



**Elizanne Porto de Sousa Justo**

**Avaliação dos níveis e da composição química  
de material particulado em áreas urbanas  
próximas às arenas dos Jogos Olímpicos Rio  
2016**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação  
em Química da PUC-Rio como requisito parcial para  
obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Adriana Gioda

Rio de Janeiro  
Janeiro de 2018



**Elizanne Porto de Sousa Justo**

**Avaliação dos níveis e da composição química  
de material particulado em áreas urbanas  
próximas às arenas dos Jogos Olímpicos Rio  
2016**

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

**Prof<sup>a</sup>. Adriana Gioda**

Orientadora

Departamento de Química – PUC-Rio

**Prof. José Marcus de Oliveira Godoy**

Departamento de Química – PUC-Rio

**Prof. Bruno Bôscaro França**

Prefeitura da Cidade do Rio de Janeiro

**Prof. Carlos German Massone**

Departamento de Química – PUC-Rio

**Prof<sup>a</sup>. Tatiana Dillenburg Saint Pierre**

Departamento de Química – PUC-Rio

**Prof. Márcio da Silveira Carvalho**

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico –PUC-Rio

Rio de Janeiro, 19 de janeiro de 2018

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

### **Elizanne Porto de Sousa Justo**

Graduou-se em Química Bacharelado pela Universidade Federal do Amazonas (UFAM). Possui experiência em: extração de óleo essencial na área de produtos naturais, amostragem de material particulado, análise química de MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub>, análises por cromatografia iônica e espectrometria de massas; fez docência no laboratório de química analítica.

#### Ficha Catalográfica

Justo, Elizanne Porto de Sousa

Avaliação dos níveis e da composição química de material particulado em áreas urbanas próximas às arenas dos Jogos Olímpicos Rio 2016 / Elizanne Porto de Sousa Justo ; orientador: Adriana Gioda. – 2018.

174 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2018.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. MP<sub>2,5</sub>. 3. MP<sub>10</sub>. 4. Jogos Olímpicos. 5. Poluição atmosférica. 6. Íons solúveis em água. I. Gioda, Adriana. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Para meus pais, Eluizete e Raimundo,  
meu irmão Lucas e meus avós, Edna  
e Luiz Justo, pelo amor e suporte ao  
longo dos anos.



## Agradecimentos

A Deus, por estar comigo em cada etapa da minha vida.

Aos meus pais, pelo apoio e amor incondicional, por estarem sempre ao meu lado apesar da distância, pois devo a eles todas as minhas conquistas.

À minha orientadora, Professora Adriana Gioda, por me permitir fazer parte do LQA, por todo o aprendizado ao longo do mestrado, fazendo parte do meu crescimento profissional e pela sua orientação.

À professora Tatiana Saint’Pierre, por me permitir utilizar as instalações e ferramentas do LABSPECTRO para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao INEA, por fornecer as amostras e informações necessárias.

Ao INMET, pelo fornecimento dos dados meteorológicos.

Aos membros da banca examinadora, por gentilmente aceitarem o convite.

À secretaria de Pós-Graduação do departamento de química e à Fátima Almeida, que através do seu profissionalismo e carinho proporciona a todos os alunos, auxílio e informações necessárias para a realização dos processos acadêmicos.

À CAPES e a PUC-Rio pelo auxílio financeiro e por todo o suporte estrutural fornecido.

Ao Rafael Christian, pela dedicação às análises no ICP-MS.

Ao Vinícius Lionel, pela ajuda no programa R, pela amizade e valiosas sugestões para melhora do trabalho.

À Maria Fernanda, pela amizade, conselhos e ajuda ao longo desses dois anos de mestrado.

Aos meus colegas de laboratório, pelos bons momentos e auxílio fundamental para a realização do trabalho, em especial, ao Alex, Enrique, Fernanda e Gabriel.

À minha psicóloga, Márcia, por me ajudar a enfrentar meus medos, por me mostrar uma maneira diferente de enxergar os problemas e por cuidar de mim.

Aos meus amigos, que torceram e vibraram por cada conquista e acompanharam a minha jornada do lado de fora.

Aos meus amigos da pós graduação: Guilherme, Igor, Amanda, Laís, Rafaela e Gabriela pela amizade e companheirismo em meio às dificuldades.

## Resumo

Justo, Elizanne Porto de Sousa; Gioda, Adriana. **Avaliação dos níveis e da composição química de material particulado em áreas urbanas próximas às arenas dos Jogos Olímpicos Rio 2016**. Rio de Janeiro, 2017. 174p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este trabalho tem como finalidade determinar a concentração em massa, caracterizar quimicamente as espécies presentes e identificar as possíveis fontes das amostras de material particulado (MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub>) coletados em locais com (Gericinó, Lagoa e Copacabana) e sem (Botafogo) a influência dos Jogos Olímpicos, no Rio de Janeiro. As amostras de MP foram disponibilizadas pelo Instituto Estadual do Ambiente (INEA) referente ao ano de 2016, sendo os meses de julho a setembro considerados como a temporada Olímpica. A caracterização química das amostras foi realizada por ICP-MS e Cromatografia de Íons (CI). Durante a temporada Olímpica, em 2016, foram reduzidos cerca de 26 % de MP<sub>10</sub>, quando comparados aos anos anteriores na mesma época do ano, por outro lado, o MP<sub>2,5</sub> não foi reduzido. De todos os íons solúveis em água analisados, as maiores concentrações foram obtidas para o NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Na<sup>+</sup> nas duas frações de MP. As altas concentrações dos íons NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sugerem a presença de fontes antropogênicas. A partir do cálculo de nss (*non-sea salt*) foi possível observar que os íons Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> tiveram uma contribuição marinha baixa. Os metais Fe, Cu e Ti foram os majoritários em todas as amostras nas duas frações de MP, enquanto que elementos como Mn, Pb, V e Ni foram detectados como minoritários. Correlações acima de 0,90 foram observadas entre Ti-Mn e Ti-Fe, sugerindo emissões de ressuspensão do solo e fortes correlações entre V-Ni e V-Pb mostram a influência veicular como principal fonte. Finalmente, foi possível observar que houve uma influência dos Jogos Olímpicos na concentração em massa e de algumas espécies no MP<sub>2,5</sub>, enquanto que no MP<sub>10</sub> não foi observada qualquer correlação.

## Palavras-chave

MP<sub>2,5</sub>; MP<sub>10</sub>; Jogos Olímpicos; poluição atmosférica; íons solúveis em água.

## Abstract

Justo, Elizanne Porto de Sousa; Gioda, Adriana (Advisor). **Levels and chemical composition evaluation of particulate matter in urban areas near the arenas of the 2016 Olympic Games.** Rio de Janeiro, 2017. 174p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The main aim of this work was to determine the mass concentration, chemically characterize the species present and identify the possible sources of samples of particulate matter (PM<sub>10</sub> e PM<sub>2.5</sub>) collected at sites with (Gericinó, Lagoa e Copacabana) and without (Botafogo) the influence of the Olympic Games in Rio de Janeiro. The PM samples were obtained from the Instituto Estadual do Ambiente (INEA) relative to the year 2016. The Olympic seasons considered were July to September of 2016. The chemical characterization of the samples was performed by ICP-MS and ion chromatography (IC). PM<sub>10</sub> during the Olympic period were reduced 26 %, when compared to previous years at the same time of the year. On the other hand, PM<sub>2.5</sub> was not reduced during the Olympic period. Of all the water-soluble ions analyzed, the highest concentrations were obtained for NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Na<sup>+</sup> in both fractions of PM. High concentrations of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> suggest the presence of anthropogenic sources. From calculation of non-sea salt was possible to observe that Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> had a low marine contribution. Fe, Cu and Ti were the majority metals of all samples in both fractions of PM, while Mn, Pb, V and Ni were detected as minorities. Correlations above 0.90 are observed between Ti-Mn and Ti-Fe, suggested soil resuspension emissions. Strong correlations coefficients between V-Ni and V-Pb show the vehicular influence as the main source. Finally, it was possible to observe an influence of the Olympic Games in mass concentration and some species in PM<sub>2.5</sub>, while in PM<sub>10</sub> no correlation was observed.

## Keywords

PM<sub>2.5</sub>; PM<sub>10</sub>; Olympic Games; air pollution; water-soluble ions.

## Sumário

1. Introdução	22
1.1. Particulados atmosféricos	22
1.2. Qualidade do Ar	25
1.3. Legislação	28
1.4. Qualidade do Ar no Município do Rio de Janeiro	33
1.5. Efeitos da Poluição Atmosférica na Saúde	36
1.6. Importância da Qualidade do Ar nas Olimpíadas e o seu Impacto	40
2. Objetivo	46
2.1. Objetivo Geral	46
2.2. Objetivos Específicos	46
3. Parte Experimental	47
3.1. Pontos de Amostragem	47
3.2. Amostragem	49
3.3. Tratamento dos Filtros	50
3.3.1. Extração Aquosa	50
3.3.2. Extração Ácida	51
3.4. Técnicas Analíticas e Condições Utilizadas	52
3.4.1. Cromatografia de Íons	52
3.4.2. Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)	57
3.5. Controle de Qualidade	60
3.6. Dados Meteorológicos	61
3.6.1. Trajetória das Massas de Ar	63
3.7. Análise Estatística	63

4. Resultados e Discussão	64
4.1. Controle de Qualidade	64
4.1.1. Análise da água ultrapura e do ácido nítrico	64
4.1.2. Filtros Brancos	64
4.1.3. Análise dos extratos de Filtros Brancos com e sem filtração em Membranas de Acetato de Celulose	65
4.1.4. Avaliação da Eficiência de Extração Ácida (SRM 1648a)	67
4.2. Níveis de Material Particulado	69
4.2.1. MP <sub>2,5</sub>	69
4.2.2. MP <sub>10</sub>	73
4.3. Condições Meteorológicas e as Concentrações de Material Particulado	77
4.3.1. Precipitação	77
4.3.2. Temperatura	80
4.3.3. Velocidade dos Ventos	83
4.4. Composição Química da Fração Solúvel em Água do Material Particulado	85
4.4.1. Balanço de íons	94
4.4.2. Contribuição Marinha na Composição do Material Particulado	95
4.4.3. Formação de Espécies Secundárias	101
4.4.4. Ânions de Ácidos Carboxílicos	103
4.5. Composição Química da Fração Ácida	105
4.5.1. Fator de Enriquecimento	113
4.6. Influência das Trajetórias nas Massas de Ar	114
5. Conclusão	121
6. Referências bibliográficas	125
7. Anexo I	137
7.1. Curvas Analítica para Cromatografia Iônica	137
7.2. Curvas Analítica para ICP-MS	139

8. Anexo II	141
8.1. Cromatogramas Obtidos na Análise por CI	141
8.1.1. Ânions	141
8.1.2. Cátions	142
9. ANEXO III	143
9.1. Resultados Aquosos por Estação	143
9.2. Resultados dos Extratos Ácidos por Estação	158
10. Anexo IIII	167
10.1. Precipitação Mensal	167
10.2. Temperatura Média Mensal	168
10.3. Velocidade dos Ventos por Estação (Rosa dos Ventos)	170

## Lista de Figuras

Figura 1. Esquema dos mecanismos primário e secundário na formação do aerossol atmosférico (Alves, 2005).	23
Figura 2. Diagrama do problema da poluição do ar adaptado por Seinfeld (1986).	26
Figura 3. Representação das áreas de deposição das partículas no sistema respiratório variando os seus tamanhos. Fonte: (Kim et al., 2015).	39
Figura 4. Vista panorâmica das áreas de estudo, com os pontos de amostragem selecionados. Fonte: Google Earth.	49
Figura 5. Vista panorâmica das áreas de estudo, com os pontos de amostragem de MP selecionados e das estações de monitoramento de precipitação. Fonte: Google Earth.	62
Figura 6. Concentrações dos íons presentes nos extratos de filtros brancos com e sem a filtração em membrana de acetato de celulose de 0,45 µm.	66
Figura 7. Concentrações diárias de MP <sub>2,5</sub> do ano de 2015 na estação da Lagoa e os padrões diários determinados pela OMS e EPA.	71
Figura 8. Concentrações diárias de MP <sub>2,5</sub> do ano de 2016 na estação da Lagoa e os padrões diários determinados pela OMS e EPA.	72
Figura 9. Concentrações diárias de MP <sub>2,5</sub> de julho a dezembro de 2016 na estação de Copacabana e os padrões diários determinados pela OMS e EPA.	72
Figura 10. Concentrações diárias de MP <sub>10</sub> do ano de 2016 na estação de Gericinó e os padrões diários determinados pela OMS e CONAMA.	76
Figura 11. Concentrações diárias de MP <sub>10</sub> referente ao ano de 2016 da estação de Botafogo e os padrões diários determinados pela OMS e CONAMA.	76
Figura 12. Influência da precipitação na concentração de MP <sub>2,5</sub> na estação de Copacabana.	78



Figura 13. Influência da precipitação na concentração de $MP_{2,5}$ na estação da Lagoa.	79
Figura 14. Influência da precipitação na concentração de $MP_{10}$ na estação de Gericinó.	79
Figura 15. Influência da precipitação na concentração de $MP_{10}$ na estação de Botafogo.	80
Figura 16. Influência da temperatura na concentração de $MP_{2,5}$ na atmosfera, na estação de Copacabana.	81
Figura 17. Influência da temperatura na concentração de $MP_{2,5}$ na atmosfera, na estação da Lagoa.	82
Figura 18. Influência da temperatura na concentração de $MP_{10}$ na atmosfera, na estação de Botafogo.	82
Figura 19. Influência da temperatura na concentração de $MP_{10}$ na atmosfera, na estação de Gericinó.	83
Figura 20. Influência da velocidade dos ventos na concentração de $MP_{10}$ na estação de Gericinó.	84
Figura 21. Influência da velocidade dos ventos na concentração de $MP_{2,5}$ na estação da Lagoa.	84
Figura 22. Representatividade das espécies iônicas em $MP_{10}$ na estação de Botafogo.	86
Figura 23. Representatividade das espécies iônicas em $MP_{10}$ na estação de Gericinó.	86
Figura 24. Representatividade das espécies iônicas em $MP_{2,5}$ na estação de Copacabana.	87
Figura 25. Representatividade das espécies iônicas em $MP_{2,5}$ na estação da Lagoa.	88
Figura 26. Representatividade das espécies iônicas em $MP_{2,5}$ na estação da Lagoa no ano de 2015.	88
Figura 27. Concentração da distribuição não marinha dos pontos de amostragem de $MP_{10}$ e $MP_{2,5}$ . PNO: Período não olímpico; PO: Período olímpico.	99
Figura 28. Frações iônicas não salinas dos pontos de amostragem de $MP_{10}$ e $MP_{2,5}$ . PNO: Período não olímpico; PO: Período olímpico.	100

Figura 29. Concentração média do ânion oxalato nos quatro pontos de amostragem. PO: período Olímpico; PNO: período não Olímpico.	103
Figura 30. Correlação da contribuição não marinha do $K^+$ com o oxalato do período olímpico em Botafogo.	104
Figura 31. Elementos minoritários para as estações de monitoramento de $MP_{2,5}$ .	108
Figura 32. Elementos minoritários para as estações de monitoramento de $MP_{10}$ .	109
Figura 33. Trajetórias de massas de ar de origem marítima. (a) Recirculação de massas de ar, (b) Massas de ar de origem norte do Oceano Atlântico Sul e (c) Massas de ar de origem sul do Oceano Atlântico Sul.	115
Figura 34. Trajetórias de massas de ar de origem mista. (a) Trajetória Mista-Marítima, (b) Trajetória Mista-Continental e (c) Massa de ar de origem do Oceano Pacífico.	116
Figura 35. Distribuição das concentrações médias anuais dos íons do $MP_{10}$ (Botafogo), de acordo com as trajetórias das massas de ar.	118
Figura 36. Distribuição das concentrações médias anuais dos íons de $MP_{2,5}$ (Lagoa), de acordo com as trajetórias das massas de ar.	118
Figura 37. Distribuição das concentrações médias anuais dos metais de $MP_{10}$ (Botafogo), de acordo com as trajetórias das massas de ar.	119
Figura 38. Distribuição das concentrações médias anuais dos metais de $MP_{2,5}$ (Lagoa), de acordo com as trajetórias das massas de ar.	120
Figura 39. Precipitação mensal acumulada para as estações de Anchieta, Copacabana, Jardim Botânico e Urca no ano de 2016. Fonte: Sistema Alerta Rio.	167
Figura 40. Médias mensais para temperatura observada no ano de 2016 nas estações Urca, Gericinó, Lagoa e Copacabana. Fonte: Portal INEA e INMET.	169
Figura 41. Rosa dos ventos da região de Gericinó para o período de janeiro a dezembro de 2016.	170

Figura 42. Temperatura e Umidade Relativa das massas de ar da região de Gericinó para o período de janeiro a dezembro de 2016. RH: umidade relativa.	171
Figura 43. Rosa dos ventos da região da Urca para o período de janeiro a dezembro de 2016.	171
Figura 44. Temperatura e Umidade Relativa das massas de ar da região da Urca para o período de janeiro a dezembro de 2016. RH: umidade relativa.	172
Figura 45. Rosa dos ventos da região da Lagoa para o período de janeiro a dezembro de 2016.	172
Figura 46. Temperatura e Umidade Relativa das massas de ar da região da Lagoa para o período de janeiro a dezembro de 2016. RH: umidade relativa.	173
Figura 47. Rosa dos ventos da região de Copacabana para o período de janeiro a dezembro de 2016.	173
Figura 48. Temperatura e Umidade Relativa das massas de ar da região de Copacabana para o período de janeiro a dezembro de 2016. RH: umidade relativa.	174

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Padrões nacionais de qualidade do ar em vigor nos EUA. Fonte: (EPA)	29
Tabela 2. Recomendações da OMS para concentrações ambientais de poluentes atmosféricos. Fonte: (WHO, 2005).	30
Tabela 3. Padrões nacionais de qualidade do ar em vigor no Brasil. Fonte: (CONAMA, 1990).	32
Tabela 4. Níveis críticos de poluição do ar no Brasil. Fonte: (CONAMA, 1990).	33
Tabela 5. Efeitos patogênicos dos poluentes inaláveis. Fonte: (Raabe, 1999).	37
Tabela 6. Redes de monitoramento de qualidade do ar. Fonte: (INEA, 2016).	47
Tabela 7. Condições operacionais utilizadas para análise dos extratos aquosos por Cromatografia de Íons (CI) (Dionex ICS 5000, Thermo Scientific, EUA).	53
Tabela 8. Limites de Detecção e Quantificação dos ânions.	56
Tabela 9. Limite de Detecção e Quantificação dos cátions.	56
Tabela 10. Condições operacionais para o ICP-MS.	58
Tabela 11. Limites de Detecção e Quantificação empregados nos dados experimentais.	60
Tabela 12. Avaliação da recuperação dos elementos presentes no material certificado SRM 1648a em função do método de extração.	68
Tabela 13. Concentrações de MP <sub>2,5</sub> para estação da Lagoa, compreendendo os anos de 2013 a 2017. Fonte: (INEA).	69
Tabela 14. Concentrações de MP <sub>2,5</sub> para a estação de Copacabana, compreendendo os anos de 2011 a 2017. Fonte: (INEA).	70
Tabela 15. Concentrações de MP <sub>10</sub> para estação de Gericinó, compreendendo os anos de 2014 a 2017. Fonte: (INEA).	74
Tabela 16. Concentrações de MP <sub>10</sub> para estação de Botafogo, compreendendo os anos de 2011 a 2017. Fonte: (INEA).	74

Tabela 17. Níveis de concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ ) dos íons solúveis em água para as amostras de Botafogo e Gericinó ( $\text{MP}_{10}$ ).	92
Tabela 18. Níveis de concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ ) dos íons solúveis em água para as amostras da estação da Lagoa ( $\text{MP}_{2,5}$ ).	93
Tabela 19. Níveis de concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ ) dos íons solúveis em água para as amostras da estação de Copacabana ( $\text{MP}_{2,5}$ ).	94
Tabela 20. Concentrações médias dos elementos majoritários da composição química dos extratos ácidos para aerossóis $\text{MP}_{10}$ das estações de Botafogo e Gericinó.	107
Tabela 21. Concentrações médias dos elementos majoritários da composição química dos extratos ácidos para aerossóis $\text{MP}_{2,5}$ das estações de Copacabana e Lagoa.	107
Tabela 22. Correlação entre os metais encontrados em $\text{MP}_{10}$ na estação de Gericinó.	111
Tabela 23. Correlação entre os metais encontrados em $\text{MP}_{10}$ na estação de Botafogo.	111
Tabela 24. Correlação entre os metais encontrados em $\text{MP}_{2,5}$ na estação de Copacabana.	112
Tabela 25. Correlação entre os metais encontrados em $\text{MP}_{2,5}$ na estação da Lagoa.	112
Tabela 26. Fator de enriquecimento para os metais presentes no $\text{MP}_{10}$ nas estações de Botafogo e Gericinó.	114
Tabela 27. Concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras em Gericinó ( $\text{MP}_{10}$ ) referente ao ano de 2016.	144
Tabela 28. Concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras em Gericinó ( $\text{MP}_{10}$ ) referente ao ano de 2016 (Continuação).	146
Tabela 29. Concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras em Botafogo ( $\text{MP}_{10}$ ) referente ao ano de 2016.	148

Tabela 30. Concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras em Botafogo ( $\text{MP}_{10}$ ) referente ao ano de 2016 (Continuação).	150
Tabela 31. Concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras de Copacabana referente ao ano de 2016 ( $\text{MP}_{2,5}$ ).	152
Tabela 32. Concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras de Copacabana ( $\text{MP}_{2,5}$ ) referente ao ano de 2016 (Continuação).	153
Tabela 33. Concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras da Lagoa referente ao ano de 2016 ( $\text{MP}_{2,5}$ ).	154
Tabela 34. Concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras da Lagoa ( $\text{MP}_{2,5}$ ) referente ao ano de 2016 (Continuação).	155
Tabela 35. Concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras da Lagoa referente ao ano de 2015 ( $\text{MP}_{2,5}$ ).	156
Tabela 36. Concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras da Lagoa ( $\text{MP}_{2,5}$ ) referente ao ano de 2015 (Continuação).	157
Tabela 37. Concentrações ( $\text{ng m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos ácidos de amostras em Gericinó ( $\text{MP}_{10}$ ) referente ao ano de 2016.	158
Tabela 38. Concentrações ( $\text{ng m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos ácidos de amostras em Botafogo ( $\text{MP}_{10}$ ) referente ao ano de 2016.	160
Tabela 39. Concentrações ( $\text{ng m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos ácidos de amostras de Copacabana ( $\text{MP}_{2,5}$ ) referente ao ano de 2016.	162
Tabela 40. Concentrações ( $\text{ng m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos ácidos de amostras da Lagoa ( $\text{MP}_{2,5}$ ) referente ao ano de 2016.	163

Tabela 41. Concentrações ( $\text{ng m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos ácidos de amostras da Lagoa ( $\text{MP}_{2,5}$ ) referente ao ano de 2015.

