94	0,64	<LD	3,02	126,4	n.d	<LD	9,4	0,21	0,21	n.d	0,43	1,72
02/08/2016	29	<LD	2,64	1,20	<LD	<LD	<LD	<LD	0,60	16,8	0,20	0,20	n.d	2,00	0,80
08/08/2016	20	<LD	4,36	1,38	<LD	<LD	<LD	<LD	0,59	27,5	0,20	0,20	n.d	3,16	0,99
10/08/2016	18	<LD	1,22	0,67	<LD	<LD	<LD	<LD	0,44	8,6	0,22	n.d	0,22	1,11	0,67
16/08/2016	20	<LD	4,01	2,18	<LD	<LD	<LD	<LD	1,09	24,1	0,44	0,44	0,22	5,22	2,61
25/08/2016	28	<LD	7,20	1,83	1,21	<LD	<LD	<LD	0,82	42,1	0,20	0,41	0,11	4,49	1,42
30/08/2016	39	<LD	6,75	4,09	<LD	<LD	<LD	<LD	1,51	30,5	0,22	0,22	n.d	3,87	2,15
08/09/2016	19	<LD	1,07	1,02	<LD	<LD	<LD	<LD	0,41	14,9	0,20	0,20	n.d	1,83	0,41
12/09/2016	40	<LD	9,92	1,07	<LD	<LD	<LD	<LD	0,64	14,5	0,21	0,21	n.d	5,56	1,50
21/09/2016	14	196,6	1,80	0,39	<LD	1,48	95,4	0,01	<LD	11,4	0,07	0,14	0,05	0,75	<LD
27/09/2016	16	172,3	1,77	0,75	<LD	1,94	141,4	0,02	<LD	15,7	0,07	0,22	0,06	1,33	<LD
05/10/2016	10	154,2	3,29	0,75	0,66	2,80	210,5	0,04	0,41	14,0	0,11	0,36	0,07	1,16	<LD
03/11/2016	14	155,2	1,10	0,83	<LD	1,42	68,5	0,01	<LD	10,9	0,10	0,09	0,04	0,41	<LD
01/12/2016	24	<LD	0,83	0,62	<LD	0,83	85,6	n.d	0,21	18,4	n.d	0,21	n.d	0,41	0,41
05/12/2016	16	<LD	1,00	1,02	<LD	1,00	70,1	n.d	0,20	15,0	0,20	0,20	n.d	0,41	1,02
20/12/2016	21	<LD	<LD	0,21	<LD	<LD	41,0	n.d	<LD	3,8	n.d	n.d	n.d	0,42	0,63
28/12/2016	28	111,3	3,48	2,54	<LD	3,71	209,7	0,06	0,81	15,8	0,22	0,26	0,14	1,28	2,37
05/01/2017	20	<LD	1,78	0,88	<LD	2,21	128,0	n.d	0,23	10,7	0,22	0,22	0,22	1,75	3,06
09/01/2017	25	<LD	2,06	0,99	<LD	4,04	208,2	n.d	0,28	10,4	n.d	0,25	0,25	1,24	2,72
17/01/2017	10	<LD	3,13	0,76	<LD	2,37	167,9	0,25	0,04	11,7	n.d	0,25	n.d	4,05	1,52
25/01/2017	20	89,6	4,51	0,75	<LD	4,87	74,5	0,09	<LD	14,8	0,21	0,37	0,19	3,56	1,95
02/02/2017	19	<LD	2,53	0,90	<LD	2,98	196,1	n.d	0,24	14,5	0,23	0,45	n.d	2,04	2,49
06/02/2017	10	<LD	<LD	0,23	<LD	<LD	<LD	n.d	0,03	1,6	n.d	n.d	n.d	0,23	0,70
14/02/2017	19	315,2	6,02	1,62	0,88	4,17	91,4	0,05	0,83	11,7	0,13	0,54	0,06	1,10	<LD
22/02/2017	23	<LD	1,78	1,09	<LD	2,00	152,2	n.d	0,45	13,3	n.d	0,22	n.d	0,88	1,09
02/03/2017	27	80,1	2,43	1,08	<LD	4,04	151,4	0,03	0,40	18,0	0,17	0,27	0,11	1,28	1,45
04/04/2017	23	140,0	3,01	1,06	0,69	2,88	81,4	0,04	0,39	8,0	0,11	0,40	0,10	1,33	0,84
02/05/2017	26	97,5	2,24	0,48	<LD	2,49	179,9	0,02	<LD	28,3	0,13	0,32	0,08	1,41	0,76