165

## Lista de Abreviaturas

**AIS** – Aerossóis Inorgânicos Secundários

**CI** – Cromatografia Iônica

**COI** – Comitê Olímpico Internacional

**Conama** – Conselho Nacional do Meio Ambiente

**COSV** – Compostos Orgânicos Semi-voláteis

**COV** – Compostos Orgânicos Voláteis

**ENE** – Leste-nordeste

**ESE** – Leste-sudeste

**FE** – Fator de Enriquecimento

**FECAM** – Fundo Estadual de Conservação Ambiental e Desenvolvimento Urbano

**HPA** – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

**HYSPLIT** – Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectories

**ICP-MS** – Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry  
(Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado)

**INEA** – Instituto Estadual do Ambiente

**INMET** – Instituto Nacional de Meteorologia

**LD** – Limite de Detecção

**LQ** – Limite de Quantificação

**MEP** – Ministry of Environmental Protection

**MP** – Material Particulado

**MP<sub>2,5</sub>** – Material Particulado de diâmetro até 2,5  $\mu\text{m}$

**MP<sub>10</sub>** – Material Particulado de diâmetro até 10  $\mu\text{m}$

**NNW** – Norte-noroeste

**OMS** – Organização Mundial da Saúde

**ONU** – Organização das Nações Unidas

**PSS** – Período Sazonal Seco

**PSU** – Período Sazonal Úmido

**PTS** – Partículas Totais em Suspensão

**SEA** – Secretaria do Estado do Ambiente

**SRM** – Standard Reference Material (material de referência padrão)



**SSE** – Sul-sudeste

**USEPA** – Agência Norte-Americana de Proteção Ambiental

**WNW** – Oeste-noroeste

**WSW** – Oeste-sudoeste

# 1

## Introdução

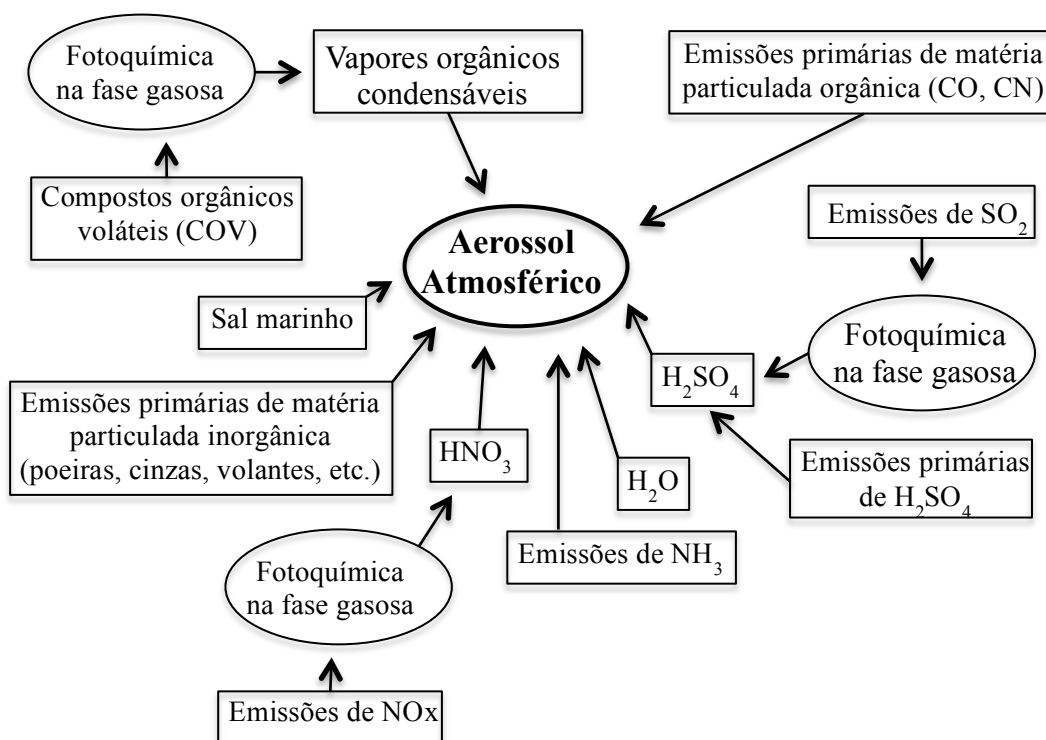
### 1.1

#### Particulados atmosféricos

Aerossóis são dispersões de particulados sólidos e líquidos suspensas na atmosfera com dimensões que variam de  $0,002\ \mu\text{m}$  a  $100\ \mu\text{m}$ . Os aerossóis podem se dividir em três grupos distintos de particulados tomando como base os seus intervalos de tamanho: 1) com diâmetro entre  $0,01$  a  $0,08\ \mu\text{m}$ , conhecidos como faixa de núcleos de Aitken; 2) com diâmetro variando de  $0,08$  a  $2\ \mu\text{m}$ , conhecidos como faixa de acumulação ou particulados finos e 3) particulados grossos com diâmetro entre  $2,5$  e  $10\ \mu\text{m}$  (Lenzi e Favero, 2014). Para fins de avaliação da qualidade do ar os aerossóis são preferencialmente chamados de material particulado (MP). Atualmente, as partículas totais em suspensão (PTS), com diâmetros de até  $100\ \mu\text{m}$ , não estão sendo mais monitoradas na maioria dos países. O material particulado fino ( $\text{MP}_{2,5}$ ) e o grosso ( $\text{MP}_{10}$ ) fazem parte dos principais parâmetros avaliados para definir a qualidade do ar em um determinado local.

O MP pode ter fontes naturais ou antrópicas e são emitidos como partículas de origem primária, aquelas diretamente expelidas para atmosfera, ou formadas por processos secundários, isto é, por transformação de gases precursores (Fuzzi et al., 2015). As partículas primárias tendem a constituir a fração grossa do material particulado e, as secundárias, a fração fina. As partículas grossas são geralmente produzidas mecanicamente pela fragmentação de partículas maiores e transferidas para atmosfera pela ação dos ventos, como é o caso de erupções vulcânicas, fogos florestais, gases derivado de certas atividades industriais e viárias, poeira do solo, fragmentos de folhas, grãos de pólen e dos borrifos de água do mar (também chamado de “spray” marinho) (Alves, 2005; Seinfeld e Pandis, 2006). As partículas finas são formadas na atmosfera, a partir

de mecanismos de nucleação e condensação de vapores quentes, seguida de coagulação e aglomeração, e de reações químicas entre gases (conversão gás-partícula) (Seinfeld e Pandis, 2006). A Figura 1 apresenta, de forma esquemática, as fontes de emissão direta e os mecanismos secundários na formação dos aerossóis.



**Figura 1.** Esquema dos mecanismos primário e secundário na formação do aerossol atmosférico (Alves, 2005).

Dentre os principais componentes químicos do material particulado podem ser encontradas espécies solúveis em água, como íons inorgânicos – principalmente nitrato, sulfato e amônio – e compostos orgânicos, como ânions de ácidos monocarboxilados e dicarboxilados e alguns metais (Jacobson, 2002; Fuzzi et al., 2015). A composição química do material particulado pode variar de acordo com o seu tamanho. A fração grossa é constituída, principalmente, por  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{K}^+$ , apresentando uma importante contribuição dos sais marinhos nas regiões costeiras (Tegen et al., 1997). Óxidos de Si, Al, Mg, Ti e Fe, também estão presentes no material particulado, fazendo parte da composição de poeiras trazidas principalmente por ressuspensão do solo ou de minérios, sendo estes componentes em maior concentração em  $\text{MP}_{10}$  do que em  $\text{MP}_{2,5}$ , na maioria

das áreas urbanas (Visser et al., 2015). Os compostos de ferro presentes na poeira do solo absorvem a radiação visível contribuindo para o aquecimento atmosférico, enquanto a dispersão de partículas contendo minerais leva ao resfriamento da superfície. Esses efeitos podem afetar a circulação do vento e o clima em uma escala regional (Fuzzi et al., 2015). Ginoux et al. (2012) observaram que 75 % das emissões de poeiras são de origem natural, enquanto 25 % estão relacionadas a emissões antropogênicas.

O material particulado fino é composto principalmente de compostos inorgânicos derivados de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ , derivados de compostos orgânicos voláteis (COV) e metais como Pb, Cd, V, Ni, Cu e Zn (Fuzzi et al., 2015). Os compostos contendo enxofre são originados principalmente por reações químicas de  $\text{SO}_2$ , provenientes de processos biológicos, vulcões ou da queima de combustíveis fósseis que se oxidam na atmosfera a ácido sulfúrico. Os gases na atmosfera que contêm nitrogênio, derivam da oxidação e neutralização de compostos de  $\text{NO}_x$  e  $\text{NH}_3$  naturalmente emitidos ou resultantes de atividades antrópicas, dando origem ao ácido nítrico e nitrato de amônia, respectivamente. O  $\text{NH}_3$ , por sua vez, desempenha um papel importante na neutralização do ácido sulfúrico também, transformando-o em sulfato de amônio (Flagan e Seinfeld, 1988). Essas reações resultam na formação de aerossóis inorgânicos secundários (AIS).

Os compostos orgânicos semi-voláteis (COSV), encontrados no material particulado, constituem uma grande parte da fração fina. Neles pode-se encontrar n-alcanos, ácidos n-alcanóicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), álcoois, entre outros que são emitidos de forma direta a partir de fontes naturais (plantas) ou antropogênicas, como emissões veiculares e queima de madeira. A sua presença em amostras ambientais geralmente representa riscos para a saúde, especialmente aquelas relacionadas com doenças cardiopulmonares (Sousa et al., 2016).

Dependendo do tamanho do particulado sua permanência na atmosfera varia de dias a semanas, podendo ser transportado a longas distâncias por correntes eólicas, interferindo na química e física da atmosfera. Particulados finos podem permanecer durante semanas na atmosfera e percorrer distâncias de 100 a 1000 km, enquanto partículas grossas permanecem de minutos a horas na atmosfera e podem percorrer distâncias de 1 a 10 km (Srimuruganandam e

Nagendra, 2012).

Em termos gerais, os processos de remoção principais dos aerossóis na atmosfera ocorrem basicamente por deposição seca e úmida. A deposição seca ocorre devido à ação da gravidade sobre as partículas, enquanto a deposição úmida ocorre por remoção de partículas devido à precipitação (Jacobson, 2002; Lenzi e Favero, 2014).

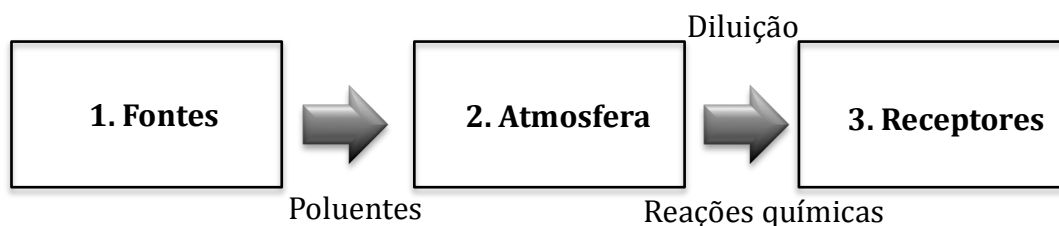
## 1.2

### Qualidade do Ar

A atmosfera tem sido refúgio intermediário de emissões naturais e antropogênicas, provocando alterações sensíveis na qualidade do ar. O crescimento econômico e demográfico tem causado um aumento significativo de emissões antrópicas de gases e partículas (Santana et al., 2012). Este crescimento acelerado nas últimas décadas, em sua grande maioria tumultuado, ocasionou fortes influências nas zonas urbanas. Tal fenômeno, combinado com o processo de industrialização, comprova os altos níveis de poluição atmosférica urbana, afetando a qualidade de vida de milhões de pessoas (Zhu et al., 2012).

A poluição do ar refere-se tipicamente a um conjunto de poluentes potencialmente tóxicos que passaram a ser legislados. Este grupo de poluentes é composto pelo chumbo (Pb), monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), ozônio (O<sub>3</sub>) e material particulado (MP). Dentre estes poluentes, destacam-se as emissões de particulados, uma vez que são comprovados os efeitos na saúde humana e nos ecossistemas (Zhu et al., 2012). De fato, sempre existirá na atmosfera uma “mistura de gases e particulados”, no entanto, o nível de concentração pode não ser adequada à manutenção da vida em condições ideais, que é o que ocorre quando o ar está poluído.

O processo de poluição do ar pode ser esquematizado conforme a Figura 2 abaixo (Seinfeld, 1986):



**Figura 2.** Diagrama do problema da poluição do ar adaptado por Seinfeld (1986).

Os poluentes são produzidos e emitidos para a atmosfera pelos diversos tipos de fontes antropogênicas ou naturais. A atividade antrópica, por sua vez, intensifica a poluição do ar com o lançamento contínuo de grandes quantidades de substâncias. Os poluentes provenientes da emissão veicular são a principal causa da má qualidade do ar nas grandes cidades do mundo e, mesmo com o uso de catalisadores, mudanças no combustível e redução no tamanho dos veículos, não há redução dos níveis, pois há o aumento constante da frota, que resulta no aumento das emissões (Mage et al., 1996).

A atmosfera funciona como um meio de transporte, onde ocorrem interações sob o ponto de vista físico e químico. A detecção é estabelecida determinando a concentração do poluente nos receptores. A exposição dos receptores pode ser a partir do seres humanos, animais, plantas ou materiais (Seinfeld, 1986).

A Resolução N.º 003 de 28 de Junho de 1990 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), define como poluente atmosférico “qualquer forma de matéria ou energia com intensidade em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar:

- impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde;
- inconveniente ao bem estar público;
- causador de danos aos materiais, à fauna e flora; e
- prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.”

Devido isso, diversos estudos são realizados ao redor do mundo. No Brasil a maior parte da poluição está relacionada com a queima de biomassa, o problema mais sério de poluição atmosférica verificado no Brasil é a emissão de material particulado pelas indústrias e pelo setor de transporte (Miguel, 1992). Estudos

relacionados a qualidade do ar no Brasil foram realizados nos últimos anos.

Pacheco et al. (2017) avaliaram criticamente aspectos como, frota de veículos, tipo de combustível utilizado, suas emissões e concentrações de material particulado ( $MP_{2,5}$  e  $MP_{10}$ ), em três das áreas metropolitanas mais poluídas do Brasil (São Paulo, Rio de Janeiro e Belo Horizonte). No estudo, dividiram as frotas de veículos em três categorias: veículos leves (LDV), veículos pesados (HDV) e motocicletas. Os HDVs formam uma fração relativamente baixa no total de veículos, mas representam 90 % do MP liberado através de veículos rodoviários. Os LDVs brasileiros emitem em torno de  $0,0011g$  de (MP)  $km^{-1}$ , enquanto os HDVs podem ultrapassar a  $0,0120g$  de (MP)  $km^{-1}$ . De junho de 2007 a agosto de 2008 os inventários nacionais registraram as maiores concentrações de  $MP_{2,5}$  no inverno, onde se apresenta um clima mais seco, frio e de baixa precipitação, acarretando no aumento de material particulado. São Paulo foi a cidade que apresentou concentração média mais elevada, seguida do Rio de Janeiro e Belo Horizonte. Em geral, as concentrações de  $MP_{10}$  nas áreas metropolitanas estudadas parecem estar de acordo com as regulamentações nacionais, mas foram até três vezes acima das diretrizes da Organização Mundial de Saúde (OMS) no período de 2006 a 2015. São Paulo e Rio de Janeiro foram as cidades que apresentaram maiores médias anuais de concentração de  $MP_{10}$ .

Com a finalidade de caracterizar a composição química de material particulado ( $MP_{2,5}$  e  $MP_{10}$ ) coletados em áreas urbanas no estado de São Paulo (São Paulo e Piracicaba), foram analisados vários componentes, dentre eles, íons inorgânicos e orgânicos, anidridos de monossacarídeos e carbono orgânico elementar. Na cidade de São Paulo as amostras de material particulado foram coletadas em áreas urbanas e industriais, enquanto em Piracicaba foram coletadas em área apenas urbanas. Os resultados obtidos mostraram que as concentrações de  $MP_{2,5}$  e  $MP_{10}$ , coletados em São Paulo no período de agosto, pode ter sido influenciado pela queima da cana de açúcar, acarretando em concentrações mais altas. Em Piracicaba, coletado no período de novembro, obtiveram concentrações mais baixas, quando os eventos de queima de cana de açúcar já foram escassos nessa época do ano. Quanto aos íons inorgânicos, o sulfato, nitrato e amônio foram os principais componentes em ambos os tamanhos ( $MP_{2,5}$  e  $MP_{10}$ ), tanto em São Paulo quanto em Piracicaba. As altas concentrações de sulfato e nitrato nas partículas indicam forte influência nas emissões dos veículos. (Souza, et al.,

2014).

O aumento das emissões de poluentes para a atmosfera e a sua diversidade é consequência do aumento da queima de combustíveis fósseis, do desenvolvimento industrial, do aumento da circulação de veículos e do crescimento populacional. Com isso, tornou-se evidente que a contaminação atmosférica pode trazer consequências muito graves para todos os seres vivos. Surge então a necessidade de se estabelecer um limite tolerável para a emissão de poluentes no ar, sem que isso cause mal para a população e meio ambiente.

### 1.3 Legislação

Um padrão de qualidade do ar define o limite máximo para a concentração de um componente atmosférico que garanta a proteção da saúde e do bem estar da população. Geralmente, são baseados em estudos sobre os efeitos produzidos por poluentes específicos e são fixados em níveis que possam propiciar uma margem de segurança adequada (Lisboa e Kawano, 2007).

Na década de 60, os Estados Unidos estabeleceram, após episódios agudos de poluição do ar em centros urbanos, padrões de qualidade do ar. Para promover esse controle, em 1970, foi criada a Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA), que tinha como atribuições definir os padrões da qualidade do ar, elaborar estudos, coletar e sistematizar dados. Tais atribuições ganharam reforço com a aprovação, pelo Congresso dos EUA, da Lei do Ar Limpo (Clean Air Act - CAA), marcando o começo de esforços para o controle da poluição do ar nos EUA (Santana et al., 2012).

Em 1971 foram aprovados os padrões nacionais de qualidade do ar ("National Ambient Air Quality Standards" – NAAQS). Atualmente, os poluentes legislados ("criteria air pollutants") são o monóxido de carbono (CO), chumbo (Pb), dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), ozônio (O<sub>3</sub>), material particulado (MP<sub>2,5</sub> e MP<sub>10</sub>) e dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>). Os valores com o ano da última atualização estão apresentados na Tabela 1.



**Tabela 1.** Padrões nacionais de qualidade do ar em vigor nos EUA. Fonte: (EPA)

Poluente	Primário e/ou Secundário	Tempo de Amostragem	Concentração	Observação
<b>CO (2011)</b>	Primário	8 h	9 ppm	Não deve exceder mais que uma vez ao ano
		1 h	35 ppm	
<b>Chumbo (2008)</b>	Primário e Secundário	Média móvel trimestral	$0,15 \mu\text{g m}^{-3}$	Não deve ser ultrapassado
<b>NO<sub>2</sub> (2010)</b>	Primário	1 h	100 ppb	Percentil 98 sobre médias de 3 anos
	Primário e Secundário	Anual	53 ppb	Média anual
<b>Ozônio (2008)</b>	Primário e Secundário	8 h	0,075 ppm	Quarta maior média máxima diária de 8 horas anual sobre médias de 3 anos
<b>MP<sub>2,5</sub> (2006)</b>	Primário	Anual	$12 \mu\text{g m}^{-3}$	Média anual as sobre médias de 3 anos
	Secundário	Anual	$15 \mu\text{g m}^{-3}$	
	Primário e Secundário	24 h	$35 \mu\text{g m}^{-3}$	Percentil 98 sobre médias de 3 anos
<b>MP<sub>10</sub> (2006)</b>	Primário e Secundário	24 h	$150 \mu\text{g m}^{-3}$	Não deve ser excedido mais de uma vez ao ano sobre médias de 3 anos
<b>SO<sub>2</sub> (2010)</b>	Primário	1 h	75 ppb	Percentil 99 das máximas de 1 h diária, média de 3 anos
	Secundário	3 h	0,5 ppm	Não deve exceder mais que uma vez ao ano

Os padrões primários de qualidade do ar se referem às concentrações de poluentes que, quando ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população, podendo ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e médio prazo (CONAMA, 1989). Enquanto os padrões secundários se referem às concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e flora, aos

materiais e meio ambiente em geral, podendo ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo-se em meta de longo prazo (CONAMA, 1989).

Como organismo pertencente ao sistema da Organização das Nações Unidas (ONU), a Organização Mundial da Saúde (OMS) tem como uma de suas principais atividades estabelecer recomendações quanto à adoção de normas e padrões, articular e coordenar o avanço do conhecimento científico sobre as causas e os efeitos na saúde, prover suporte técnico para os países e monitoram as mudanças das condições de saúde no mundo (WHO, 2017). As primeiras normas de qualidade do ar foram publicadas pela OMS em 1987 e, posteriormente, revisadas em 1997. Em 2005, a OMS divulgou as atualizações sobre os padrões de qualidade do ar para cinco tipos de poluentes atmosféricos, que são aplicáveis em todas as regiões, tendo como base seus efeitos na saúde humana (WHO, 2005) (Tabela 2).

Devido aos resultados obtidos com os novos estudos sobre poluição do ar sobre os efeitos na saúde humana, incluindo novas pesquisas em países de baixa e média renda, onde os níveis de poluição atmosférica são mais elevados, a OMS se comprometeu a rever, em breve, os padrões de qualidade do ar.

**Tabela 2.** Recomendações da OMS para concentrações ambientais de poluentes atmosféricos.  
Fonte: (WHO, 2005).

Poluentes	Tempo de Amostragem	Concentração ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
<b>Material Particulado (MP<sub>2,5</sub>)</b>	24 horas	25
	Anual	10
<b>Material Particulado (MP<sub>10</sub>)</b>	24 horas	50
	Anual	20
<b>Ozônio (O<sub>3</sub>)</b>	8 horas	100
<b>Dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>)</b>	1 hora	200
	Anual	40
<b>Dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>)</b>	10 minutos	500
	24 horas	20

Embora as recomendações da OMS tenham aplicação global, cabe a cada país estabelecer seus próprios padrões de qualidade do ar considerando suas

circunstâncias. Variações podem ocorrer em função do desenvolvimento do país, riscos existentes na saúde, viabilidade tecnológica e outros fatores sociais e políticos (WHO, 2005; Santana et al., 2012).

No Brasil, a preocupação em relação à poluição atmosférica intensificou-se no início da década de 70, período em que houve um forte crescimento econômico e industrial. Problemas na poluição do ar em grandes cidades evidenciaram a necessidade de adotar medidas públicas sobre o tema. A primeira legislação mais efetiva de controle da poluição atmosférica foi a Portaria de Ministério do Interior de Nº 231, de 27 de abril de 1976, visando estabelecer padrões nacionais de qualidade do ar para material particulado, dióxido de enxofre, monóxido de carbono e oxidantes fotoquímicos. Mas foi apenas a partir de 1989 que a poluição atmosférica começou a ser regulamentada juridicamente no Brasil com a publicação da Resolução CONAMA Nº 005 de 15 de junho de 1989 (RE-005). A RE-005 foi a responsável por instituir o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR), como um dos instrumentos básicos da gestão ambiental para a proteção da saúde e bem estar das populações e melhoria da qualidade de vida, limitando os níveis de emissão de poluentes atmosféricos (CONAMA, 1989). Através desta resolução adotou-se os padrões nacionais de qualidade do ar, que são aqueles poluentes que ocorrem com grande frequência, sendo danosos à saúde e ao bem estar geral da população. Assim, ficaram estabelecidos dois tipos de padrões de qualidade do ar: os primários e os secundários (CONAMA, 1989).

Sob o mesmo foco, o primeiro dispositivo legal decorrente do PRONAR, foi a Resolução CONAMA Nº 003 de 28 de junho de 1990 (RE-003), que estabeleceu os novos padrões nacionais de qualidade do ar e os limites de concentração para os poluentes, que são estes, partículas totais, partículas inaláveis, fumaça, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, dióxido de nitrogênio e ozônio troposférico (CONAMA, 1990). Na Tabela 3 são apresentados os padrões nacionais de qualidade do ar.

**Tabela 3.** Padrões nacionais de qualidade do ar em vigor no Brasil. Fonte: (CONAMA, 1990).

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário	Padrão Secundário	Método de Medição
<b>Partículas totais em suspensão (PTS)</b>	24 horas <sup>1</sup>	240 $\mu\text{g m}^{-3}$	150 $\mu\text{g m}^{-3}$	Amostrador de grandes volumes
	MGA <sup>2</sup>	80 $\mu\text{g m}^{-3}$	60 $\mu\text{g m}^{-3}$	
<b>Dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>)</b>	24 horas <sup>1</sup>	365 $\mu\text{g m}^{-3}$	100 $\mu\text{g m}^{-3}$	Pararosanilina
	MAA <sup>3</sup>	80 $\mu\text{g m}^{-3}$	40 $\mu\text{g m}^{-3}$	
<b>Monóxido de carbono (CO)</b>	1 hora <sup>1</sup>	35 ppm	35 ppm	Infravermelho não dispersivo
	8 horas <sup>1</sup>	9ppm	9ppm	
<b>Ozônio (O<sub>3</sub>)</b>	1 hora <sup>1</sup>	160 $\mu\text{g m}^{-3}$	160 $\mu\text{g m}^{-3}$	Quimioluminescência
<b>Fumaça</b>	24 horas <sup>1</sup>	150 $\mu\text{g m}^{-3}$	100 $\mu\text{g m}^{-3}$	Refletância
	MAA <sup>3</sup>	60 $\mu\text{g m}^{-3}$	40 $\mu\text{g m}^{-3}$	
<b>Partículas Inaláveis (MP<sub>10</sub>)</b>	24 horas <sup>1</sup>	150 $\mu\text{g m}^{-3}$	150 $\mu\text{g m}^{-3}$	Separação Inercial/Filtração
	MAA <sup>3</sup>	50 $\mu\text{g m}^{-3}$	50 $\mu\text{g m}^{-3}$	
<b>Dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>)</b>	1 hora <sup>1</sup>	320 $\mu\text{g m}^{-3}$	190 $\mu\text{g m}^{-3}$	Quimioluminescência
	MAA <sup>3</sup>	100 $\mu\text{g m}^{-3}$	100 $\mu\text{g m}^{-3}$	

<sup>1</sup> Não pode ser excedido mais que uma vez ao ano

<sup>2</sup> Média geométrica anual (MGA)

<sup>3</sup> Média aritmética anual (MAA)

Outro avanço dessa resolução foi o estabelecimento em nível nacional dos critérios para elaboração de plano de emergência para episódios agudos de poluição, com objetivo de prevenir grave e iminente risco à saúde da população, antes existentes apenas no estado de São Paulo (Lisboa e Kawano, 2007).

**Tabela 4.** Níveis críticos de poluição do ar no Brasil. Fonte: (CONAMA, 1990).

Parâmetros	Níveis		
	Atenção	Alerta	Emergência
PTS ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) – 24 h	$\geq 375$	$\geq 625$	$\geq 875$
Dióxido de Enxofre ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) – 24 h	$\geq 800$	$\geq 1.600$	$\geq 2.100$
Monóxido de carbono (ppm) – 8 h	$\geq 15$	$\geq 30$	$\geq 40$
Ozônio ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) – 1 h	$\geq 400$	$\geq 800$	$\geq 40$
Fumaça ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) – 24 h	$\geq 250$	$\geq 420$	$\geq 500$
Partículas inaláveis ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) – 24 h	$\geq 250$	$\geq 420$	$\geq 500$
Dióxido de nitrogênio ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) – 1 h	$\geq 1.130$	$\geq 2.260$	$\geq 3.000$
SO <sub>2</sub> X PTS ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) – 24 h	$\geq 65.000$	$\geq 261.000$	$\geq 393.000$

Os padrões do CONAMA se basearam na legislação americana da década de 70, porém não foram mais atualizados. Atualizações nos padrões nacionais de qualidade do ar são necessários, principalmente, devido ao surgimento de novas tecnologias de controle da poluição, melhoria nos combustíveis e novos estudos sobre os efeitos dos poluentes. Entre 2013 e 2014 o Grupo Técnico da Qualidade do Ar realizou várias reuniões com o objetivo de revisar a Resolução CONAMA 03/1990. Dentre as propostas da nova resolução estão a exclusão dos parâmetros de fumaça e partículas totais em suspensões e a inclusão do material particulado fino inalável (MP<sub>2,5</sub>), a fim, de compatibilizar os padrões de qualidade do ar nacionais com os recomendados pela OMS (CONAMA, 2017). Visto também a importância na revisão dos métodos de amostragem, pois os presentes na Resolução 03/1990 refletiam a tecnologia na época. Atualmente, outras formas de medições, mais precisas, podem ser utilizadas (CONAMA, 2017). No entanto, a nova resolução ainda não foi aprovada.

#### 1.4

#### Qualidade do Ar no Município do Rio de Janeiro

O Rio de Janeiro está entre as três maiores cidades da América do Sul, possuindo a segunda maior concentração de população, de indústrias, veículos e de fontes emissoras de poluentes do país, fatores que tendem a gerar problemas locais de poluição do ar (INEA, 2016; Gioda et al., 2016).

Nesta cidade, o monitoramento de poluentes atmosféricos para determinar a qualidade do ar e desenvolver projetos de controle para diminuição dos impactos ambientais, tem sido realizado desde 1967 pelo Instituto Estadual do Ambiente do Rio de Janeiro (FEEMA, agora denominado INEA), com a instalação de estações semiautomáticas de amostragem de poluentes. A atual rede de monitoramento da qualidade do ar do INEA é composta pela rede automática e semiautomática de monitoramento, encarregados de realizar medições contínuas das concentrações dos poluentes dispersos no ar ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , hidrocarbonetos,  $\text{COV}$ ,  $\text{PTS}$ ,  $\text{MP}_{2,5}$  e  $\text{MP}_{10}$ ) e dos parâmetros meteorológicos (INEA, 2016).

Além do INEA, a cidade do Rio de Janeiro possui uma rede de monitoramento criada em 1996 pela secretaria Municipal de Meio Ambiente, cujas atividades foram reativadas em 2008 através de uma parceria entre a Prefeitura da cidade do Rio de Janeiro e a PETROBRAS com a criação do programa Monitor-Ar. Esta rede conta com estações fixas automáticas para o monitoramento de  $\text{MP}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_3$ , hidrocarbonetos e  $\text{NO}_x$ , além de temperatura, umidade relativa, direção e velocidade do vento.

Monitoramentos realizados pelo INEA em 14 estações na região metropolitana do Rio de Janeiro no período de 1968-2013, registraram as maiores concentrações de  $\text{PTS}$  em locais influenciados pelo tráfego (Maracanã, Castelo e Cidade de Deus) e pela indústria (Duque de Caxias). Quanto ao  $\text{MP}_{10}$ , as maiores concentrações também foram encontradas em Duque de Caxias e Cidade de Deus. Existe também uma tendência sazonal, em que níveis mais elevados de  $\text{PTS}$  e  $\text{PM}_{10}$  foram medidos no inverno, quando há um clima mais seco e com menos chuvas. Nas áreas urbanas, geralmente, houve uma maior concentração de material particulado no início da manhã e final da tarde, provavelmente por causa do trânsito mais intenso. Desde a década de 60 até 2013 foi observado que, em geral, a qualidade do ar na área metropolitana do Rio de Janeiro melhorou a partir dos programas governamentais implementados para reduzir a poluição atmosférica na cidade (Gioda et al., 2016).

Estudos de caracterização química de material particulado têm sido realizados no estado do Rio de Janeiro desde a década de 80. Os primeiros estudos tinham como objetivo a caracterização química de  $\text{PTS}$  (Paulino, et al., 2010; Marques, et al., 2009; Quiterio, et al., 2004; Trindade, et al., 1981). Em seguida, o foco principal foi  $\text{MP}_{10}$  (da Silva, et al., 2015; Loyola, et al., 2012; Godoy, et al.,

2009; Toledo, et al., 2008; da Silva, et al., 2008; Quiterio, et al., 2007) e mais recentemente,  $MP_{2.5}$  (Godoy, et al., 2017; Oliveira, et al., 2014; Loyola, et al., 2012; Godoy, et al., 2009; Soluri, et al., 2007). Dentre eles, Loyola et al. (2012) teve como objetivo a caracterização de metais em amostras de partículas suspensas,  $MP_{10}$  e  $MP_{2.5}$  coletadas em uma área urbana do Rio de Janeiro fortemente influenciada pelo tráfego de veículos e sugerir as fontes metálicas. Os filtros com o material particulado, coletado no período de janeiro a abril de 2009, foram analisados pela técnica analítica espectroscopia de emissão por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), a fim de determinar a concentração dos metais. Ca, Mg, Fe e Al foram os metais abundantes presentes em PTS e  $MP_{10}$ , em  $MP_{2.5}$ , os metais encontrados em maiores concentrações foram Fe e Ca, enquanto que o Mg, Zn e Cu obtiveram concentrações mais baixas.

O grupo de pesquisa do Laboratório de Química Atmosférica da PUC-Rio (LQA-PUC-Rio) também vem desenvolvendo trabalhos de pesquisa relacionados sobre este tema. Estudos referentes aos níveis e composição química de PTS (Mateus, et al., 2013; Gioda, et al., 2016),  $MP_{10}$  (Gioda, et al., 2011; Gioda, et al., 2016) e  $MP_{2.5}$  (Mateus, et al., 2013; Ventura, et al., 2017; Massone, et al., 2015) tem sido realizado em diversas regiões do estado do Rio de Janeiro. Além de estudos usando modelos (Mateus e Gioda, 2017; Ventura, et al., 2017; Gioda, et al., 2017), plantas para biomonitoramento da poluição do ar (de Paula, et al., 2015), diesel e biodiesel (Amaral, et al., 2017; Amaral, et al., 2016), ensaios toxicológicos (Gioda, et al., 2016; Ribeiro, et al., 2016; Rodríguez-Cotto, et al., 2014) e validação de métodos (Ventura, et al., 2014).

Em trabalhos mais recentes, Mateus e Gioda (2017) concentraram-se no estudo das regiões de Santa Cruz (industrial) e Seropédica (rural) para monitoramento de amostras de  $MP_{2.5}$  por um período de cinco anos, sendo três anos usados especificamente para o monitoramento de poluentes gasosos ( $NO_2$ ,  $O_3$ ,  $SO_2$ ) e na caracterização de metais, íons e compostos orgânicos solúveis em água. Nos íons solúveis em água,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $Na^+$  e  $SO_4^{2-}$  foram os que apresentaram maiores concentrações, e em menores concentrações foram  $K^+$  e  $Mg^{2+}$ . A contribuição média de nss- $Ca^{2+}$  (96%), nss- $K^+$  (96%) e nss- $SO_4^{2-}$  (75%), nas três regiões estudadas, sugerem que suas principais fontes sejam não marinhas. Quanto aos metais traços, o Cu e Mn foram os elementos mais elevados nos três locais, geralmente estão associados a matérias primas industriais, ao

tráfego e as fontes relacionados ao solo. Das concentrações médias de poluentes gasosos, o ozônio foi o que apresentou maior concentração média anual para os três locais estudados. O NO<sub>2</sub> foi o que apresentou a segunda maior concentração média anual, sendo a de 2013 a maior, registrado em Santa Cruz, e em 2010 a menor, registrado em Seropédica.

Ventura et al. (2017) também estudaram a composição química de material particulado (MP<sub>2,5</sub>) de amostras coletadas entre Janeiro e Dezembro de 2011, na cidade do Rio de Janeiro. No total foram coletadas 708 amostras, e 206 foram selecionadas para serem quimicamente analisadas. Jacarepaguá foi a região que apresentou maior concentração médias anuais de MP<sub>2,5</sub>, enquanto Santa Cruz foi a que apresentou as menores concentrações. Quanto a composição química, as maiores concentrações encontradas foram os presentes na crosta, como o Al e Zn, na região de Santa Cruz. Ca e Mg apresentaram concentrações mais altas em lugares onde havia a presença de minerais ferroviários, enquanto o Fe apresentou maior concentração em áreas em construção, como Jacarepaguá.

## 1.5

### Efeitos da Poluição Atmosférica na Saúde

Os gases poluentes e o material particulado presentes na atmosfera podem causar diversos problemas de saúde na população, podendo ser cancerígenos, como alguns metais e compostos orgânicos, influenciando diretamente na mortalidade, dependendo do nível de concentração.

Em 2016 a OMS divulgou que “cerca de três milhões de mortes por ano estão relacionadas à exposição à poluição do ar em ambientes externos (*outdoor*). Em 2012, estimou-se que 6,5 milhões de mortes (11,6 % das mortes em nível global) estavam associadas à poluição do ar *indoor* e *outdoor*”. Mais de 90 % das mortes acontecem em decorrência de doenças não transmissíveis, como doenças cardiovasculares, acidentes vasculares cerebrais, doenças pulmonares obstrutivas crônicas e cânceres de pulmão (WHO, 2016).

De maneira geral, os gases que afetam a saúde humana estão associados à sua solubilidade nas paredes do aparelho respiratório. Há evidências que o SO<sub>2</sub> agrava sintomas respiratórios pré-existentes, como a asma, devido a sua grande solubilidade. Por outro lado, o NO<sub>2</sub>, devido a sua baixa solubilidade, pode



penetrar profundamente no sistema respiratório e dar origem a substâncias carcinogênicas. Os efeitos da exposição ao CO estão associados a diminuição da capacidade de transporte do oxigênio na corrente sanguínea. Em baixas concentrações causa fadiga e dor no peito e em altas concentrações pode levar asfixia e morte. Longo tempo de exposição ao O<sub>3</sub> pode ocasionar redução na capacidade pulmonar, desenvolvimento de asma e redução na expectativa de vida. Com relação ao material particulado, estudos indicam que seus efeitos na saúde incluem câncer, arteriosclerose, inflamação no pulmão, aumento de internação e morte (EPA, 2017). Na Tabela 5 são apresentados os principais efeitos dos poluentes do ar na saúde.

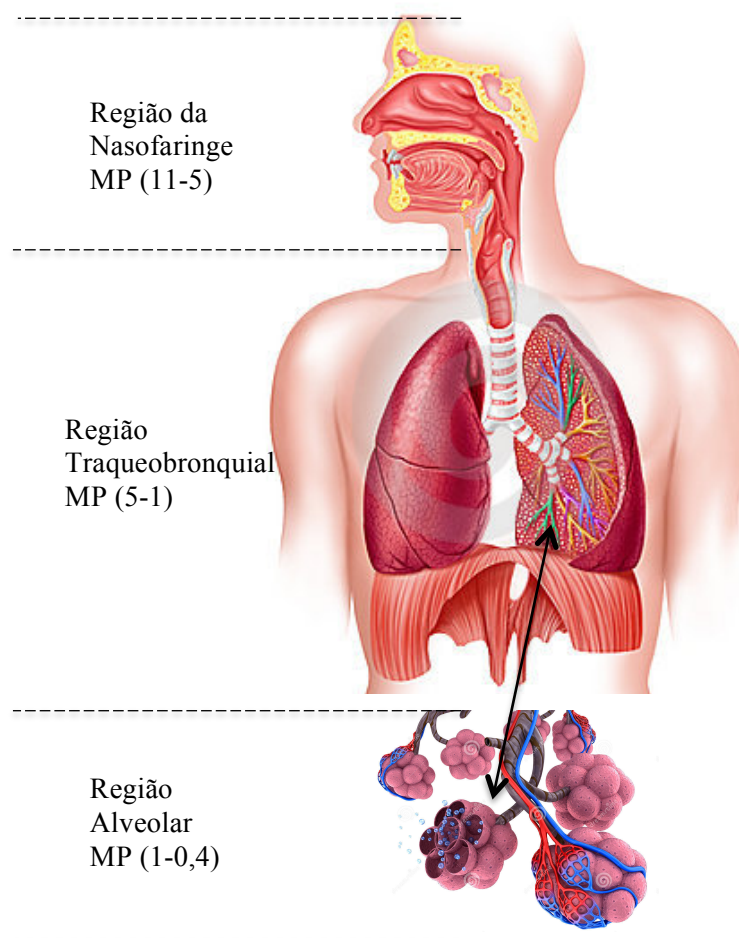
**Tabela 5.** Efeitos patogênicos dos poluentes inaláveis. Fonte: (Raabe, 1999).