07/06/2017	43	131,3	8,77	3,39	1,92	12,06	490,1	0,12	1,43	19,4	0,58	0,70	0,47	5,39	8,85
19/06/2017	22	145,0	3,11	1,64	0,97	3,92	78,1	0,04	0,56	14,9	0,21	0,24	0,10	0,95	1,92
06/07/2017	13	101,4	1,01	0,66	0,66	1,62	127,8	0,02	0,31	16,7	0,05	0,22	0,06	0,85	0,53
10/07/2017	24	168,4	3,73	1,73	1,31	4,85	192,1	0,06	0,91	18,2	0,15	0,55	0,15	2,19	2,30
18/07/2017	1	<LD	<LD	n.d	<LD	<LD	<LD	n.d	<LD	8,6	n.d	n.d	n.d	0,23	<LD
26/07/2017	16	<LD	1,96	0,97	<LD	2,33	139,3	n.d	0,10	17,5	n.d	0,24	n.d	0,73	0,99
03/08/2017	18	156,6	5,81	1,15	<LD	7,79	449,3	n.d	0,32	35,4	0,23	0,23	n.d	1,38	2,59
07/08/2017	18	<LD	2,92	1,00	0,73	4,48	194,7	n.d	0,22	12,8	0,20	0,40	n.d	1,00	1,73
15/08/2017	34	<LD	1,60	2,29	0,68	3,33	164,7	n.d	0,54	17,0	0,23	0,46	n.d	2,29	3,20
23/08/2017	14	148,5	2,13	0,68	<LD	2,27	172,0	n.d	0,32	57,4	n.d	0,23	n.d	1,13	0,76
31/08/2017	19	<LD	0,70	0,46	<LD	1,05	<LD	n.d	<LD	16,6	n.d	0,23	n.d	0,46	<LD
12/09/2017	42	<LD	3,37	1,22	0,73	3,74	259,9	n.d	0,21	20,9	0,20	0,81	n.d	1,01	2,15
20/09/2017	33	215,1	5,69	2,02	<LD	4,80	469,7	n.d	0,62	20,6	0,25	0,51	0,25	1,52	1,89
28/09/2017	22	232,8	3,28	2,68	<LD	3,90	185,7	n.d	0,84	26,0	0,24	0,49	n.d	0,73	2,30
10/10/2017	36	244,7	5,50	1,54	<LD	4,90	294,7	n.d	0,63	27,1	0,22	0,55	0,11	1,37	1,76
26/10/2017	24	116,2	3,92	0,87	<LD	4,00	323,3	n.d	0,42	33,2	0,25	0,63	0,06	1,68	1,73
07/11/2017	31	185,5	1,59	0,66	<LD	2,20	110,6	n.d	0,30	25,3	n.d	0,44	n.d	0,66	<LD
29/11/2017	17	147,3	1,71	0,93	<LD	2,56	154,4	n.d	0,32	39,4	0,23	0,70	n.d	0,70	0,53
13/12/2017	29	212,0	2,44	1,41	<LD	1,89	142,5	n.d	0,33	22,0	n.d	0,71	n.d	0,94	<LD
20/12/2017	37	232,6	6,86	3,28	<LD	4,45	408,1	n.d	1,26	19,5	0,23	0,70	n.d	1,17	1,71
10/01/2018	17	156,9	2,68	0,87	<LD	2,40	160,5	n.d	0,27	24,1	0,22	0,66	n.d	0,87	0,50
18/01/2018	31	182,9	5,98	1,82	<LD	5,91	449,7	n.d	0,52	35,0	0,23	0,45	0,23	1,59	2,80
07/02/2018	7	77,3	1,24	1,16	<LD	1,62	99,9	n.d	0,08	83,3	n.d	0,46	n.d	2,08	1,01
27/02/2018	21	64,4	2,29	1,99	<LD	3,76	159,8	n.d	0,51	24,8	0,22	0,66	n.d	1,11	1,85

n.d: Não detectado; <LD: Menor ao limite de detecção da amostra

Tabela 21. Concentrações diárias de PM_{2.5} ($\mu\text{g m}^{-3}$) e de elementos (ng m^{-3}) nos extratos ácidos das partículas coletadas em Cidade de Deus.