<b>Poluentes</b>	<b>Orgão Alvo</b>	<b>Modo de Ação e Patologia</b>
<b>MP</b>	Aparelho respiratório	Agrava a resposta a outros poluentes tóxicos
<b>NO<sub>2</sub></b>	Brônquios e Alvéolos	Irritação, inflamação, bronquite, edema pulmonar e fibrose
<b>O<sub>3</sub></b>	Bronquíolos e Alvéolos	Irritação, inflamação, dificuldade respiratória e fibrose
<b>SO<sub>2</sub></b>	Árvore brônquica	Ativação dos receptores brônquicos causando dificuldade respiratória e bronquite
<b>CO</b>	Sangue e células vivas de todos os órgãos	Formação de carboxihemoglobina nos eritrócitos, limitação da oxigenação

No Brasil, ainda são poucos os estudos realizados com poluentes do ar em relação aos seus efeitos à saúde. Alguns destes, realizados em áreas urbanas, mostraram que elevadas concentrações de NO<sub>2</sub> podem aumentar o número de doenças cardiovasculares (Kamarehie, et al., 2017), manifestações asmáticas (Greenberg, et al., 2017), principalmente em crianças, devido ao crescimento do volume pulmonar (Molter, et al., 2013) e o risco de tuberculose pulmonar (Smith, et al., 2016). Com relação ao SO<sub>2</sub> suas concentrações elevadas também causam o aumento no número de doenças cardiovasculares e respiratórias (Greenberg, et al., 2017; Geravandi, et al., 2015), além disso, a sua alta exposição em gestantes pode causar o atraso no desenvolvimento comportamental em crianças (Yorifuji, et al., 2016) e aumentar o risco de hipertensão gestacional (Zhu, et al., 2017). Estudos

sobre os efeitos do  $O_3$  na saúde mostraram que níveis altos de concentração no ambiente aumentam o risco relativo de internações hospitalares por infarto no miocárdio (Chiu, et al., 2017), além de contribuir no aumento do risco de mortalidade por doenças respiratórias e circulatórias (Turner, et al., 2016). Para o CO, além do risco de doenças cardiovasculares e respiratórias (Smith, et al., 2016; Bravo, et al., 2014), foram relatados como principais sintomas, por envenenamento do alto nível de concentração de CO, dores de cabeça, náuseas, vertigem e vômito (Veronesi, et al., 2017).

Com relação às partículas, quando inaladas, podem atingir diversos órgãos. O destino das mesmas vai depender do seu comportamento aerodinâmico e de fatores anatômicos e fisiológicos. O tamanho das partículas tem sido diretamente associado à principal causa de problemas de saúde, geralmente, quanto menor a partícula mais profundamente ela penetrará no trato respiratório. Na respiração nasal, os cílios e o próprio corpo atuam como filtros para partículas que excedem  $10\ \mu m$  de diâmetro. Desta forma, este tamanho de partícula, será coletado no nariz e garganta, ou ainda, pode se hospedar na traqueia ou brônquios (Atkinson, et al., 2010; Kim, et al., 2015). Porém, partículas que têm um maior impacto nos efeitos da saúde humana são aquelas que possuem um diâmetro menor que  $10\ \mu m$ . As partículas entre 5 e  $10\ \mu m$  são facilmente depositadas na árvore traqueobrônquica, enquanto as de 1 a  $5\ \mu m$  são depositadas nos bronquíolos respiratórios e nos alvéolos, podendo afetar a troca gasosa dentro dos pulmões. As partículas menores que  $1\ \mu m$ , em geral, penetrarão os alvéolos e podem transladar-se mais para o tecido celular e/ou sistema circulatório (Londahl, et al., 2006; Kim, et al., 2015). A Figura 3 mostra a distribuição das partículas no sistema respiratório.



**Figura 3.** Representação das áreas de deposição das partículas no sistema respiratório variando os seus tamanhos. Fonte: (Kim et al., 2015).

Outro fator importante é a solubilidade e biodisponibilidade da partícula e seus componentes. Partículas de materiais solúveis depositam-se no pulmão e rapidamente entram na corrente sanguínea, podendo também atingir outros órgãos, enquanto os menos solúveis depositam-se no pulmão e causam lesões epiteliais (Gomes, 2002).

Estudos mostraram que altos níveis de  $MP_{10}$  podem levar a sintomas, como baixo peso ao nascer, nascimentos prematuros e possivelmente uma maior mortalidade dos fetos (Pope, et al., 1995; Guaita, et al., 2011). Por outro lado, os problemas associados à inalação de  $MP_{2,5}$  incluem insuficiência respiratória, desconforto no peito, tosse e ansiedade, além do aumento da mortalidade e morbidade por doenças cardiovasculares (Ribeiro, et al., 2016). A exposição ao MP também foi relatada afetando o desenvolvimento pulmonar em crianças, incluindo déficits reversíveis na função pulmonar (Guaita, et al., 2011; Kim, et al.,

2015; Molter, et al., 2013).

Atualmente, numerosos estudos epidemiológicos e toxicológicos estão sendo realizados (Yang, et al., 2014; Sun, et al., 2016; Pei, et al., 2016). No Brasil, estudos envolvendo material particulado em células (Palacio, Barros e Roubicek, 2016) e ratos (Ribeiro, et al., 2016) e estudos epidemiológicos (Fajersztajn, et al., 2017) tem sido realizados. Fajersztajn et al. (2017) mostraram associações significativas entre a exposição a curto prazo de  $MP_{2,5}$  com o aumento no risco de mortalidade por doenças respiratórias e cardiovasculares em todas as idades. A partir do estudo de Ribeiro et al. (2016) foram avaliadas a acumulação de metal depois que ratos foram expostos a extratos de concentrações diferentes de  $MP_{2,5}$ , indicando que a exposição provoca alterações bioquímicas e histológicas no coração e esses fatores podem favorecer o desenvolvimento de doenças cardíacas. Já Palacio et al. (2016), investigaram os efeitos genotóxicos *in vitro* de frações orgânicas e espécies solúveis em água de  $MP_{10}$  a partir do teste em micronúcleos em células (A549), provenientes de carcinoma alveolar humano, os resultados mostraram que os extratos apresentaram um aumento significativo na frequência dos micronúcleos celulares.

Níveis reduzidos de poluentes atmosféricos podem salvar vidas e reduzir significativamente os custos do Estado com mortes prematuras e com o sistema de saúde. Consequentemente, o gerenciamento efetivo da qualidade do ar é necessário para reduzir riscos à saúde.

## 1.6

### Importância da Qualidade do Ar nas Olimpíadas e o seu Impacto

Existem três razões principais pelas quais os atletas estão em risco especial na inalação de poluentes. Em primeiro lugar, durante a realização de exercícios aeróbicos, há um aumento proporcional na quantidade de poluentes inalados. Em segundo lugar, o ar inspirado penetra nas vias aéreas, com uma maior fração inalada pela boca durante o exercício, ignorando os mecanismos nasais normais para a filtração de partículas grandes e vapores solúveis. Em terceiro lugar, o aumento da velocidade no fluxo de ar carrega poluentes mais profundamente no trato respiratório (Carlisle e Sharp, 2001).

As principais recomendações de sociedades de medicina desportiva não

incluem a precaução da realização de exercícios em ambientes poluídos. No entanto, em 2004 a *American Heart Association* sugeriu que fossem evitados exercícios intensos na presença de ar com qualidade insatisfatória.

Novos estudos comprovam que a poluição do ar durante os exercícios físicos compromete o desempenho atlético, devido à inalação de material particulado (Rundell, 2012). A realização de exercícios físicos em ambientes com elevados níveis de poluentes gera aumentos significativos na pressão arterial pulmonar, tanto em indivíduos asmáticos como em saudáveis. A realização de exercícios a longo prazo em ambientes poluídos também causa redução na variação da frequência cardíaca e redução do desempenho pulmonar, podendo induzir disfunção vascular. Provavelmente, isso ocorre devido ao estresse oxidativo sistêmico e nas vias aéreas, podendo afetar o desempenho do atleta (Rundell, 2012). A realização de exercícios próximos a vias com tráfego intenso aumenta os níveis de carboxi-hemoglobina e reduz o desempenho aeróbico dos atletas, ou seja, 30 minutos de corrida em uma região poluída pode elevar os níveis ao equivalente ao consumo de 10 cigarros/dia (Arbex, et al., 2012).

A qualidade do ar foi uma preocupação vital para os Jogos Olímpicos de Pequim em 2008. Para controlar as emissões de poluentes do ar, e garantir a boa qualidade para os Jogos Olímpicos, o governo chinês anunciou um “Plano de Garantia de Qualidade do Ar para a 29ª Olimpíadas de Pequim”. Medidas temporárias, como a ausência de trabalho em locais de construção e o fechamento de fornos industriais durante os Jogos Olímpicos, produziram reduções significativas de emissões, contribuindo com 35% e 34%, respectivamente (Wang, et al., 2010). A fim de avaliar a eficácia desse plano, um estudo avaliou a poluição do ar durante as Olimpíadas. As emissões diárias de  $MP_{10}$  foram reduzidas em 55 % em relação ao período antes dos Jogos (Wang, et al., 2010).

Em outro estudo, ao explorar as variações exógenas da qualidade do ar nos Jogos Olímpicos de Pequim de 2008, estimou-se o efeito da poluição do ar sobre a mortalidade na China. Os dados de qualidade do ar são provenientes de locais monitorados pelo *Ministry of Environmental Protection* (MEP) na China, esses dados incluem informações sobre o índice de poluição do ar diárias dos principais poluentes. Três poluentes individuais foram monitorados ( $MP_{10}$ ,  $SO_2$  e  $NO_2$ ), sendo o  $MP_{10}$  o principal poluente, com 90 % das amostras diárias. Os dados de mortalidade centrou-se em uma janela entre janeiro de 2006 a dezembro de 2010,

e a taxa média proveniente de doenças cardiorrespiratórias foi de 1,85 por 10.000 pessoas. Os resultados desse estudo mostraram que uma diminuição de 10 % nas concentrações de  $MP_{10}$  reduz a taxa mensal de mortalidade em 8,36 %. Por fim, observou-se uma inversão na mortalidade durante os períodos pós Olímpicos, apesar dos níveis de poluição do ar serem inferiores aos períodos pré Olímpicos. No entanto, não foi possível identificar se isso é porque as mortes foram adiadas ou se a poluição do ar tem um impacto assimétrico na saúde (He, Fan e Zhou, 2016).

Okuda et al. (2011) avaliaram as concentrações de poluentes no período dos Jogos Olímpicos (julho a setembro) e os mesmos períodos nos três anos anteriores (2005-2007), para entender de forma mais clara o impacto da poluição sobre a qualidade do ar de Pequim. O  $MP_{10}$ , carbono preto,  $SO_2$  e  $NO_2$  foram reduzidos entre 30 e 50 %, enquanto o  $MP_{2,5}$  não foi reduzido durante o período Olímpico.

A composição química associada ao material particulado, principalmente os metais, também produz efeitos adversos à saúde. A sua produção está baseada em seu potencial de atividade oxidativa, resultando na produção de espécies reativas de oxigênio. Dentre os efeitos observados a partir de estudos de metais na saúde, o zinco pode ser responsável por vários danos pulmonares, tais como inflamação e hiper-reatividade das vias aéreas. Mg, Pb, Cu, Cd e As resultam em maior sensibilidade das vias aéreas (WHO, 2006). Durante os jogos olímpicos de Pequim também houve preocupação em determinar a composição química de metais (Schleicher et al., 2012; Song et al., 2012) e íons (Okuda et al., 2011; Schleicher et al., 2012; Song et al., 2012). As concentrações de massa de PTS, partículas finas e elementos durante o período Olímpico foram menores do que as respectivas concentrações durante o período anterior e posterior aos Jogos (Schleicher et al., 2012). Além disso, o estudo mostrou que os elementos de fontes antropogênicas, foram reduzidos em 50 a 70 % durante os Jogos Olímpicos, enquanto elementos de fontes geogênicas foram reduzidos em apenas 30 a 50 %. Porém as concentrações médias de  $MP_{2,5}$  nos períodos de amostragem após as Olimpíadas foram de 60-90 % maiores que os níveis determinados pela OMS (Song et al., 2012).

Antes de Pequim, o governo de Atenas também se preocupou com a qualidade do ar para o Jogos Olímpicos de 2004, propondo uma redução de

poluentes atmosféricos a fim de amenizar qualquer efeito sobre a saúde cardiopulmonar de atletas e visitantes nesse período. Assim, Vassilakos et al. (2005) estudaram a qualidade do ar de uma área urbana em Atenas decorrente do ano de 2003, um ano antes das olimpíadas de Atenas, a fim de medir a concentração em massa de  $MP_{2,5}$  em diferentes estações do ano. Primavera e verão foram as que apresentaram as maiores médias diárias de concentração, porém continuaram abaixo do limite padrão diário determinado pela EPA, pois até essa data a União Europeia ainda não havia estabelecido um padrão de qualidade do ar para o  $MP_{2,5}$ .

No período de 2001 à 2009 foram monitorados os poluentes  $NO_2$  e  $MP_{10}$  em diferentes áreas urbanas de Atenas. Com relação as concentrações de  $MP_{10}$ , foram maiores nos anos de 2001 e 2002, havendo uma diminuição nos anos posteriores, sendo o ano de 2004 o que mostrou maiores diminuições na concentração de  $MP_{10}$  (Gryparis, et al., 2014). Os fatores que mais contribuem para as altas concentrações de material particulado são os poluentes emitidos por atividades antrópicas, os altos níveis de radiação solar, além da alta densidade de edifícios altos, porém o motivo principal para o aumento de MP nos anos que precederam os Jogos Olímpicos foi o aumento significativo de obras, o que pode ter levado a emissão ou ressuspensão de partículas (Vassilakos et al., 2005).

Em 2016 o Brasil recebeu os Jogos Olímpicos e os Jogos Paraolímpicos na cidade do Rio de Janeiro, disputados entre 5 de agosto e 18 de setembro. A cidade do Rio de Janeiro é rodeada pelo mar e por montanhas, essas características causam grande impacto na dispersão atmosférica dos poluentes. O Rio por ser uma cidade litorânea favorece a ventilação natural, porém sua topografia acidentada e paralela à linha da costa, dificulta a circulação. A cidade também possui um clima subtropical, e a intensa radiação e elevadas temperaturas aumentam a formação de poluentes secundários (Soluri et al., 2007). Além disso, os anos que precederam 2016 teve o aumento de obras (edifícios, estradas, instalações desportivas, etc) com vista aos Jogos Olímpicos, o que deve ter aumentado os níveis de partículas na atmosfera.

A Secretaria do Estado do Ambiente (SEA), tendo em vista a Rio 2016, aprovou em 2011 o Projeto Olímpico, com o objetivo de empregar recursos do Fundo Estadual de Conservação Ambiental e Desenvolvimento Urbano (FECAM) para ampliar a rede de monitoramento da qualidade do ar e de meteorologia no

Estado do Rio de Janeiro, assim, atender aos compromissos assumidos com o Comitê Olímpico Internacional (COI) para os Jogos Olímpicos Rio 2016. Um desses compromissos foi monitorar a qualidade do ar e a meteorologia antes e durante as Olimpíadas nos locais de competição e informar esses dados diariamente (INEA, 2016). Assim, com a importância de observar os poluentes atmosféricos nesse período, 11 estações automáticas de monitoramento de qualidade do ar e de meteorologia foram adquiridas e instaladas nos locais de competição na cidade, como foi o planejado (INEA, 2016). Além disso, houveram mudanças na frota veicular no período que ocorreram as Olimpíadas, visando minimizar as emissões de poluentes. A circulação de caminhões nas ruas da cidade tiveram novas regras, tendo algumas áreas de restrições e horários reduzidos, várias vias da cidade foram interditadas total ou parcialmente, a fim de adequar o tráfego ao período dos Jogos e a utilização de transportes públicos aumentaram, enquanto a circulação de automóveis de passeio diminuí.

Até o momento, dois estudos já foram publicados sobre o período pré e Olímpico. Um deles faz referência a  $MP_{2,5}$ ,  $MP_{2,5-10}$  e  $MP_{10}$  e sua composição química coletados próximo aos locais de competição em Duque de Caxias, Tijuca, Taquara e Barra da Tijuca (Godoy et al., 2017) e outro em Maracanã, Guadalupe, Jacarepaguá, Barra da Tijuca, Vila Militar e Marina da Glória (Siqueira et al., 2017). No estudo pré Olímpico, em dois pontos de amostragem (Duque de Caxias e Taquara), o valor médio de  $MP_{10}$  estava acima da orientação da qualidade do ar do CONAMA. Por outro lado, as concentrações de  $MP_{2,5}$  atingiram o valor anual e de 24 h exigido pela OMS (Godoy et al., 2017). Durante os Jogos Olímpicos foi observado níveis altos de benzeno, tolueno e xileno, sendo que em Jacarepaguá e Maracanã foram obtidas concentrações de benzeno acima do limite permitido pela *Ambient Air Quality* e *Cleaner Air for Europe* (Siqueira et al., 2017).

A região metropolitana do Rio de Janeiro, Brasil, é a segunda maior região do país, possui aproximadamente 12 milhões de pessoas, também tem uma maior densidade populacional e uma frota veicular de 2,5 milhões. A maioria dos poluentes emitidos na atmosfera estão relacionados ao desenvolvimento industrial, crescimento populacional, construções e tráfego de veículos, que emitem partículas e/ou gases que podem afetar diretamente na qualidade do ar e na saúde humana. Assim, os níveis de material particulado e compostos presentes devem ser controlados nos locais dos Jogos Olímpicos.



Estudos de caracterização química de material particulado e qualidade do ar são relativamente recentes no Rio de Janeiro e, na maioria das vezes, centram na determinação da concentração em massa destes. São poucos os estudos feitos para determinar os diferentes elementos presentes no material particulado e as implicações que estes têm na saúde e no meio ambiente. Assim, este estudo teve a finalidade de monitorar a qualidade do ar antes, durante e após os Jogos Olímpicos, mostrando que esses estudos são fundamentais para a análise dos riscos na saúde humana e rendimento dos atletas a compostos tóxicos, como alguns íons inorgânicos, ácidos orgânicos solúveis em água e certos metais.

## 2

## Objetivo

### 2.1

#### Objetivo Geral

Avaliar o impacto da poluição sobre a qualidade do ar na cidade do Rio de Janeiro, através do estudo da composição química das amostras de  $MP_{10}$  e  $MP_{2,5}$  coletados em locais com (Gericinó, Copacabana e Lagoa) e sem (Botafogo) a influência dos Jogos Olímpicos de 2016, durante o período Olímpico e os meses anteriores e posteriores.

### 2.2

#### Objetivos Específicos

- Avaliar os resultados do monitoramento da qualidade do ar antes, durante e após as Olimpíadas nos quatro pontos de amostragem selecionados.
- Quantificar os níveis das espécies inorgânicas ( $F^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Li^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) e ânions de ácidos carboxílicos ( $CH_2(COO)_2^{2-}$ ,  $(C_2O_4)^{2-}$ ,  $CHOO^-$ ,  $C_2H_3O_2^-$ ) solúveis em água, associados ao material particulado, por cromatografia de íons (CI).
- Quantificar metais presentes no material particulado, através de extração ácida e análise por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).
- Estimar as influências antropogênicas e naturais, estações do ano e transporte de longas distâncias na composição química das amostras, utilizando ferramentas estatísticas, trajetórias e dados meteorológicos.
- Avaliar a qualidade do ar com base nos limites nacionais e internacionais.

### 3

## Parte Experimental

Neste capítulo serão apresentados os principais procedimentos e equipamentos utilizados para coleta de amostras e quantificação dos íons e metais presentes no material particulado, assim como os critérios de avaliação dos parâmetros propostos. Também serão descritos os pontos de amostragem selecionados, bem como a sua localização e características relevantes para o desenvolvimento do trabalho.

### 3.1

#### Pontos de Amostragem

Quatro pontos de amostragem de material particulado foram selecionados, sendo que três são consideradas estações de monitoramento para os Jogos Olímpicos, enquanto a quarta estação foi selecionada em um bairro distante dos locais de competição. A Tabela 6 apresenta as estações que foram utilizadas para a elaboração do presente estudo e a sua localização.

**Tabela 6.** Redes de monitoramento de qualidade do ar. Fonte: (INEA, 2016).

Estações	Bairro	Região esportiva	Coordenadas		Material particulado
			Latitude	Longitude	
RJ - Gericinó	Gericinó	Deodoro	-22,85933°	-43,408049°	MP <sub>10</sub>
RJ - Lagoa	Lagoa	Copacabana	-22,97449°	-43,217642°	MP <sub>2,5</sub>
RJ - Copacabana	Copacabana		-22,96741°	-43,187241°	MP <sub>2,5</sub>
RJ - Botafogo	Botafogo	—	-22,95312°	-43,176123°	MP <sub>10</sub>

Gericinó está localizado na Zona Oeste do Rio de Janeiro, com aproximadamente 10.842 habitantes (IBGE, 2010). Seus principais acessos são

Estrada Marechal Alencastro, Estrada de Camboatá, Avenida Duque de Caxias, Avenida Brasil e a TransOlímpica. A estação de amostragem de Gericinó está localizada no Centro Olímpico de Tiro na Avenida Brasil, a uma distância aproximada de 3,0 km do Centro Olímpico de Hipismo, 2,8 km do Centro Olímpico de BMX e 0,6 km do Parque Olímpico de Deodoro.

Lagoa está localizada na Zona Sul do município do Rio de Janeiro. A população é de cerca de 21.200 habitantes (IBGE, 2010), o que é relativamente baixa tendo em vista a área do bairro. Isso ocorre porque a maior parte do bairro é ocupada por parques, áreas de preservação ambiental e, também, a Lagoa Rodrigo de Freitas. A estação na Lagoa está localizada na Avenida Borges de Medeiros, fazendo divisa com os bairros Jardim Botânico e Leblon. O ponto de amostragem encontra-se localizado a uma distância aproximada de 1,5 km da praia do Leblon. Na Lagoa foram organizadas competições de canoagem e remo.

Copacabana é um bairro nobre situado na Zona Sul do Rio de Janeiro. Em termos populacionais, é o bairro mais populoso da Zona Sul, com cerca de 146.392 habitantes (IBGE, 2010). A estação de monitoramento está localizada na Rua Toneleros, ao lado do metrô Siqueira Campos, a uma distância aproximada de 0,8 km da praia de Copacabana. No local foram organizadas competições de vôlei de praia (1,7 km), maratona aquática, triatlo e paratriatlo.

Botafogo é um bairro nobre de classe média localizado na Zona Sul da cidade do Rio de Janeiro. Com aproximadamente 90.000 habitantes (IBGE, 2010). O bairro abriga os principais cartões postais da cidade, além de possuir uma grande quantidade de edificações e um intenso fluxo de veículos leves e pesados, principalmente ônibus. A estação em Botafogo está localizada na Avenida Venceslau Braz, a uma distância de 0,5 km do Iate Clube do Rio de Janeiro na Enseada de Botafogo, e a 1,4 km do Morro da Urca e praia Vermelha. Não foram organizadas competições olímpicas em Botafogo, mas pela grande quantidade de opções turísticas, o fluxo de pessoas aumentou no período Olímpico. Os pontos de amostragem estão apresentados na Figura 4.



**Figura 4.** Vista panorâmica das áreas de estudo, com os pontos de amostragem selecionados.  
Fonte: Google Earth.

### 3.2 Amostragem

As amostras de material particulado fino ( $MP_{2,5}$ ) e grosso ( $MP_{10}$ ) foram coletadas pelo INEA conforme as normas ABNT-NBR 13412/95 ( $MP_{2,5}$ ) e ABNT-NBR 9547/86 ( $MP_{10}$ ).

As amostras foram coletadas em amostradores de grande volume (modelo AGV, Energética, São Paulo, Brasil), por um período de 24 horas ininterruptas, a cada seis dias, empregando filtros de fibra de vidro (Millipore) e vazão média de  $1,14 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ . Durante o período compreendido entre janeiro a dezembro de 2016 foram coletadas 36 amostras em Gericinó, 46 amostras em Botafogo e 41 amostras na estação da Lagoa. No período de julho a dezembro de 2016 foram coletadas 22 amostras em Copacabana e no ano de 2015 foram coletadas 45 amostras na Lagoa, totalizando 82 amostras de  $MP_{10}$  e 108 de  $MP_{2,5}$ . A concentração em massa foi determinada em todas as amostras, e pelo menos, uma amostra por mês de cada área foi selecionada para ser analisada quimicamente,

totalizando 60 amostras para MP<sub>10</sub> e 61 de MP<sub>2,5</sub>. Os filtros foram identificados pelo INEA, e posteriormente foram classificados pelos meses de amostragem e armazenados a uma temperatura de -22 °C até a extração e análise.

Os dados das pesagens dos filtros, assim como a calibração da vazão do equipamento durante a coleta, foram de responsabilidade do INEA. As estações são visitadas semanalmente por técnicos que fazem a aferição, programação e troca dos filtros amostrados. A massa do material particulado foi determinada por análise gravimétrica, fazendo a pesagem dos filtros antes e após a coleta, utilizando uma balança analítica (Mettler, Suíça  $\pm 0,0001$  g). As concentrações do material particulado (MP<sub>2,5</sub> e MP<sub>10</sub>) foram obtidos considerando-se a massa pesada, os dados de vazão e tempo de amostragem.

### 3.3

#### Tratamento dos Filtros

Com a finalidade de caracterizar e determinar a composição química do material particulado coletado, a metodologia aplicada dividiu-se em duas etapas: extração aquosa e ácida. Os métodos empregados foram desenvolvidos em trabalhos anteriores no Laboratório de Química Atmosférica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (LQA-PUC-Rio) (Gioda et al., 2011; Mateus et al., 2013).

#### 3.3.1

##### Extração Aquosa

A fim de minimizar as contaminações que pudessem interferir nos resultados das análises, buscou-se garantir um ambiente limpo. Assim, os filtros foram manuseados com auxílio de luvas de látex sem pó, dentro de uma capela de fluxo laminar, previamente limpa com álcool etílico em gel e forrada com papel.

Após a higienização do ambiente iniciou-se o procedimento de extração dos filtros. Com o auxílio de uma tesoura de Teflon cortou-se uma tira retangular do filtro contendo o material particulado, de área aproximada de 86,36 cm<sup>2</sup> (4,7 cm x 18,4 cm) e, para os brancos, cortou-se uma tira de 43,18 cm<sup>2</sup> (2,4 cm x 18,4 cm) e pesou-se em uma balança analítica (Gehaka, AG200). Após o corte, as tiras

de filtro foram transferidas para tubos de polietileno de 50,0 mL (Techno Plastic Products AG, graduados e com fundo cônico), seguindo-se a adição de 20,0 mL de água ultrapura do dia (Millipore, EUA), com ajuda de um dispensador. Como auxílio na extração, os tubos foram submetidos à agitação mecânica (biomixer) durante um minuto e centrifugados (Kindly, KC5) por 4 minutos a uma velocidade de 2000 rpm. O extrato resultante foi filtrado em uma membrana de acetato de celulose com porosidade igual a  $0,45\ \mu\text{m}$  (Chromafil@xtra, filtro em acetato de celulose) com auxílio de uma seringa sem agulha, a fim de eliminar todo o material insolúvel (Gioda et al., 2011). O extrato aquoso foi destinado a análise por Cromatografia de Íons (Dionex, ICS 5000, Thermo Scientific, EUA) que permite a determinação simultânea de cátions ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ), ânions inorgânicos ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) e ânions de ácidos carboxílicos ( $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  e  $\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$ ).

### 3.3.2 Extração Ácida

Com a finalidade de determinar a quantidade de metais e ametais presentes no material particulado coletado, cortou-se tiras do filtro contendo o material particulado e brancos, de mesma área que na extração aquosa, e pesou-se em uma balança analítica (Gehaka, AG200). Após a pesagem, as tiras de filtro foram transferidas para tubos de polietileno de 50,0 mL (Techno Plastic Products AG, graduados e com fundo cônico), seguindo-se a adição de 5,0 mL de ácido nítrico bidestilado (PUC-Rio), seguido de aquecimento por 2 horas em chapa de aquecimento a cerca de  $100\ ^\circ\text{C}$ , para fins de decomposição ácida. Em seguida, os extratos ácidos foram resfriados à temperatura ambiente e diluídos com a adição de 45,0 mL de água ultrapura (Millipore, EUA), sendo então, centrifugados por 4 minutos a uma velocidade de 2000 rpm para separação do material insolúvel. O sobrenadante foi transferido para tubos de polietileno de 15,0 mL e, posteriormente, analisados por ICP-MS (NexIon 300 X, PerkinElmer, EUA) (Mateus et al., 2013).

### **3.4**

#### **Técnicas Analíticas e Condições Utilizadas**

Análises químicas de material particulado são geralmente realizadas com a finalidade de determinar a presença de compostos específicos nesse tipo de amostra, como metais, ânions, cátions, compostos orgânicos, etc. Essas análises de caracterização elementar avaliam os efeitos potenciais do MP à saúde humana e ao meio ambiente, assim como também investiga a contribuição de diferentes fontes de partículas. Várias técnicas analíticas têm sido utilizadas na determinação da composição química em amostras de MP atmosférico, entre elas as utilizadas neste trabalho são a Cromatografia de Íons (CI) e a Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).

#### **3.4.1**

##### **Cromatografia de Íons**

##### **3.4.1.1**

###### **Aspectos Gerais**

A cromatografia iônica (CI) é uma técnica analítica estabelecida desde a década de 50, tendo em vista a sua aplicabilidade na determinação de ânions e cátions inorgânicos e pequenos ânions orgânicos, possuindo boa reprodutibilidade e confiabilidade (Haddad et al., 2008). Essa cromatografia faz parte de uma subdivisão conhecida como cromatografia líquida, onde a fase estacionária é um sólido e a fase móvel é um líquido. Nesta técnica cromatográfica, a fase estacionária possui trocadores iônicos (catiônicos ou aniônicos) formados a partir de polímeros de etilvinilbenzeno, di-vinilbenzeno ou de sílicas funcionalizadas (Sarzanini e Bruzzoniti, 2005).

O mecanismo que rege o processo de separação na cromatografia de íons, é o da interação eletrostática entre os íons presentes na solução da amostra e os contra íons da fase estacionária, que funciona como um trocador de íons. O processo de troca iônica ocorre na condição de equilíbrio, e a eficiência da separação destes íons depende fortemente da interação existente entre eles e os agrupamentos funcionais da fase estacionária. Em geral, um trocador de íons é um polímero complexo cuja carga elétrica é neutralizada pelas cargas dos contra íons.



Os trocadores catiônicos são de caráter ácido, sendo mais comuns os grupos do ácido sulfônico e os grupos do ácido carboxílico. Os trocadores de ânions possuem caráter básico, devido à presença de grupos amino terciários ou grupos amino primários (Klein, 2010).

A eficiência da técnica depende muito das condições de operação da coluna, mas também pode-se destacar que a seletividade do trocador aumenta com o incremento do grau das ligações cruzadas da matriz; íons com cargas elevadas são ligados mais fortemente ao trocador; e íons com a mesma carga, porém diferentes tamanhos, tem grau de afinidade diferentes (Klein, 2010).

Neste trabalho foi utilizado o Cromatógrafo de Íons Dionex ICS 5000 (Thermo Scientific, EUA), que está equipado com um componente catiônico isocrático, um gradiente aniônico e um autosampler AS-AP. Os cátions foram analisados usando um Dionex IonPac CS12A (Thermo Scientific Dionex, EUA), enquanto os ânions foram analisados em um Dionex IonPac AS19 (Thermo Scientific Dionex, EUA). Na Tabela 7 são listadas as condições operacionais que foram utilizadas neste trabalho, tanto para o sistema de cátions quanto para ânions.

**Tabela 7.** Condições operacionais utilizadas para análise dos extratos aquosos por Cromatografia de Íons (CI) (Dionex ICS 5000, Thermo Scientific, EUA).

	<b>Cátions</b>	<b>Ânions</b>
Coluna	Dionex IonPac CS12A	Dionex IonPac AS19
Pré-Coluna	Dionex IonPac CG12A	Dionex IonPac AG19
Temperatura da Coluna	28 °C	28 °C
Eluente	Ácido Metanossulfônico (CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> OH) 18,0 mmol L <sup>-1</sup>	Hidróxido de Potássio (KOH) 3,0 mmol L <sup>-1</sup>
Vazão do Sistema (máxima)	0,300 mL/min	0,300 mL/min
Volume de Injeção	250 µL	100 µL
Pressão do Sistema	200-3000 psi	200-3000 psi
Detector	Supressor de Condutividade	Supressor de Condutividade
Condutividade	< 1 µS	< 2 µS
Amostrador Automático	Autosampler AS-AP	Autosampler AS-AP
Temperatura do Amostrador	10 °C	10 °C

### 3.4.1.2

#### Calibração, Limites de Detecção e Quantificação (Instrumental)

Foram preparadas duas curvas analíticas, uma para ânions e outra para cátions. Para o sistema de ânions foram utilizadas soluções-padrão de  $F^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  e  $Cl^-$  (Sigma – Aldrich, EUA) em concentração de  $1000\text{ mg L}^{-1}$  e padrões de ânions de ácidos carboxílicos de mesma concentração, preparados a partir dos ácidos fórmico ( $CH_2O_2$ , ACS, Sigma – Aldrich, EUA) e acético ( $CH_3COOH$ , Sigma – Aldrich, EUA), bem como os ácidos malônico, ( $CH_2(COOH)_2$ , TCI America, EUA) e oxálico dihidratado ( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ , ACS, Spectrum, EUA). O preparo da curva foi feito em dois grupos: íons minoritários ( $F^-$ ,  $CHOO^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $PO_4^{3-}$  e  $CH_2(COO)_2^{2-}$ ) e íons majoritários ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  e  $C_2O_4^{2-}$ ). Os íons minoritários foram diluídos até alcançarem uma solução de concentração de  $100\text{ mg L}^{-1}$  e os íons majoritários mantiveram a concentração de  $1000\text{ mg L}^{-1}$ . A partir destes padrões, foi preparada uma solução de concentração final de  $100\text{ mg L}^{-1}$  (íons majoritários) e  $7,50\text{ mg L}^{-1}$  (íons minoritários), esta solução foi empregada para o preparo dos três últimos pontos da curva analítica. Posteriormente, a solução foi diluída para uma concentração de  $25\text{ mg L}^{-1}$  (íons majoritários) e  $1,88\text{ mg L}^{-1}$  (íons minoritários), no qual foi utilizada para o preparo dos cinco primeiros pontos da curva.

Para o sistema de cátions foram empregados padrões (Sigma – Aldrich, EUA) de  $Na^+$ ,  $K^+$  e  $Ca^{2+}$  (íons majoritários) e  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$  e  $Li^+$  (íons minoritários) em concentração de  $1000\text{ mg L}^{-1}$ . Primeiro foi preparada uma solução de concentração de  $250\text{ mg L}^{-1}$  (íons majoritários) e  $33,4\text{ mg L}^{-1}$  (íons minoritários), que foi empregada no preparo dos três últimos pontos da curva analítica. Para os primeiros cinco pontos da curva, a solução foi diluída até uma concentração de  $50\text{ mg L}^{-1}$  (íons majoritários) e  $7,48\text{ mg L}^{-1}$  (íons minoritários).

Foi realizada calibração externa, adotando o modelo estatístico linear do método dos mínimos quadrados ( $y = ax + b$ ). A curva analítica foi construída com uma concentração variando entre  $0,20$  a  $40\text{ mg L}^{-1}$  para os ânions e  $0,75$  a  $40\text{ mg L}^{-1}$  para cátions, estas concentrações são dadas para os íons majoritários os quais conservam uma proporção de 13,3 com respeito aos íons minoritários.

Os limites de detecção (LD) foram calculados utilizando os desvios padrões dos valores de resposta ( $S_{y1}$ ), obtidos para o nível inferior de

concentração da curva analítica ( $x_1$ ), conforme a Equação 1, onde  $y_m$  corresponde a média dos valores de resposta (Ventura et al., 2014).

$$LD = \frac{3(S_{y1} \times x_1)}{y_m} \quad (1)$$

Os limites de quantificação (LQ) foram calculados a partir do limite de detecção por meio da Equação 2.

$$LQ = 3,3 \times LD \quad (2)$$

A seguir, os limites de detecção e quantificação para as amostras de material particulado foram também avaliados através do emprego dos brancos de filtros utilizados.

### 3.4.1.3

#### **Limites de Detecção e Quantificação dos brancos dos filtros utilizados na amostra**

Os filtros brancos de fibra de vidro foram analisados por cromatografia iônica antes das amostras. Íons como  $\text{Br}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , não foram detectados nos filtros brancos analisados. Os limites de detecção e quantificação foram calculados utilizando as Equações 3 e 4 (Ventura et al., 2014), onde  $\bar{x}$  e  $S$  representam a média e o desvio padrão, respectivamente, de dez réplicas dos brancos dos filtros.

$$LD = \bar{x} + 3S \quad (3)$$

$$LQ = \bar{x} + 10S \quad (4)$$

Os valores são obtidos em unidades de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e convertidos a  $\mu\text{g}$  para o cálculo do LD e LQ, e então convertidos para  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Para isso, foi preciso levar em consideração o volume final de abertura da amostra (20,0 mL), a média do volume de ar amostrado e a massa total do filtro.

Os limites de detecção e quantificação empregados para avaliar os dados experimentais obtidos por cromatografia de íons, foram os resultados da análise dos brancos dos filtros, mas para os analitos não detectados, os limites foram determinados pela Técnica Cromatográfica. Assim, os limites de detecção e quantificação utilizados são apresentados nas Tabelas 8 e 9 em unidade de  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

**Tabela 8.** Limites de Detecção e Quantificação dos ânions.

	<b>LD (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>	<b>LQ (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>
Fluoreto	0,02	0,03
Acetato	0,02	0,03
Formiato	0,21	0,34
Cloreto	0,07	0,11
Nitrito	0,01	0,02
Brometo	0,00	0,00
Nitrato	0,06	0,13
Sulfato	0,13	0,23
Malonato	0,04	0,10
Oxalato	0,04	0,11
Fosfato	0,02	0,04

**Tabela 9.** Limite de Detecção e Quantificação dos cátions.

	<b>LD (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>	<b>LQ (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>
Lítio	$6,20 \times 10^{-3}$	$7,90 \times 10^{-3}$
Sódio	1,06	1,47
Amônio	$5,00 \times 10^{-3}$	$1,38 \times 10^{-2}$
Potássio	$6,32 \times 10^{-2}$	$9,24 \times 10^{-2}$
Magnésio	$3,00 \times 10^{-4}$	$9,00 \times 10^{-4}$
Cálcio	$1,30 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$

### 3.4.2

## **Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)**

### 3.4.2.1

#### **Aspectos Gerais**

Desde a década de 80 o ICP-MS tornou-se rapidamente a técnica de escolha para a determinação de elementos em uma ampla gama de amostras devido ao seu alto grau de seletividade, boa precisão e exatidão e os seus baixos limites de detecção. Cerca de 90 % dos elementos da tabela periódica podem ser determinados com um LD na ordem de 0,001 a 0,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Esta técnica tem como principal vantagem a possibilidade de análise multielementar e a determinação de elementos através de seus isótopos (Montaser, 1998).

O plasma acoplado indutivamente é uma fonte bem caracterizada de alta temperatura, apropriada para a atomização e ionização de espécies elementares. É utilizado como fonte de ionização um plasma formado dentro de uma tocha de quartzo, que consiste em três tubos concêntricos, através dos quais o gás argônio flui. O fluxo externo é conhecido como fluxo de gás de “plasma”, “resfriamento” ou “suporte” e é introduzido tangencialmente na tocha, é esse fluxo de gás que sustenta o ICP. O fluxo de gás central é conhecido como “auxiliar” e usado para manter o plasma afastado das laterais da tocha de quartzo. O fluxo interno é conhecido como gás “nebulizador” e transporta a solução do analito para o plasma (Sutton e Caruso, 1999).

Os meios de introdução da amostra no ICP, geralmente, são como líquidos. Os sistemas típicos de introdução de amostras consistem em um nebulizador, formando um aerossol fino, seguido de uma câmara de nebulização, separando as grandes gotículas das pequenas vindas do nebulizador. O aerossol é então transportado para o plasma pelo fluxo de gás interno, permitindo que as gotículas de aerossol sejam secas, vaporizadas, decompostas em átomos e finalmente ionizadas, produzindo um feixe rico em íons positivamente carregados (Montaser, 1998).

Após a ionização, os íons são transportados para o espectrômetro de massa através dos cones de amostragem de níquel ou platina resfriada. Os íons são focados usando uma série de lente iônicas, que são formados por uma série de

eletrodos que também apresentam cargas positivas, colimando o feixe de íons e concentrando-os dentro da entrada do espectrômetro de massas. Os íons são então separados no analisador de massa de acordo com sua relação massa/carga ( $m/z$ ). O analisador de massa mais comumente usado é um quadrupolo, formado por quatro cilindros metálicos sobre aos quais são aplicados campos eletromagnéticos determinando a trajetória percorrida pelos íons (Sutton e Caruso, 1999).

Por esta técnica foram analisados metais, empregando o ICP-MS modelo NexIon 300X (PerkinElmer, EUA). As condições experimentais utilizadas no equipamento podem ser vistas na Tabela 10.

**Tabela 10.** Condições operacionais para o ICP-MS.

Potência de rádio frequência	1100 W
Fluxo de argônio do plasma	17,0 L min <sup>-1</sup>
Fluxo dos gás auxiliar	1,0 L min <sup>-1</sup>
Fluxo do gás nebulizador	1,0 L min <sup>-1</sup>
Modo de leitura	Peak Hopping
Varreduras/leituras	1
Leituras/réplica	1
Número de réplica	3

### 3.4.2.2

#### Calibração, Limites de Detecção e Quantificação do Método

As soluções foram preparadas utilizando as soluções de estoque a 2 % v/v de ácido nítrico: solução padrão com concentrações de 10 000  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Fe, Ca, K, Mg e Na), padrão Perkin Elmer 29 de 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, V, U, Zn, Se, Na, Ag, Sr e Tl), solução padrão Perkin Elmer 17 com concentração de 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Th, Tm, Y, Yb, Ho e Tb), padrão Perkin Elmer 12 de 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  (B, Ge, Mo, Nb, O, Re, Si, Ta, Ti, W, Zr e S) e soluções monoelementares de Au de concentração de 500  $\mu\text{g L}^{-1}$ , Sn, Ti, Hg e Sb com concentrações de 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$ . As concentrações de cada elemento na curva analítica variaram de 1 a 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$ , e o padrão interno de calibração foi uma

solução de  $40 \mu\text{g L}^{-1}$  de Rh a 1 % de  $\text{HNO}_3$ . As soluções de calibração receberam  $500 \mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$ , a fim de evitar a precipitação dos padrões, uma vez que a matriz da curva é aquosa, totalizando 10 mL de solução.