Data	PM _{2.5} [$\mu\text{g m}^{-3}$]	Ti	V	Mn	Co	Ni	Cu	Mo	Cd	Sn	Pb
11/01/2015	12	<LD	0,44	<LD	<LD	0,44	2,61	<LD	0,44	4,15	1,53
17/01/2015	15	<LD	0,86	<LD	<LD	0,43	<LD	<LD	0,22	0,43	0,86
29/01/2015	18	<LD	0,23	<LD	<LD	0,23	2,97	<LD	0,23	1,13	4,54
10/02/2015	15	<LD	0,43	<LD	<LD	0,43	3,16	<LD	0,21	2,56	1,71
16/02/2015	12	<LD	0,48	<LD	<LD	0,24	2,71	<LD	0,24	1,68	1,44
28/02/2015	11	<LD	0,67	<LD	<LD	0,45	2,03	<LD	0,90	0,45	1,80
06/03/2015	16	<LD	1,27	<LD	<LD	0,85	3,98	<LD	0,42	1,91	2,12
12/03/2015	11	<LD	0,91	<LD	<LD	0,46	5,03	<LD	0,46	1,37	2,51
11/04/2015	8	<LD	1,24	<LD	<LD	0,49	2,82	<LD	0,25	1,48	1,73
05/05/2015	53	11,1	0,77	6,70	0,24	0,66	32,41	1,01	0,44	1,43	2,75
11/05/2015	12	<LD	0,29	<LD	<LD	0,29	3,58	<LD	0,29	0,59	0,88
23/05/2015	18	<LD	0,68	<LD	<LD	0,45	6,83	<LD	0,46	4,00	3,55
04/06/2015	17	<LD	1,19	<LD	<LD	0,72	8,42	<LD	0,48	4,30	4,06
10/06/2015	9	<LD	0,23	<LD	<LD	0,23	<LD	<LD	<LD	0,23	1,35
27/08/2015	9	<LD	0,22	<LD	<LD	0,22	<LD	<LD	0,22	1,20	3,05
08/09/2015	9	<LD	0,22	<LD	<LD	0,22	1,33	<LD	<LD	0,44	1,31
20/09/2015	8	<LD	0,64	<LD	<LD	0,43	<LD	<LD	<LD	<LD	0,64
26/09/2015	13	<LD	0,65	<LD	<LD	0,43	<LD	<LD	0,22	0,22	1,08
02/10/2015	6	<LD	0,44	<LD	<LD	0,22	<LD	<LD	<LD	0,22	0,88
26/10/2015	11	<LD	<LD	<LD	<LD	n.d	<LD	<LD	<LD	0,21	0,63
13/11/2015	13	<LD	0,44	<LD	<LD	0,22	<LD	<LD	0,22	0,44	1,10
19/11/2015	16	<LD	0,45	<LD	<LD	0,67	2,95	<LD	0,22	1,79	2,24
25/11/2015	15	<LD	0,22	<LD	<LD	0,43	1,31	<LD	0,22	0,22	1,74
01/12/2015	10	<LD	0,24	<LD	<LD	0,24	2,92	<LD	<LD	0,95	0,95
07/12/2015	7	<LD	0,21	<LD	<LD	0,21	3,35	<LD	<LD	0,63	0,84

31/12/2015	11	<LD	0,23	<LD	<LD	0,23	2,08	<LD	<LD	0,68	2,49
06/01/2016	27	<LD	0,44	<LD	<LD	<LD	5,16	0,06	0,18	14,49	2,49
12/01/2016	15	<LD	0,195	<LD	<LD	0,19	1,98	n.d	n.d	n.d	0,78
17/02/2016	16	2,59	0,30	3,59	0,04	0,69	11,45	0,35	0,39	16,24	8,90
06/03/2016	17	<LD	2,09	<LD	<LD	0,79	6,73	<LD	0,24	11,47	3,29
30/03/2016	21	<LD	3,35	1,86	0,04	1,79	11,45	0,21	0,52	24,65	7,14
11/04/2016	20	<LD	1,016	<LD	<LD	0,61	4,11	n.d	n.d	n.d	2,44
23/04/2016	30	2,26	3,69	2,83	0,05	1,60	20,42	0,21	1,25	108,03	18,94
11/05/2016	23	<LD	2,72	2,41	0,04	1,26	15,46	0,39	0,81	23,89	8,61
17/05/2016	15	<LD	0,439	<LD	<LD	0,44	10,22	n.d	n.d	n.d	1,43
16/06/2016	35	<LD	1,280	<LD	<LD	0,64	9,67	0,21	0,21	n.d	9,60
22/06/2016	26	<LD	1,433	<LD	<LD	0,61	7,85	0,20	0,20	n.d	5,73
21/08/2016	11	<LD	0,209	<LD	<LD	0,21	0,89	n.d	n.d	n.d	0,42
08/10/2016	10	<LD	0,211	<LD	<LD	0,63	8,70	n.d	n.d	n.d	1,47
14/10/2016	18	<LD	0,938	<LD	<LD	0,56	3,60	n.d	n.d	n.d	1,13
20/10/2016	21	<LD	0,769	<LD	<LD	0,38	2,35	n.d	0,19	n.d	1,73
26/10/2016	15	<LD	1,155	<LD	<LD	0,31	2,76	<LD	0,28	2,6681	1,64
01/11/2016	16	<LD	1,990	<LD	<LD	0,80	4,81	0,20	0,20	n.d	1,79
07/11/2016	11	<LD	0,208	<LD	<LD	0,21	2,14	n.d	n.d	n.d	0,83

n.d: Não detectado; <LD: Menor ao limite de detecção da amostra

Tabela 22. Concentrações diárias de PM_{2.5} ($\mu\text{g m}^{-3}$) e de elementos (ng m⁻³) nos extratos ácidos das partículas coletadas em Recreio dos Bandeirantes.