Os limites de detecção e quantificação instrumentais para os metais e ametais analisados foram determinados a partir da leitura de 10 medidas do branco, uma solução aquosa 10 % de  $\text{HNO}_3$ . A Equação 5 apresenta como foram calculados os limites de detecção, onde  $S$  representa o desvio padrão dos brancos analisados e  $a$  é a inclinação da curva, obtida aplicando a correção do padrão interno.

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

Os limites de quantificação (LQ) foram calculados a partir do limite de detecção por meio da Equação 2.

### 3.4.2.3

#### Limite de Detecção e Quantificação dos brancos nos filtros

Foram analisados 10 filtros brancos para o cálculo dos limites de detecção e quantificação, a partir, dos resultados experimentais obtidos de cada um dos materiais utilizados. Para o cálculo foram utilizadas as Equações 3 e 4.

As concentrações foram calculadas aplicando as condições de amostragem e levando em consideração o volume final de extração de 50,0 mL e a média do volume de ar amostrado de  $1848 \text{ m}^3$ , além de multiplicar pela massa total do filtro.

Os limites de detecção e quantificação empregados para avaliar os dados experimentais obtidos por ICP-MS, foram os resultados da análise dos brancos dos filtros e das limitações do aparelho. Assim, os limites de detecção e quantificação utilizados foram escolhidos a partir do maior valor, sendo estes apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11.** Limites de Detecção e Quantificação empregados nos dados experimentais.

Isótopo Monitorado	LD ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	LQ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
$^{27}\text{Al}$	3,38	7,92
$^{44}\text{Ca}$	2,46	5,31
$^{114}\text{Cd}$	$4,13 \times 10^{-4}$	$1,24 \times 10^{-3}$
$^{140}\text{Ce}$	$1,56 \times 10^{-6}$	$4,68 \times 10^{-6}$
$^{59}\text{Co}$	$5,87 \times 10^{-4}$	$1,77 \times 10^{-3}$
$^{53}\text{Cr}$	$3,28 \times 10^{-4}$	$9,84 \times 10^{-4}$
$^{65}\text{Cu}$	$1,42 \times 10^{-3}$	$2,87 \times 10^{-3}$
$^{57}\text{Fe}$	$4,94 \times 10^{-2}$	$9,87 \times 10^{-2}$
$^{139}\text{La}$	$1,43 \times 10^{-6}$	$4,30 \times 10^{-6}$
$^{55}\text{Mn}$	$1,25 \times 10^{-3}$	$3,61 \times 10^{-3}$
$^{60}\text{Ni}$	$5,75 \times 10^{-4}$	$1,73 \times 10^{-3}$
$^{208}\text{Pb}$	$3,44 \times 10^{-6}$	$1,03 \times 10^{-5}$
$^{85}\text{Rb}$	$1,31 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-3}$
$^{121}\text{Sb}$	$3,61 \times 10^{-6}$	$1,08 \times 10^{-5}$
$^{82}\text{Se}$	$3,73 \times 10^{-4}$	$1,12 \times 10^{-3}$
$^{47}\text{Ti}$	$1,10 \times 10^{-3}$	$2,47 \times 10^{-3}$
$^{51}\text{V}$	$5,43 \times 10^{-5}$	$1,63 \times 10^{-4}$
$^{66}\text{Zn}$	3,04	4,91

### 3.5 Controle de Qualidade

A fim de verificar e determinar possíveis contaminações na composição química do filtro e nos processos de coleta, manipulação e extração, filtros brancos foram analisados em paralelo com as amostras. Devido aos poucos filtros brancos disponibilizados pelo INEA foram feitas extrações de cinco filtros em duplicata, totalizando 10 amostras de filtros brancos. Uma vez obtidos os resultados dos brancos, o teste de Grubbs foi empregado para eliminar qualquer valor anômalo que possa afetar a determinação da composição dos filtros. Após aplicar o teste, foi calculada a média das concentrações das espécies medidas nos



filtros brancos e subtraída das concentrações das amostras de filtros de material particulado.

A água ultrapura utilizada nas extrações, e a água filtrada nas membranas de  $0,45\ \mu\text{m}$ , foram monitoradas no equipamento empregado na análise dos extratos aquosos, visando detectar a presença de possíveis contaminantes. Além disso, também foram analisados alguns filtros brancos sem a filtração com as membranas de acetato de celulose de porosidade  $0,45\ \mu\text{m}$ , porém as amostras foram centrifugadas com 2000 RPM por 10 min, para observar se há qualquer contaminação a partir dos filtros de acetato de celulose.

O ácido nítrico utilizado na extração ácida também foi analisado para detectar a presença de metais que possam contaminar as amostras. Para garantir a reprodutibilidade da extração e a homogeneidade do material no filtro, em média, a cada quinze amostras preparadas, uma duplicata do filtro com material particulado foi realizada para cada um dos equipamentos empregados.

Em cada técnica analítica, a precisão e exatidão dos instrumentos foram monitorados através do uso de soluções padrão, analisadas a cada quinze amostras. Diferenças maiores que 10 % entre os valores determinaram a releitura ou preparação de uma nova curva analítica para o CI e ICP-MS.

Além disso, foi determinada a eficiência da extração, bem como a exatidão da técnica espectroscópica, através do emprego de material de referência certificado (MRC) específico para material particulado (NIST, SRM 1648a – Urban Dust). Considerando as elevadas concentrações dos elementos no material de referência, os ensaios foram preparados a partir de 0,01 g, aproximadamente, seguido de extração ácida.

### **3.6**

#### **Dados Meteorológicos**

As variáveis meteorológicas (temperatura, direção e velocidade dos ventos) referentes às estações da Lagoa, Botafogo e Gericinó foram fornecidas pelo INEA, enquanto que as da estação de Copacabana foram fornecidas pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). Os dados meteorológicos pertencem às mesmas estações dos pontos de amostragem ou próximas, localizadas: na Lagoa Rodrigo de Freitas ( $-22,97449^\circ$ ,  $-43,217642^\circ$ ), em Gericinó

(-22,85933°, -43,408049°), na Urca (-22,95534°, -43,175882°), a uma distância aproximada de 0,7 km da estação de Botafogo e no Forte de Copacabana (-22,98828°, -43,190436°), a uma distância de 3,4 km da estação de Copacabana.

Outra variável monitorada foi a precipitação acumulada. Os dados desta variável, durante o período de 2016, foram fornecidos pelas estações que fazem parte do Sistema Alerta Rio da Prefeitura do Rio de Janeiro. As estações estão localizadas próximas aos pontos de amostragem, sendo eles, a estação do Jardim Botânico (-22,97278°, -43,22389°) a uma distância de 1,4 km da estação da Lagoa, Urca (-22,95583°, -43,16667°) a uma distância aproximada de 1,3 km da estação de Botafogo, Copacabana (-22,98639°, -43,18944°) a uma distância de 2,5 km da estação de Copacabana pertencente ao INEA e Anchieta (-22,82694°, -43,40333°) a 5,3 km de distância da estação de Gericinó (Figura 5).



**Figura 5.** Vista panorâmica das áreas de estudo, com os pontos de amostragem de MP selecionados e das estações de monitoramento de precipitação. Fonte: Google Earth.

Os gráficos dos dados meteorológicos de temperatura, umidade, direção e velocidade dos ventos e as rosas dos ventos das massas de ar para as regiões de Gericinó, Urca, Copacabana e Lagoa, foram realizadas fazendo uso do pacote openair no Software livre RStudio-1.0.153 (Carslaw e Ropkins, 2012).

### 3.6.1 Trajetória das Massas de Ar

O modelo *HYSPLIT* (do inglês *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectories*) foi utilizado para calcular as retrotrajetórias das massas de ar e estimar a origem do aerossol coletado em superfície, servindo de subsídio para a identificação das fontes para cada um dos locais estudados. Este modelo é um sistema completo que permite o cálculo das trajetórias de massas de ar simples presentes no ar. As trajetórias das massas de ar foram estimadas para cada uma das datas de coleta e os quatro dias anteriores, com um tempo total de retorno de 120 horas, em períodos de 6 h. Além disso, o banco de dados utilizado para gerar as retrotrajetórias foram os dados meteorológicos de reanálise GDAS disponibilizado para a modelagem pelo NOAA ARL. Este modelo pode ser executado de forma interativa no sítio eletrônico: [https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT\\_traj.php](https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php).

### 3.7 Análise Estatística

As diferenças entre os grupos individuais foram avaliadas usando os testes paramétricos de ANOVA e teste-t de Student. O critério para a significância estatística foi estabelecido em  $p \leq 0,05$  e  $p \leq 0,01$ . As análises estatísticas foram realizadas usando o Software livre RStudio-1.0.153.

## 4

## Resultados e Discussão

### 4.1

#### Controle de Qualidade

##### 4.1.1

##### Análise da água ultrapura e do ácido nítrico

Análises de amostras de água ultrapura utilizadas na extração, com e sem filtração, por cromatografia de íons mostraram ausência de íons  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . Os íons restantes apresentaram baixas concentrações, a maioria abaixo do limite de quantificação instrumental.

O ácido nítrico bidestilado utilizado no trabalho também foi analisado para avaliar sua qualidade. Todos os elementos monitorados por ICP-MS foram detectados em baixas concentrações, a maioria abaixo do limite de detecção instrumental. Os metais que apresentaram as maiores concentrações foram Al e Fe com concentrações médias de  $0,25 \pm 0,02 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $0,06 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente.

##### 4.1.2

##### Filtros Brancos

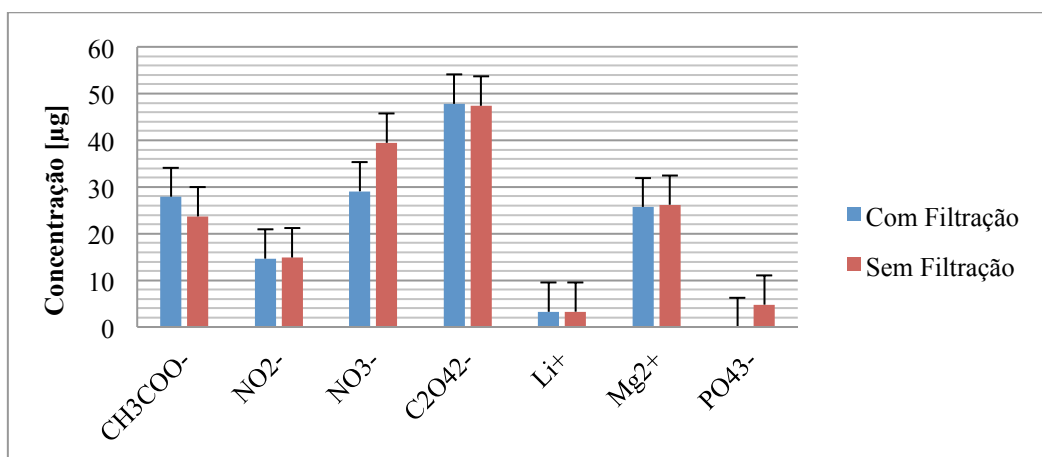
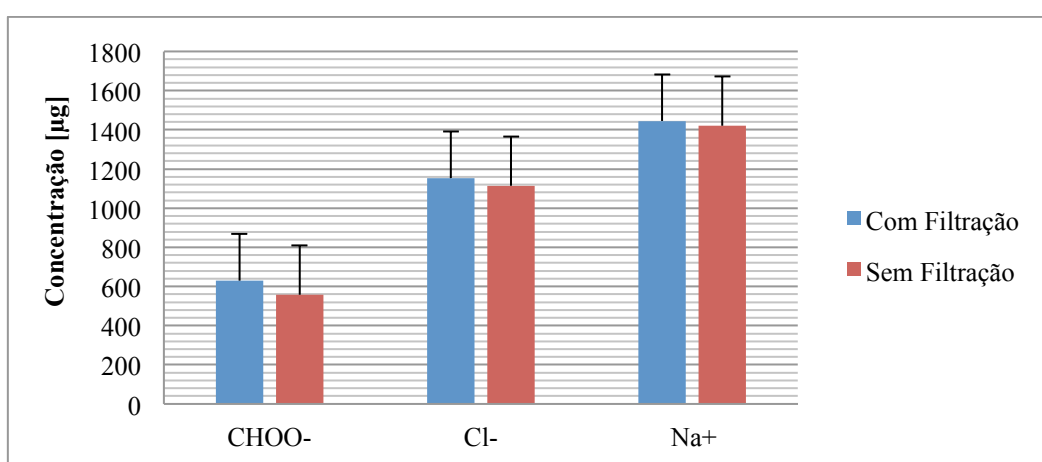
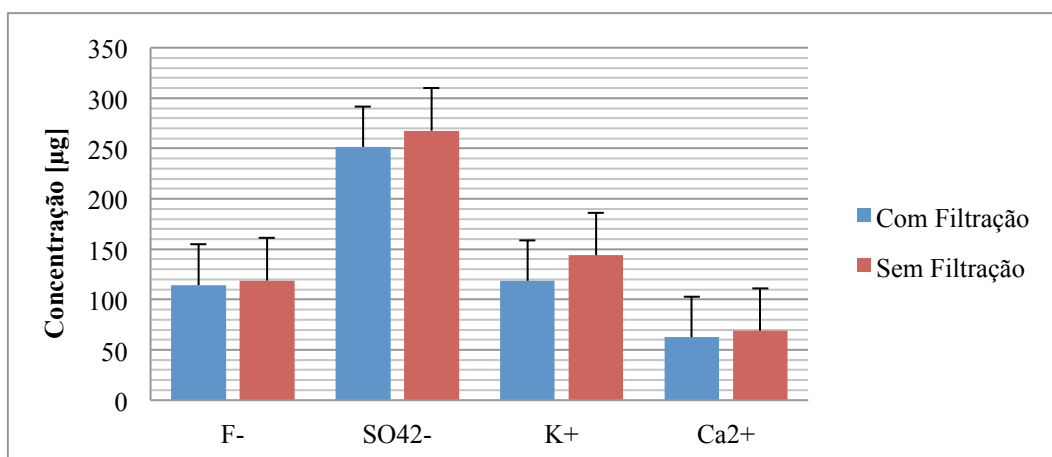
Como parte do controle de qualidade, filtros brancos foram extraídos tanto com água quanto com ácido nítrico bidestilado. A partir das análises dos extratos foi observado que alguns íons e metais estavam presentes em concentrações significativas na composição dos filtros. Na extração aquosa, os íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CHOO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  foram detectados em concentrações maiores que o LD instrumental. Os íons  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  não foram detectados na composição dos filtros.

Por outro lado, nos extratos ácidos, os metais que apresentaram concentrações maiores que o LD instrumental foram Al, Ca, Co, Cu, Fe, Mn, Rb, Ti e Zn. A presença destes metais está relacionada com os processos de fabricação. De acordo com o fabricante, os filtros apresentam em sua composição altas concentrações dos elementos Fe ( $200 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Mn ( $10 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Zn ( $20.000 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Cu ( $4,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Também é importante ressaltar que um manuseio incorreto ou condições inadequadas de transporte ou armazenamento dos filtros podem influenciar a qualidade destes. Os metais Cd, Ce, Cr, La, Ni, Pb, Sb, Se e V não foram detectados na composição dos filtros. Após análise dos extratos de filtros brancos foram eliminados aqueles valores considerados anômalos, mediante a aplicação do teste de Grubbs. Finalmente, o valor descontado das amostras foi a média dos valores que não foram considerados anômalos.

#### 4.1.3

##### **Análise dos extratos de Filtros Brancos com e sem filtração em Membranas de Acetato de Celulose**

Os extratos aquosos dos brancos passam por um processo de filtração para a retirada de partículas que podem danificar as colunas ou outras partes do Cromatógrafo de íons. As membranas utilizadas para filtração são de acetato de celulose de  $0,45 \mu\text{m}$ . Estas membranas também foram avaliadas quanto a sua qualidade. Nos testes realizados com o extrato aquoso, com e sem filtração, foi observado que os íons  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  apresentaram maiores concentrações nos extratos sem filtração, sendo que para o  $\text{NO}_3^-$  e o  $\text{K}^+$  foram observadas as maiores diferenças. Já os íons  $\text{CHOO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  apresentaram maiores concentrações nos extratos que foram filtrados. Os íons  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Li}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  apresentaram valores próximos nas duas metodologias. A Figura 6 mostra os valores encontrados nas duas metodologias. Apesar de alguns íons apresentarem valores maiores dependendo da extração, essa diferença não foi estatisticamente significativa.



**Figura 6.** Concentrações dos íons presentes nos extratos de filtros brancos com e sem a filtração em membrana de acetato de celulose de 0,45 µm.

Pelo fato dos resultados não apresentarem diferenças significativas, optou-se por utilizar a filtração com a membrana de acetato de celulose. A vantagem deste método é que minimiza a entrada de partículas no sistema, e até mesmo de micro-organismos, que podem afetar as análises.

#### 4.1.4

##### **Avaliação da Eficiência de Extração Ácida (SRM 1648a)**

Para avaliar a eficiência do método de extração ácida do material particulado foi feito, em paralelo, análise da amostra certificada (SRM 1648a – Urban dust). Esta amostra de referência apresenta dentre seus componentes todos os elementos que se encontram presentes de maneira natural no material particulado coletado em zonas urbanas, sendo assim, permitindo a avaliação da eficácia do processo de extração.

As análises do SRM 1648a foram efetuadas somente por ICP-MS, pois não se tem um padrão certificado para os íons presentes no material particulado (Tabela 12). As porcentagens de recuperação para os metais analisados variaram de 6,4 % (Ti) a 96,6 % (Cu). Os elementos, além do Ti, que apresentaram as menores recuperações foram Al (13,5 %), Cr (24,7 %), Sb (18,5 %) e Rb (38,2 %). No ICP-MS o Ti sofre interferência do cálcio, o qual é encontrado em grandes quantidades no material de referência, apresentando uma concentração de  $58.400 \pm 1.900 \text{ mg kg}^{-1}$ , diminuindo as recuperações do Ti no SRM1648a. As baixas recuperações dos demais metais podem ser indício de necessidade de extrações mais vigorosas, uma vez que alguns destes metais, como o Al e o Cr, tendem a aparecer na forma de óxidos refratários. Elementos como Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Cd, Pb e La apresentaram porcentagens de recuperação maiores que 70 %. Apesar das extrações não terem sido completas para todos os elementos, o uso do ácido nítrico se mostrou eficiente, pois a porcentagem de extração foi alta para a maioria das espécies.

**Tabela 12.** Avaliação da recuperação dos elementos presentes no material certificado SRM 1648a em função do método de extração.

<b>Isótopo Monitorado</b>	<b>Valor Certificado (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Valor Experimental (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>RSD (%)</b>	<b>Recuperação (%)</b>
<sup>27</sup> Al	34300 ± 1300	4646 ± 1542	33,2	13,5
<sup>44</sup> Ca	58400 ± 1900	33846 ± 6432	19,0	58,0
<sup>114</sup> Cd	74 ± 2	71 ± 2	2,9	95,7
<sup>140</sup> Ce	55 ± 2	31 ± 1	4,2	57,6
<sup>59</sup> Co	18 ± 1	15 ± 1	9,3	84,5
<sup>53</sup> Cr	402 ± 17	99 ± 11	11,3	24,7
<sup>65</sup> Cu	610 ± 86	589,0 ± 0,5	0,1	96,6
<sup>57</sup> Fe	39200 ± 2100	33850 ± 1981	5,9	86,4
<sup>139</sup> La	39 ± 3	22,0 ± 0,9	4,2	55,5
<sup>55</sup> Mn	790 ± 44	743 ± 68	9,2	94,0
<sup>60</sup> Ni	81 ± 7	71 ± 4	5,0	90,9
<sup>208</sup> Pb	6550 ± 330	6191 ± 482	7,8	94,5
<sup>85</sup> Rb	51 ± 2	19 ± 2	10,8	38,2
<sup>121</sup> Sb	45 ± 1	8,0 ± 0,1	1,4	18,5
<sup>47</sup> Ti	4021 ± 86	259 ± 23	8,8	6,4
<sup>51</sup> V	127 ± 11	72 ± 13	17,5	56,5
<sup>66</sup> Zn	4800 ± 270	4527 ± 234	5,2	94,3



## 4.2 Níveis de Material Particulado

### 4.2.1 MP<sub>2,5</sub>

As concentrações diárias encontradas para MP<sub>2,5</sub> estão apresentadas no Anexo II. Os dois locais monitorados para MP<sub>2,5</sub> foram Copacabana e Lagoa. A faixa de concentração diária no ano de 2016 para estação da Lagoa variou entre 1,0  $\mu\text{g m}^{-3}$  e 28,0  $\mu\text{g m}^{-3}$  e a média aritmética anual das concentrações em massa de material particulado foi de  $10,2 \pm 5,4 \mu\text{g m}^{-3}$ . Para o período Olímpico, compreendido entre os meses de julho a setembro, a média das concentrações foi de  $14,3 \pm 7,8 \mu\text{g m}^{-3}$ , para o pré Olímpico a média foi de  $10,5 \pm 5,0 \mu\text{g m}^{-3}$  e no pós Olímpico foi de  $7,9 \pm 4,3 \mu\text{g m}^{-3}$ . Enquanto que no ano de 2015 a concentração diária variou entre 1,0  $\mu\text{g m}^{-3}$  e 32,0  $\mu\text{g m}^{-3}$ , com uma média aritmética anual das concentrações em massa de MP de  $10,3 \pm 6,4 \mu\text{g m}^{-3}$ . Nos meses entre julho e setembro a média das concentrações foi de  $8,9 \pm 4,1 \mu\text{g m}^{-3}$  e para os demais meses foi encontrado uma média de  $10,6 \pm 6,8 \mu\text{g m}^{-3}$ . Na Tabela 13 estão as concentrações encontradas de MP<sub>2,5</sub> na estação da Lagoa durante os anos de 2013 a 2017.