Data	PM _{2.5} [$\mu\text{g m}^{-3}$]	Ti	V	Mn	Co	Ni	Cu	Mo	Cd	Sn	Pb
12/01/2016	10	<LD	0,38	<LD	<LD	0,38	11,5	0,19	n.d	n.d	0,76
24/01/2016	10	<LD	1,39	<LD	<LD	0,65	108,8	0,78	0,25	15,56	3,14
06/03/2016	14	<LD	4,12	1,62	0,04	1,64	16,7	0,09	0,62	13,37	7,63
30/03/2016	25	1,60	2,87	1,58	0,04	1,29	29,6	0,14	0,36	15,79	5,01
11/04/2016	20	<LD	1,71	<LD	<LD	0,86	24,4	n.d	0,21	n.d	2,25
23/04/2016	36	1,41	3,00	1,38	0,03	1,01	140,2	0,11	2,69	756,1	65,8
17/05/2016	7	<LD	0,56	<LD	<LD	0,37	18,2	n.d	n.d	n.d	0,74
29/05/2016	17	<LD	3,02	1,25	<LD	0,99	58,5	0,14	0,53	44,41	5,56
10/06/2016	8	1,54	0,71	<LD	<LD	<LD	70,7	0,05	0,11	3,07	3,15
16/06/2016	28	1,57	1,39	1,51	<LD	0,80	28,9	0,20	0,60	n.d	5,37
22/06/2016	5	<LD	0,20	<LD	<LD	0,20	6,4	n.d	n.d	n.d	0,79
04/07/2016	22	<LD	1,36	<LD	<LD	0,58	18,7	n.d	0,19	n.d	4,27
10/07/2016	25	<LD	2,46	<LD	<LD	0,82	12,7	n.d	0,20	n.d	4,51
16/07/2016	17	1,96	2,18	<LD	<LD	0,87	11,6	n.d	0,22	n.d	2,84
22/07/2016	10	<LD	0,54	<LD	<LD	0,36	38,9	n.d	n.d	n.d	1,45
28/07/2016	6	<LD	0,36	<LD	<LD	0,36	34,7	n.d	n.d	n.d	1,09
03/08/2016	4	<LD	0,19	<LD	<LD	0,19	10,1	n.d	n.d	n.d	1,71
09/08/2016	13	<LD	1,00	<LD	<LD	0,60	16,2	n.d	0,20	n.d	1,60
15/08/2016	17	<LD	0,58	<LD	<LD	0,19	7,4	n.d	n.d	n.d	1,74
21/08/2016	8	<LD	0,39	<LD	<LD	0,19	7,4	n.d	n.d	n.d	0,39
27/08/2016	20	<LD	0,79	<LD	<LD	0,59	82,7	n.d	0,79	n.d	2,76
02/09/2016	11	<LD	1,56	<LD	<LD	0,42	8,9	<LD	0,29	0,13	0,81
08/09/2016	3	<LD	0,61	<LD	<LD	0,41	24,1	n.d	n.d	n.d	0,41

14/09/2016	13	<LD	0,20	<LD	<LD	0,20	5,6	n.d	n.d	n.d	0,41
20/09/2016	2	<LD	0,19	<LD	<LD	0,19	7,0	n.d	n.d	n.d	0,39
02/10/2016	2	<LD	0,38	<LD	<LD	0,19	13,0	n.d	n.d	n.d	0,19
08/10/2016	4	<LD	0,59	<LD	<LD	0,39	35,4	n.d	0,20	n.d	0,79
26/10/2016	2	<LD	0,38	<LD	<LD	0,38	16,1	n.d	n.d	n.d	1,14
01/11/2016	13	<LD	3,99	<LD	<LD	1,47	7,9	n.d	0,63	n.d	2,31
07/11/2016	6	<LD	0,42	<LD	<LD	0,21	4,3	n.d	n.d	n.d	0,42
25/12/2016	11	<LD	1,51	<LD	<LD	0,49	8,0	<LD	0,08	0,44	2,13
31/12/2016	13	<LD	0,89	<LD	<LD	<LD	9,9	<LD	0,17	2,59	4,13
24/01/2017	10	<LD	0,54	<LD	<LD	0,26	9,3	<LD	0,18	1,51	2,67
30/01/2017	5	<LD	0,53	<LD	<LD	0,25	3,3	<LD	0,06	1,53	0,57
05/02/2017	9	<LD	0,40	<LD	<LD	0,27	3,5	<LD	0,12	0,46	1,93
11/02/2017	7	<LD	0,39	<LD	<LD	0,21	3,3	<LD	0,05	1,20	0,87
17/02/2017	11	<LD	0,65	<LD	<LD	0,32	3,8	<LD	0,13	0,69	1,88
01/03/2017	12	<LD	0,60	1,32	<LD	0,38	10,0	<LD	0,10	1,15	3,39
07/03/2017	3	<LD	0,46	<LD	<LD	0,26	5,3	<LD	<LD	0,11	0,70
13/03/2017	7	<LD	0,31	<LD	<LD	0,24	11,6	<LD	0,05	0,16	0,49
30/04/2017	5	<LD	0,37	<LD	<LD	0,28	41,6	<LD	0,11	1,56	1,27
06/05/2017	8	<LD	0,28	<LD	<LD	0,16	9,7	<LD	0,25	0,17	0,96
12/05/2017	7	<LD	0,30	<LD	<LD	0,24	28,0	<LD	0,13	2,27	1,41
18/05/2017	6	<LD	0,27	<LD	<LD	0,16	14,3	<LD	0,08	1,14	1,34
24/05/2017	20	<LD	1,00	<LD	<LD	0,41	41,3	<LD	0,35	4,32	12,94
05/06/2017	21	<LD	1,03	1,03	<LD	0,56	32,2	<LD	0,58	1,72	13,41
11/06/2017	15	<LD	2,51	<LD	<LD	0,71	33,5	<LD	0,13	1,50	2,57
05/07/2017	4	<LD	0,45	<LD	<LD	0,35	44,0	<LD	0,11	3,12	0,84
11/07/2017	11	<LD	0,19	<LD	<LD	0,57	6,0	<LD	<LD	0,19	0,85
23/07/2017	25	<LD	1,11	<LD	<LD	0,89	14,2	<LD	0,45	1,11	3,89
29/07/2017	3	<LD	0,20	<LD	<LD	0,20	3,0	<LD	<LD	0,79	<LD

10/08/2017	4	<LD	0,67	<LD	<LD	0,45	12,7	<LD	<LD	0,22	0,77
22/08/2017	4	<LD	0,20	<LD	<LD	0,20	5,5	<LD	<LD	0,61	<LD
28/08/2017	20	<LD	1,01	<LD	<LD	0,40	10,1	<LD	0,40	0,81	2,67
09/09/2017	14	<LD	0,60	<LD	<LD	0,37	10,7	<LD	0,36	1,07	1,78
15/09/2017	22	<LD	0,65	<LD	<LD	0,44	15,1	<LD	0,44	1,31	2,04
21/09/2017	11	<LD	0,56	<LD	<LD	0,37	6,1	<LD	0,19	0,74	1,51
21/10/2017	8	<LD	0,56	<LD	<LD	0,37	5,9	<LD	0,37	0,93	1,51
27/10/2017	46	2,25	1,03	1,76	<LD	0,62	40,6	0,11	0,31	1,19	2,27
02/11/2017	5	<LD	1,47	<LD	<LD	0,63	24,1	<LD	2,74	1,26	5,76
08/11/2017	4	<LD	0,23	<LD	<LD	<LD	2,9	<LD	<LD	0,23	1,03
14/11/2017	3	<LD	1,04	<LD	<LD	0,42	12,8	<LD	<LD	<LD	0,48
26/11/2017	8	1,30	0,80	<LD	<LD	0,40	31,0	<LD	0,20	0,80	2,05
02/12/2017	4	1,30	0,80	<LD	<LD	0,40	31,4	<LD	0,20	0,80	2,05
08/12/2017	10	3,29	1,26	2,54	<LD	0,84	49,5	0,21	0,42	1,68	2,59

n.d: Não detectado; <LD: Menor ao limite de detecção da amostra

9.4.

Anexo IV: Foto-micrografias e espectros EDX das partículas classificadas de acordo a sua morfologia.

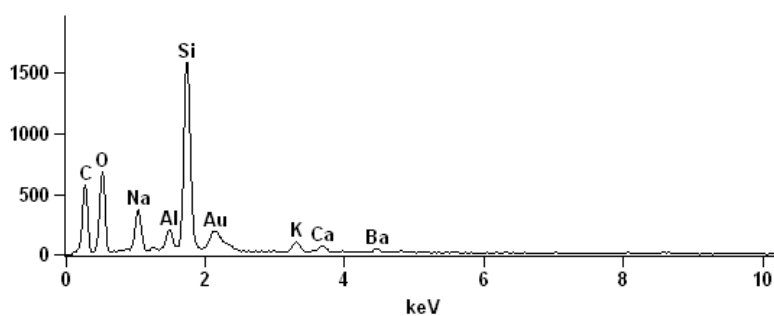
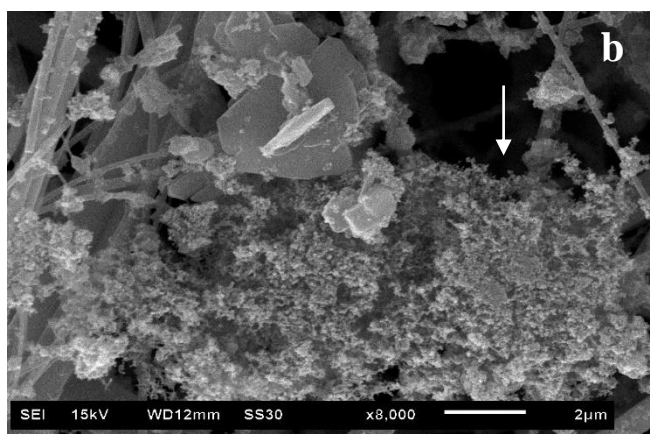
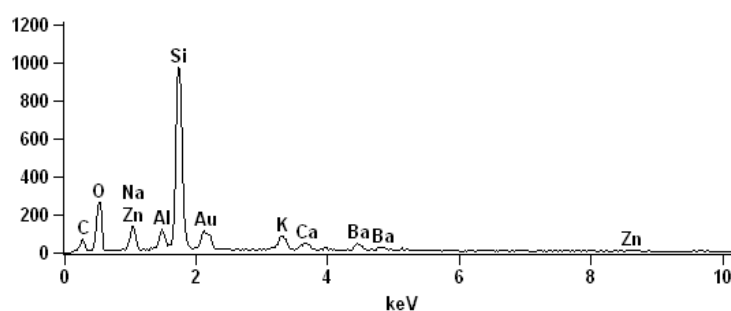
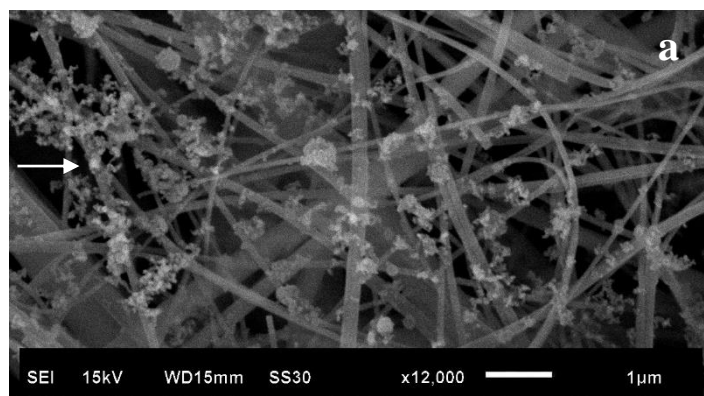