**Tabela 13.** Concentrações de MP<sub>2,5</sub> para estação da Lagoa, compreendendo os anos de 2013 a 2017. Fonte: (INEA).

Ano	Mínimo ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Máximo ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Média Anual ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Média (Jul-Set) ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
2013	1,0	29,0	$9,6 \pm 6,3$	$11,2 \pm 8,5$
2014	3,0	28,0	$11,5 \pm 7,1$	$11,0 \pm 6,4$
2015	1,0	32,0	$10,3 \pm 6,4$	$8,9 \pm 4,1$
2016	1,0	28,0	$10,2 \pm 5,4$	$14,3 \pm 7,8$
2017	2,0	20,0	$7,7 \pm 4,2$	$8,1 \pm 4,9$

Na estação da Lagoa não foi observada uma diferença estatisticamente significativa entre as concentrações de MP do período pré e durante as Olimpíadas, ao contrário, no período durante e pós aos Jogos Olímpicos foi encontrada diferença entre eles. Tendo como um período de referência anos

anteriores e o ano posterior ao das Olimpíadas, na estação da Lagoa, durante os meses de julho a setembro (período Olímpico), foi obtida a maior média de concentração no ano de 2016, porém não há uma diferença significativa em relação aos anos de referência, exceto para o ano de 2015 e 2017. As Olimpíadas podem ter influenciado nesse aumento de  $MP_{2,5}$  no ano de 2016, pois além da ocorrência dos Jogos Olímpicos, aumentando a quantidade populacional nessa região, a estação da Lagoa está localizada próxima a principais vias urbanas da cidade, sendo uma delas indispensável para a saída da Zona Sul em direção a Barra (localizado o Parque Olímpico).

Em Copacabana, de julho a dezembro de 2016, a faixa de concentração diária variou entre  $3,0 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $29,0 \mu\text{g m}^{-3}$ , obtendo uma média aritmética das concentrações de MP de  $11,3 \pm 8,9 \mu\text{g m}^{-3}$ . No período olímpico a média das concentrações foi  $14,5 \pm 10,3 \mu\text{g m}^{-3}$ , enquanto nos meses de outubro a dezembro foi de  $7,0 \pm 4,0 \mu\text{g m}^{-3}$ . Na Tabela 14 as concentrações de  $MP_{2,5}$  da estação de Copacabana de 2011 a 2017.

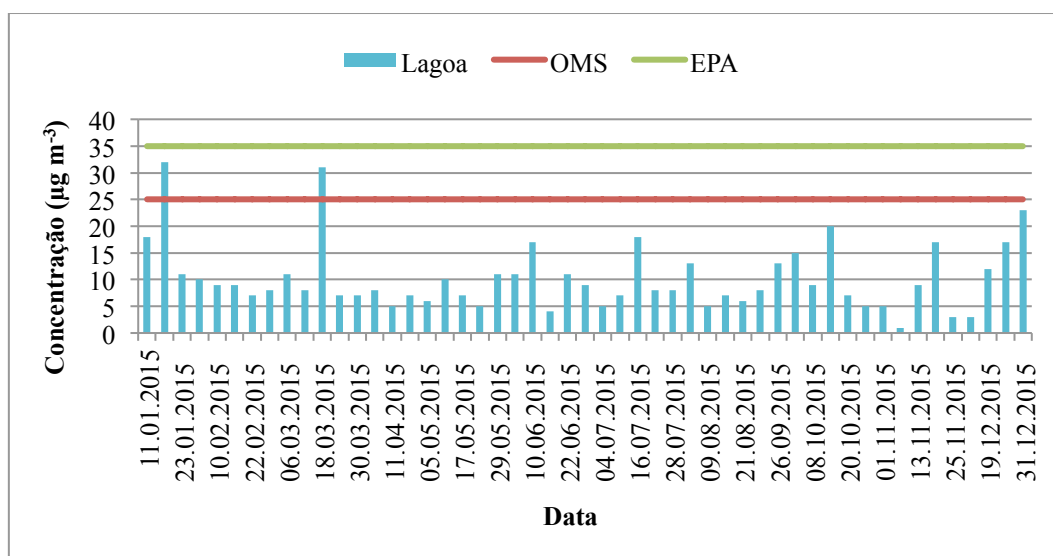
**Tabela 14.** Concentrações de  $MP_{2,5}$  para a estação de Copacabana, compreendendo os anos de 2011 a 2017. Fonte: (INEA).

Ano	Mínimo ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Máximo ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Média Anual ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Média (Jul-Set) ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
2011	1,0	32,0	$11,1 \pm 6,6$	$12,9 \pm 7,9$
2012	1,0	25,0	$8,7 \pm 5,3$	$7,4 \pm 4,1$
2013	1,0	44,0	$12,4 \pm 8,3$	$15,6 \pm 12,0$
2014	3,0	28,0	$12,9 \pm 6,7$	$11,5 \pm 5,1$
2015	1,0	24,0	$9,9 \pm 6,1$	$11,0 \pm 6,6$
2016	3,0	29,0	$10,8 \pm 8,3$	$14,5 \pm 10,3$
2017	2,0	23,0	$8,2 \pm 4,9$	$8,4 \pm 4,8$

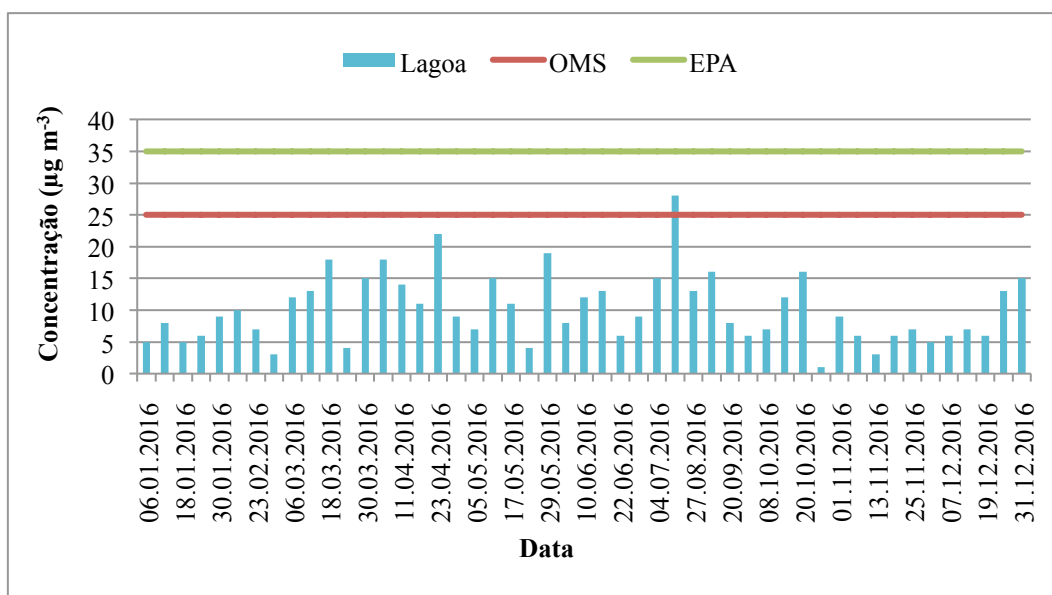
Em Copacabana também não houve diferença na concentração de MP entre os meses que ocorreram as Olimpíadas e de outubro-dezembro (pós Olimpíadas). Em 2013 foi registrada a maior média das concentrações de  $MP_{2,5}$ , seguido de 2016 e ambos mostraram uma diferença significativa em relação ao ano de 2012. As concentrações do  $MP_{2,5}$  costumam variar, sendo influenciados principalmente pelas fontes de emissão, além disso, a principal fonte emissora são

os processos de combustão, como os que ocorrem nos veículos (He et al., 2016). A estação de Copacabana também está próxima de uma principal via urbana, onde há um tráfego resultante de veículos pesados.

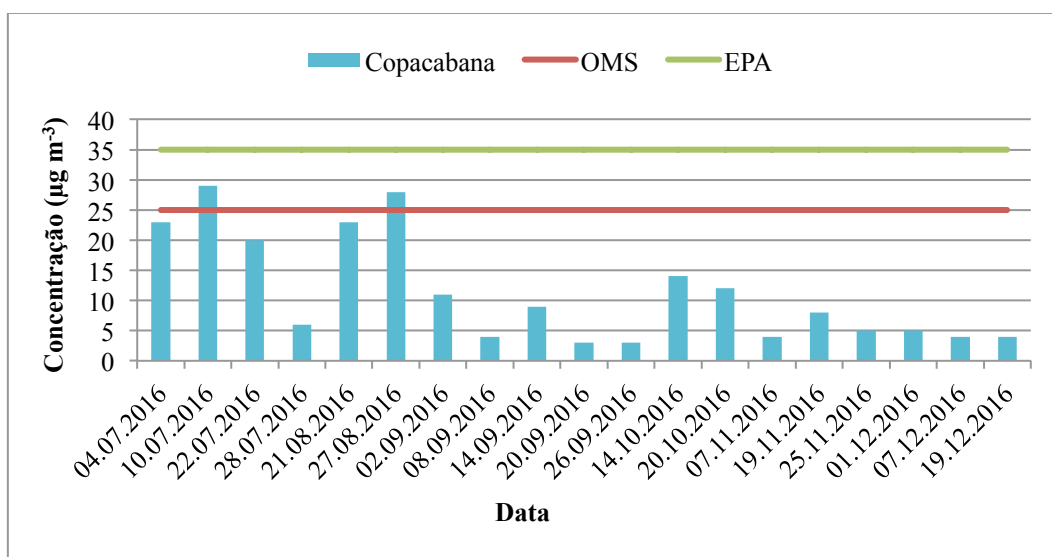
As Figuras 7, 8 e 9 mostram as concentrações diárias encontradas nas estações da Lagoa em 2015 e 2016 e Copacabana em 2016. Como no Brasil ainda não há limites estabelecidos na legislação para  $MP_{2,5}$ , os níveis obtidos foram comparados com as referências de qualidade do ar determinados pela OMS e pela EPA.



**Figura 7.** Concentrações diárias de  $MP_{2,5}$  do ano de 2015 na estação da Lagoa e os padrões diários determinados pela OMS e EPA.



**Figura 8.** Concentrações diárias de  $MP_{2.5}$  do ano de 2016 na estação da Lagoa e os padrões diários determinados pela OMS e EPA.



**Figura 9.** Concentrações diárias de  $MP_{2.5}$  de julho a dezembro de 2016 na estação de Copacabana e os padrões diários determinados pela OMS e EPA.

O padrão diário da OMS ( $25 \mu g m^{-3}$ ) foi ultrapassado poucas vezes, representando 3,9 % dos dias amostrados na Lagoa em 2015 e 2,0 % em 2016, em Copacabana foi ultrapassado 10,5 % entre os meses de julho a dezembro em 2016. Já o limite diário estabelecido pela EPA ( $35 \mu g m^{-3}$ ) não foi ultrapassado em nenhum dos locais. Os dias em que o limite diário foi ultrapassado no ano de 2016 foi no período olímpico, nos dois pontos de amostragem. O limite padrão

anual da EPA ( $15 \mu\text{g m}^{-3}$ ) não foi ultrapassado por nenhum dos pontos de amostragem, enquanto que o limite padrão anual proposto pela OMS ( $10 \mu\text{g m}^{-3}$ ), foi ultrapassado tanto na Lagoa, quanto em Copacabana.

A concentração média anual (2016) de  $\text{MP}_{2,5}$  verificadas nas estações de estudo deste trabalho tiveram valores similares aos de Atenas no ano de 2003, um ano antes das olimpíadas de 2004, que teve uma média de  $21,1 \pm 7,75 \mu\text{g m}^{-3}$ , variando entre  $6,0$  e  $40,4 \mu\text{g m}^{-3}$  (Vassilakos et al., 2005). Em relação a Pequim, as concentrações registradas neste trabalho foram muito menores. Em um período de julho a setembro entre os anos de 2005 e 2008 observou uma média de  $58,5 \pm 34,3 \mu\text{g m}^{-3}$  (Okuda et al., 2011).

#### **4.2.2** **$\text{MP}_{10}$**

Gericinó e Botafogo foram estações de coleta para  $\text{MP}_{10}$ . Para o período compreendido entre os meses de janeiro a novembro de 2016, na estação de Gericinó encontrou-se uma concentração diária mínima de material particulado de  $14,0 \mu\text{g m}^{-3}$  e máxima de  $99,0 \mu\text{g m}^{-3}$ . A concentração média anual foi de  $40,3 \pm 20,5 \mu\text{g m}^{-3}$ , para o período Olímpico a média das concentrações foi de  $45,6 \pm 24,6 \mu\text{g m}^{-3}$ , para o período pré Olímpico foi de  $40,1 \pm 18,0 \mu\text{g m}^{-3}$  e pós Olimpíadas a média das concentrações de MP foi  $32,7 \pm 17,8 \mu\text{g m}^{-3}$ . Em Botafogo a concentração diária mínima encontrada, no ano de 2016, foi de  $8,0 \mu\text{g m}^{-3}$  e a máxima alcançada foi de  $70,0 \mu\text{g m}^{-3}$ , sendo a concentração média anual de  $31,8 \pm 13,9 \mu\text{g m}^{-3}$ . No período olímpico a média das concentrações de MP em Botafogo foi de  $37,7 \pm 17,7 \mu\text{g m}^{-3}$ , enquanto que nos meses pré e pós olimpíadas foram de  $30,4 \pm 10,6 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $23,3 \pm 12,9 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente.

Na Tabela 15 pode-se observar as concentrações de  $\text{MP}_{10}$  na estação de Gericinó encontrada nos anos de 2014 a 2017. Enquanto que na Tabela 16 são mostradas as concentrações de  $\text{MP}_{10}$  para estação de Botafogo, compreendendo os anos de 2011 a 2017.

**Tabela 15.** Concentrações de MP<sub>10</sub> para estação de Gericinó, compreendendo os anos de 2014 a 2017. Fonte: (INEA).

Ano	Mínimo ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Máximo ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Média Anual ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Média (Jul-Set) ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
2014	15,0	93,0	41,0 $\pm$ 18,5	49,6 $\pm$ 20,7
2015	14,0	86,0	44,2 $\pm$ 17,1	53,0 $\pm$ 16,6
2016	14,0	99,0	40,3 $\pm$ 20,5	45,6 $\pm$ 24,6
2017	8,0	61,0	29,8 $\pm$ 13,5	35,0 $\pm$ 14,5

**Tabela 16.** Concentrações de MP<sub>10</sub> para estação de Botafogo, compreendendo os anos de 2011 a 2017. Fonte: (INEA).

Ano	Mínimo ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Máximo ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Média Anual ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Média (Jul-Set) ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
2011	14,0	79,0	45,2 $\pm$ 16,1	50,0 $\pm$ 14,4
2012	18,0	86,0	42,8 $\pm$ 13,5	47,3 $\pm$ 11,7
2013	8,0	88,0	33,2 $\pm$ 14,8	32,9 $\pm$ 20,5
2014	15,0	63,0	34,3 $\pm$ 12,8	38,4 $\pm$ 15,4
2015	11,0	68,0	33,3 $\pm$ 12,0	35,7 $\pm$ 9,4
2016	8,0	70,0	31,8 $\pm$ 13,9	37,7 $\pm$ 17,7
2017	15,0	64,0	34,4 $\pm$ 13,4	38,8 $\pm$ 14,5

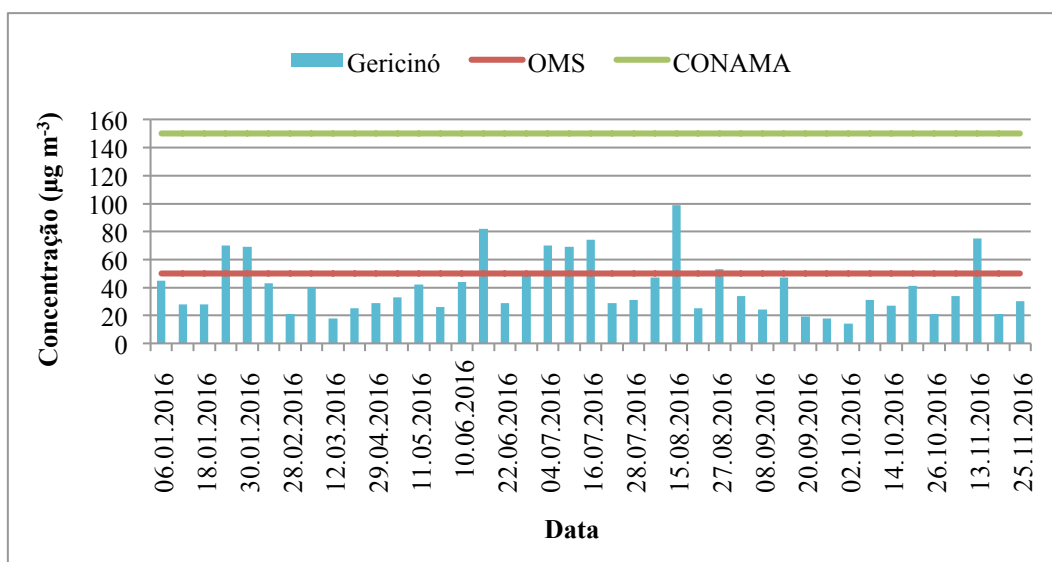
As maiores concentrações foram encontradas nos meses de julho a setembro, período que correspondeu aos Jogos Olímpicos no ano de 2016 e as estações de outono e inverno, considerado um período seco e com poucas chuvas o que pode aumentar a quantidade de partículas na atmosfera. Diferentemente, no MP<sub>2,5</sub> não foi possível observar esse aumento de material particulado durante as estações de outono e inverno, tiveram anos, como 2015 (Lagoa) e 2012 e 2014 (Copacabana), que as médias das concentrações diminuíram durante os meses de julho a setembro. Isto pode ser devido a maior permanência da fração fina de material particulado na atmosfera.

Na estação de Gericinó e Botafogo não foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre as concentrações de MP no período pré e pós em relação ao Olímpico. Tendo anos anteriores e o ano posterior ao das olimpíadas como período de referência, na estação de Gericinó houve um

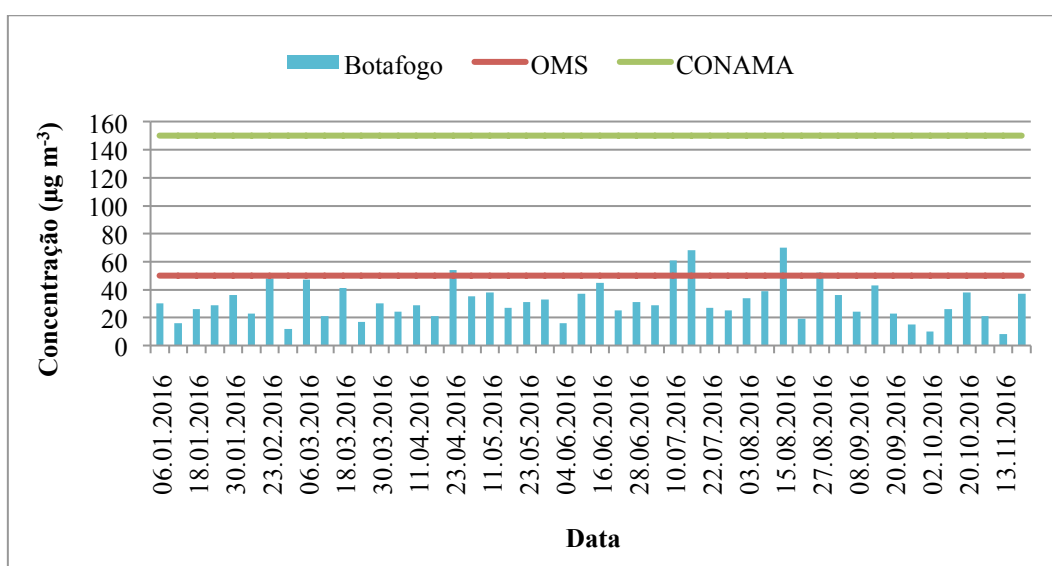
aumento nas concentrações médias de MP de 2014 para 2015, diminuindo em 2016 e 2017. O Parque Olímpico de Deodoro, próximo à estação de Gericinó, começou a ser construído em 2013, e a partir de 2014 foram iniciadas obras de reestruturação e melhorias pela cidade do Rio de Janeiro. De 2013 para 2014 e 2015, verificou-se um aumento nas concentrações médias anuais de MP<sub>10</sub>, e pode-se atribuir esse comportamento devido ao aumento significativo de obras civis para os Jogos Olímpicos, a partir da emissão ou ressuspensão de poeira pelos veículos que trabalharam em obras.

Botafogo apresentou as maiores concentrações nos anos de 2011 e 2012, houve uma diminuição em 2013, aumentando novamente a partir de 2014. No bairro de Botafogo não houveram atividades Olímpicas e nem construções de reestruturação da cidade. As altas concentrações medidas em 2011 provavelmente se devem ao aumento da frota de veículos, devido à redução de impostos para aquisição de veículos novo e o maior número da utilização de automóveis do ciclo diesel e a base de gasolina (ANP, 2011). O decréscimo do material particulado nos anos posteriores, provavelmente, está relacionado com uma frota mais moderna nas ruas, visto que veículos mais antigos tendem a poluir mais, e combustíveis melhores (Ventura et al., 2017).