Figura 25. Foto-micrografia e espectro EDX de partículas de fuligem detectadas nos locais urbanos. a) Gávea (P2); b) Cidade de Deus (P4).

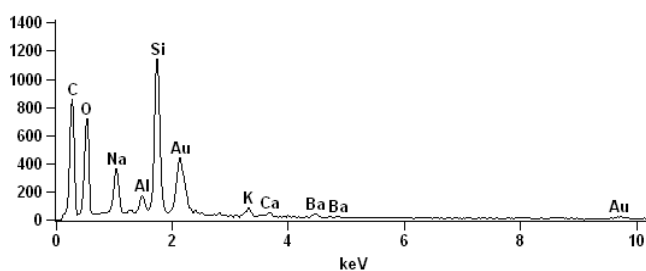
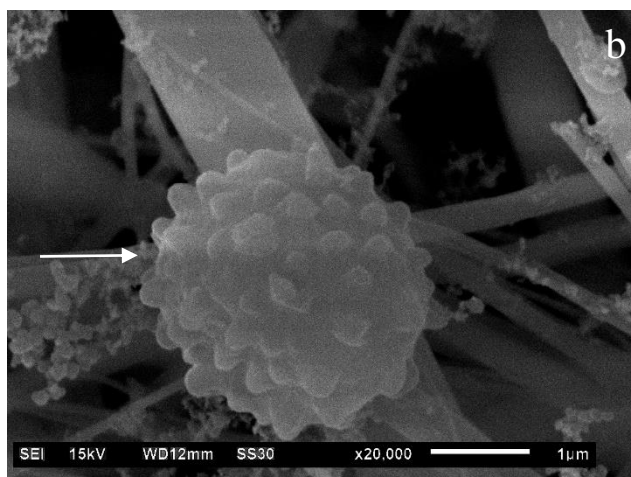
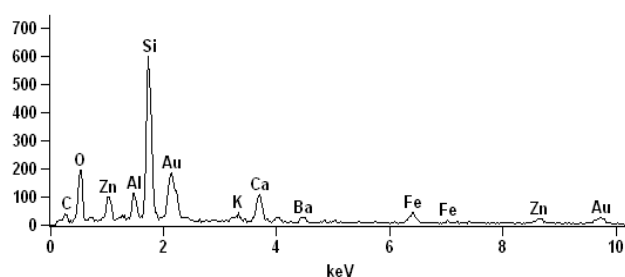
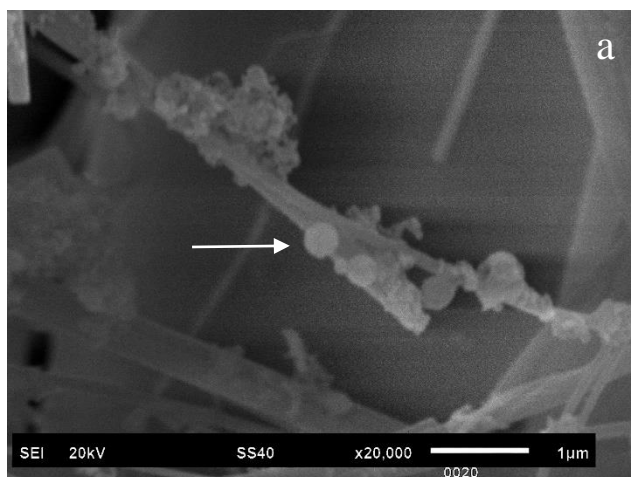


Figura 26. Foto-micrografia e espectro EDX de partículas de acordo com as suas semelhanças morfológicas. a) Partícula esférica observada em Santa Cruz, local industrial (P6); b) Partícula biológica detectada na Gávea, local urbano (P2).

9.5.

Anexo V: Foto-micrografias e espectros EDX das partículas classificadas de acordo a sua composição química.

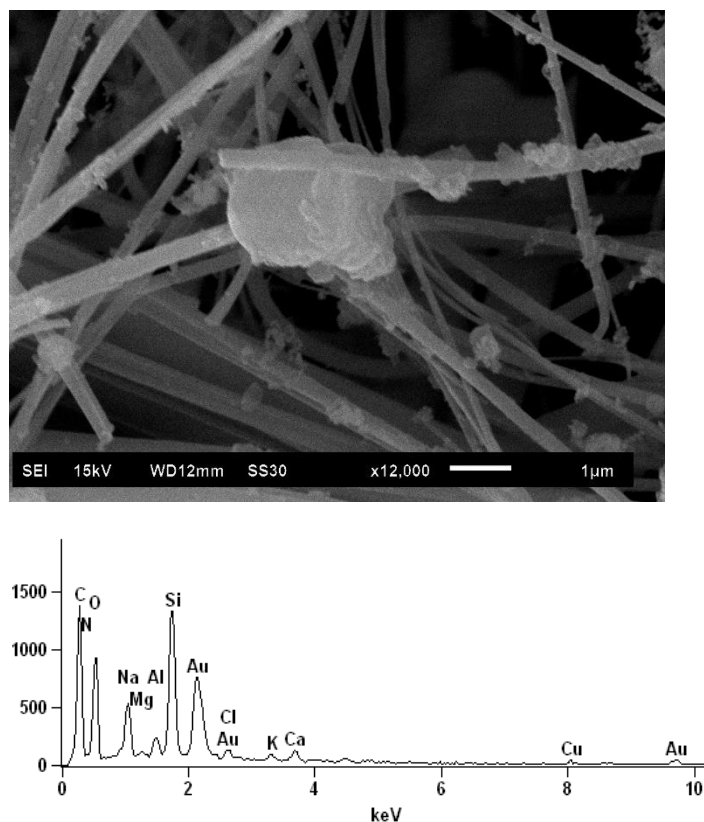


Figura 27. Foto-micrografia e espectro EDX de partícula com teor de cloro observada em Seropédica (P5), local rural.

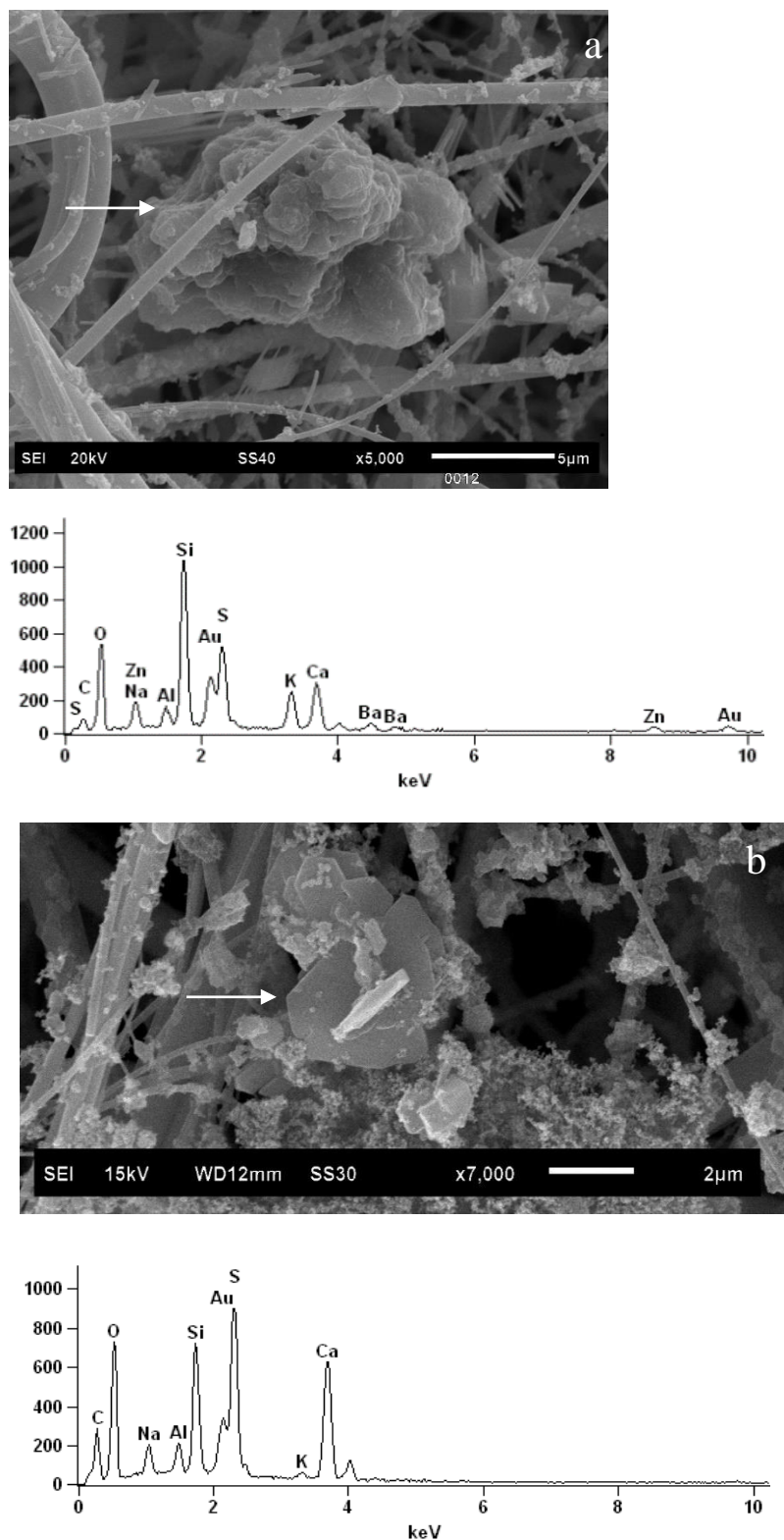


Figura 28. Foto-micrografias e espectro EDX de partículas com teor de enxofre observadas em áreas urbanas localizadas em: a) Copacabana (P1) e b) Cidade de Deus (P4).

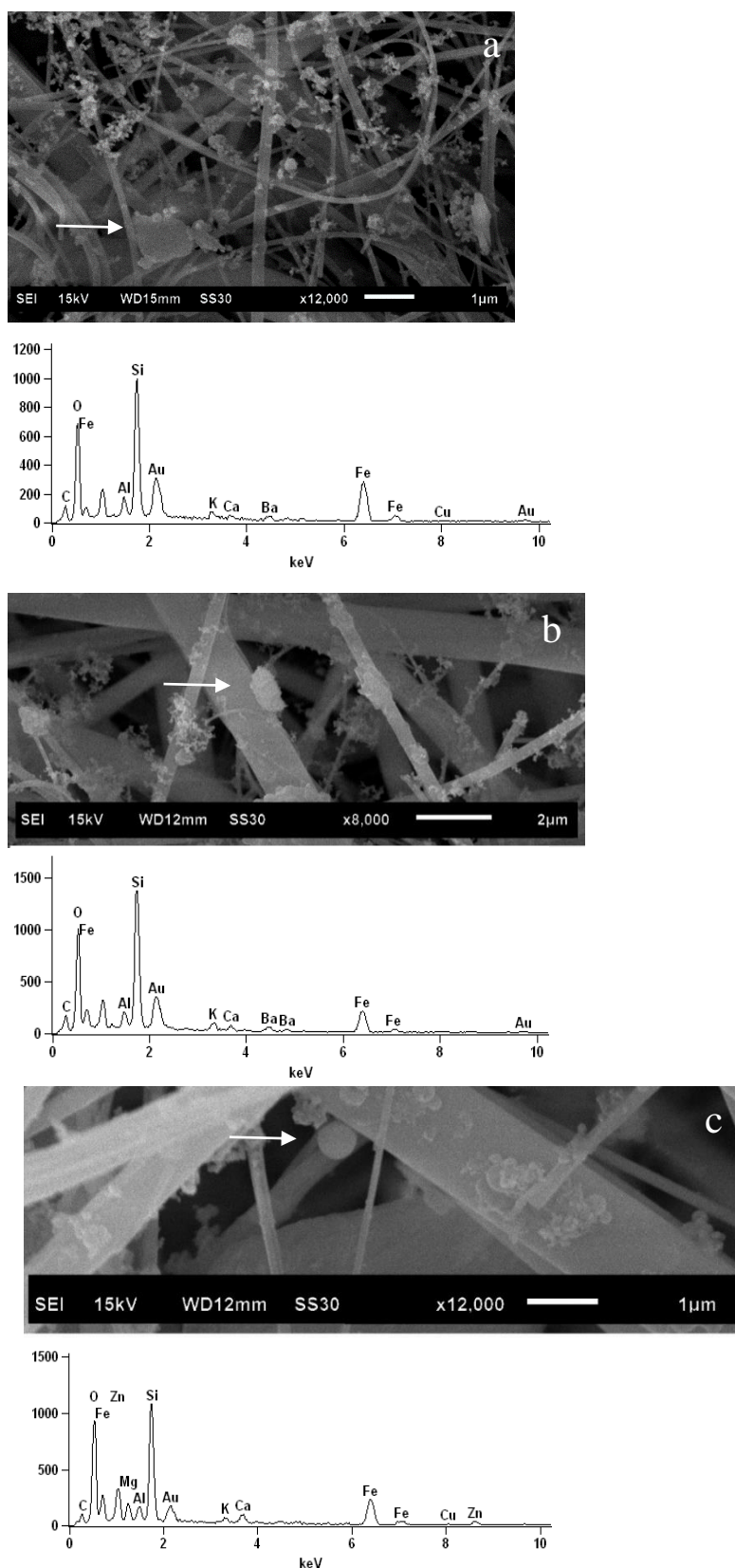


Figura 29. Foto-micrografias e espectros EDX de partículas com teor de ferro observadas em: a-b) Gávea (P2), local urbano; c) Seropédica (P5), local rural.