As Figuras 10 e 11 mostram as concentrações diárias de MP<sub>10</sub> registradas nas estações de Gericinó e Botafogo, respectivamente. As concentrações foram comparadas com os padrões diários de qualidade do ar determinados pelo CONAMA ( $150 \mu\text{g m}^{-3}$ ) e pela OMS ( $50 \mu\text{g m}^{-3}$ ).



**Figura 10.** Concentrações diárias de  $MP_{10}$  do ano de 2016 na estação de Gericinó e os padrões diários determinados pela OMS e CONAMA.



**Figura 11.** Concentrações diárias de  $MP_{10}$  referente ao ano de 2016 da estação de Botafogo e os padrões diários determinados pela OMS e CONAMA.

Para as duas estações as concentrações ficaram abaixo do padrão estabelecido pelo CONAMA ( $150 \mu g m^{-3}$ ). Com relação ao padrão estabelecido pela OMS ( $50 \mu g m^{-3}$ ), as concentrações diárias medidas em Gericinó (Figura 20) ultrapassaram sete vezes o limite, sendo duas vezes em janeiro (período pré-Olímpico) e as outras cinco vezes em meados de julho e agosto (período Olímpico). Além disso, em três dias de coleta as concentrações ficaram no limite



deste padrão. Botafogo teve cinco violações no limite padrão diário determinado pela OMS, representando 10,42 % dos dias amostrados, uma vez em fevereiro e abril e três vezes entre julho e agosto, ainda, tiveram dois dias de coleta, entre fevereiro e março, com concentrações no limite. Observa-se que nas duas estações as concentrações médias anuais de MP na atmosfera não ultrapassaram o valor de  $50 \mu\text{g m}^{-3}$ , estabelecido pelo CONAMA como padrão brasileiro de qualidade do ar para o período de um ano, porém ultrapassou aproximadamente o dobro o limite anual determinado pela OMS ( $20 \mu\text{g m}^{-3}$ ).

Comparando a concentração média de cada estação com as encontradas em diferentes regiões de Atenas, no período entre 2001 e 2009, os valores foram similares, com médias de concentrações entre  $30,3$  e  $53,3 \mu\text{g m}^{-3}$  (Gryparis et al., 2014). Enquanto que em Pequim as concentrações registradas foram muito acima das encontradas neste trabalho e dos padrões de qualidade do ar internacionais. No período de julho a setembro de 2005 a 2007, considerado período pré-Olimpico, a concentração média de  $\text{MP}_{10}$  em Pequim foi de  $123,0 \pm 55,4 \mu\text{g m}^{-3}$ . Porém, em 2008, período das Olimpíadas, foi registrada uma média menor correspondendo a  $82,5 \pm 42,8 \mu\text{g m}^{-3}$  (Okuda et al., 2011).

#### 4.3

### Condições Meteorológicas e as Concentrações de Material Particulado

A atmosfera nos centros urbanos é dependente das condições do tempo e do clima, influenciando diretamente sobre os processos de dispersão, remoção e deposição do material particulado suspenso no ar. Precipitação, temperatura e vento são elementos meteorológicos essenciais para se compreender o processo da poluição por MP no ar das cidades.

#### 4.3.1

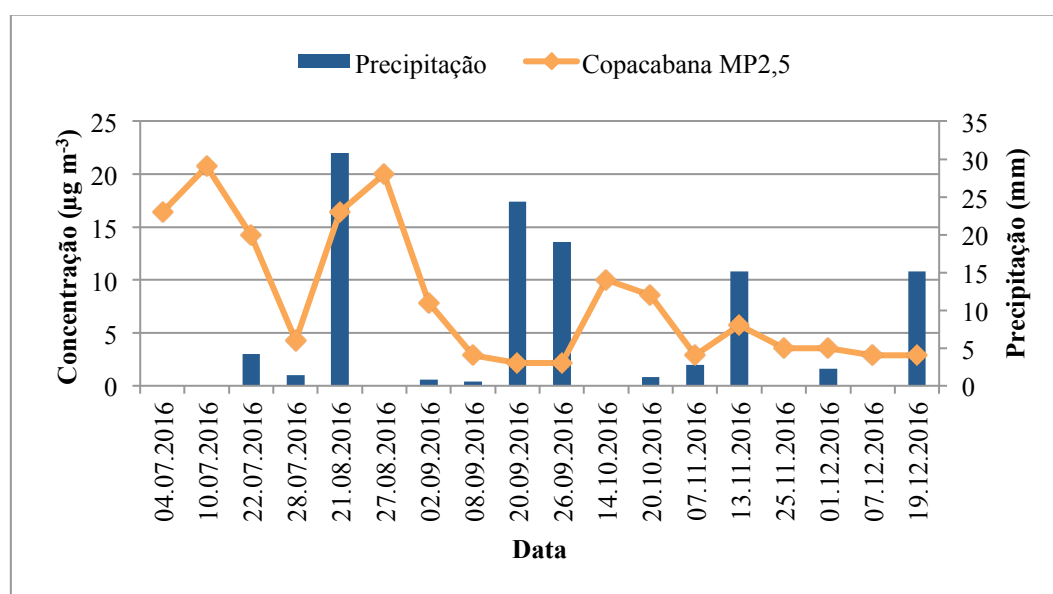
### Precipitação

Os dados de precipitação foram registrados para estações próximas do local de estudo. A variação da precipitação apresentada nos dados registrados para o ano de 2016 são apresentados no Anexo III, onde, pode-se observar que o máximo de precipitação ocorreu nos meses de janeiro e fevereiro e o mínimo em julho.

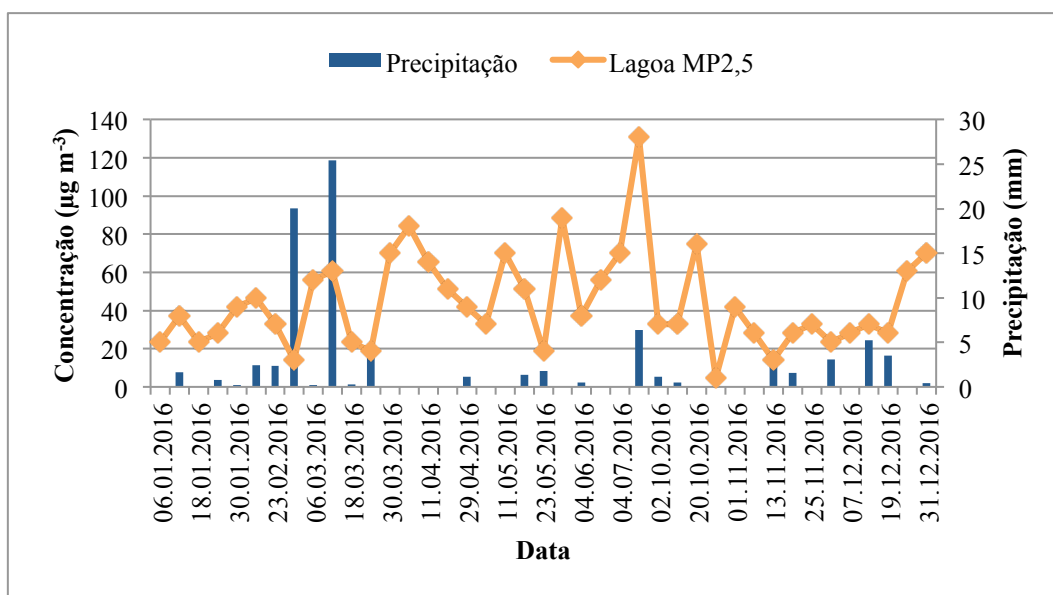
Nas Figuras 12, 13, 14 e 15 são mostrados os gráficos de  $MP_{10}$  e  $MP_{2,5}$  por dia de coleta para cada estação monitorada, acrescentando informações sobre a precipitação (mm) diária nos dias de amostragem.

Na Figura 12 poucos episódios de chuva foram registrados nas datas de coleta, mesmo assim, observa-se uma tendência inversa na concentração dos aerossóis com respeito à precipitação. As maiores concentrações de material particulado foram registradas em períodos de ausência de chuvas ou quando um volume menor de precipitação foi registrado. Esta mesma tendência foi observada nas estações da Lagoa, Gericinó e Botafogo (Figuras 13, 14 e 15), uma vez que as menores concentrações de MP se deram após episódios de precipitação.

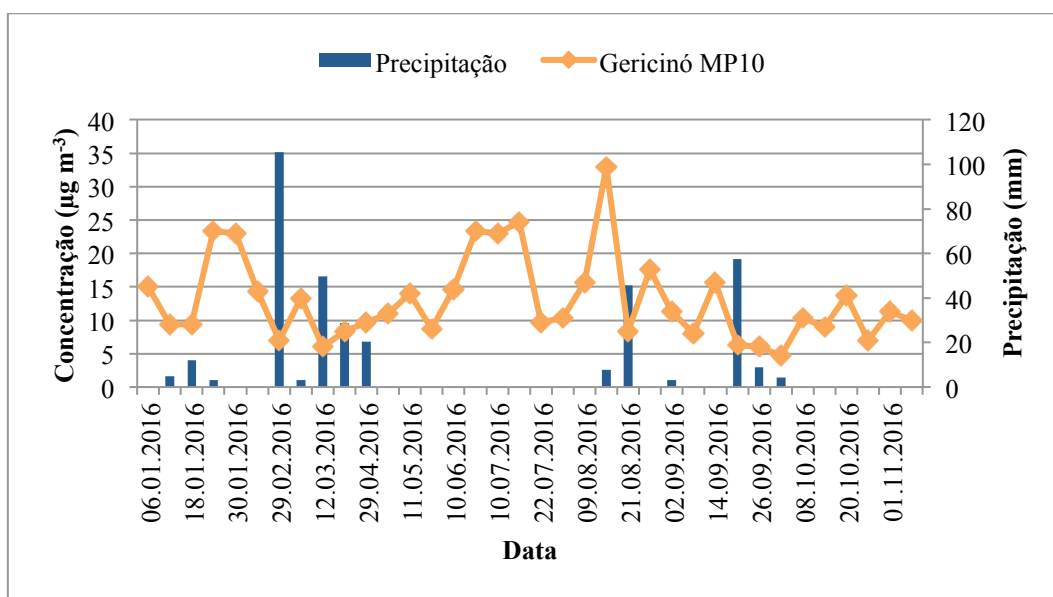
A relação entre a concentração de material particulado e a precipitação é conhecida como efeito de *wash-out*, que consiste na redução da concentração de MP na atmosfera promovida pela precipitação, ou seja, a chuva atua como o principal removedor de partículas que se encontram na atmosfera. Ela limpa a atmosfera. Este comportamento confirma a ligação que existe entre as variáveis meteorológicas e as concentrações dos poluentes.



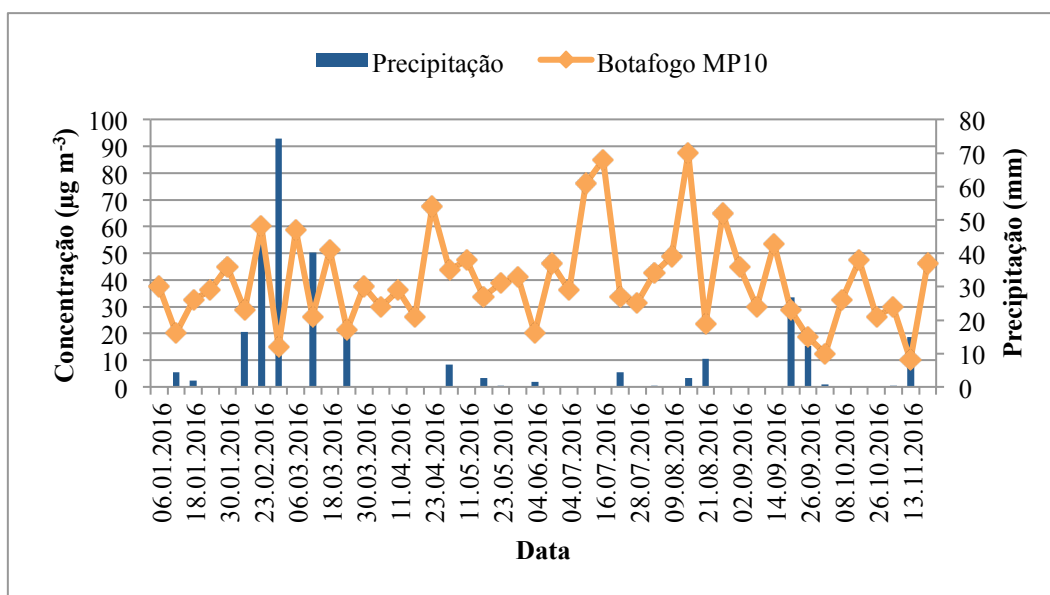
**Figura 12.** Influência da precipitação na concentração de  $MP_{2,5}$  na estação de Copacabana.



**Figura 13.** Influência da precipitação na concentração de MP<sub>2,5</sub> na estação da Lagoa.



**Figura 14.** Influência da precipitação na concentração de MP<sub>10</sub> na estação de Gericinó.



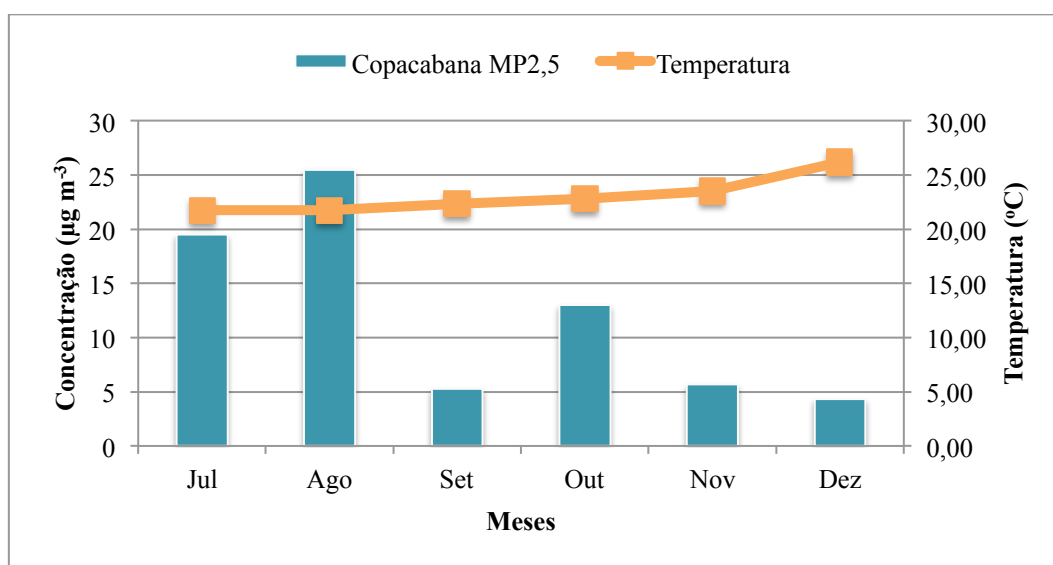
**Figura 15.** Influência da precipitação na concentração de  $MP_{10}$  na estação de Botafogo.

De modo geral, pode-se dizer que tanto no  $MP_{10}$  como no  $MP_{2,5}$  foi possível notar que a diminuição da precipitação implica no aumento dos níveis de material particulado na atmosfera.

#### 4.3.2 Temperatura

Outro efeito estudado é com respeito à temperatura. Esta variável, pode atenuar ou facilitar a dispersão dos poluentes na atmosfera. Baixas temperaturas concentram os poluentes próxima da superfície nas cidades impedindo que se dispersem para as outras camadas da atmosfera. Este fenômeno é conhecido como inversão térmica. Em contraposição, altas temperaturas conduzem à formação de movimentos verticais ascendentes mais pronunciados, de convecção, gerando um eficiente deslocamento dos poluentes localizados dos níveis inferiores para os níveis mais elevados, porém potencializa as reações químicas próximas à superfície urbana (Varejão-Silva, 2006). No Anexo III pode-se observar as médias mensais de temperaturas para as quatro estações monitoradas.

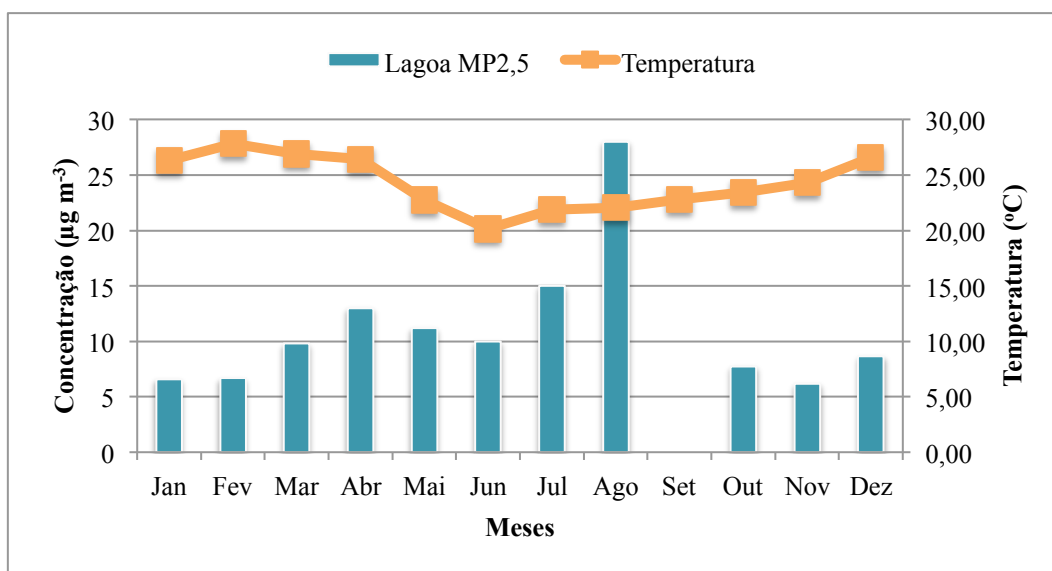
A Figura 16 apresenta as concentrações médias mensais de  $MP_{2,5}$  para a estação de Copacabana e as médias de temperatura mensais para o período de julho a dezembro de 2016.



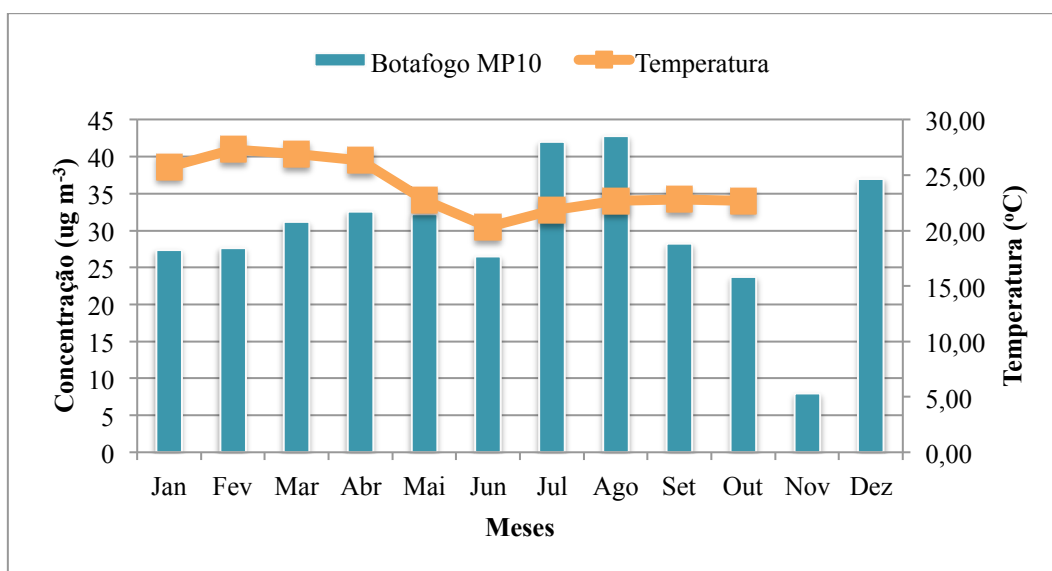
**Figura 16.** Influência da temperatura na concentração de MP<sub>2,5</sub> na atmosfera, na estação de Copacabana.

Não foi observada uma variação significativa na estação de Copacabana no período monitorado, provavelmente devido à pequena variação de temperatura (4 °C) entre as médias mensais observadas. Contudo, percebe-se que os níveis mais altos de concentração no MP<sub>2,5</sub> foram encontrados quando se alcançaram as temperaturas médias mensais mais baixas (22 °C).

Por outro lado, os pontos localizados na Lagoa e Botafogo, no período de janeiro a dezembro de 2016, as variações de temperatura estiveram ao redor de 7 °C. Apesar do tempo maior de monitoramento e maiores variações de temperaturas, também não foi possível observar a relação entre a temperatura e a concentração do material particulado de forma clara. Todavia, pode-se observar que nos meses de primavera-verão, em que as temperaturas são mais elevadas, a concentração de material particulado apresentou um decréscimo. O comportamento foi semelhante tanto para MP<sub>2,5</sub> como para MP<sub>10</sub> (Figuras 17 e 18).

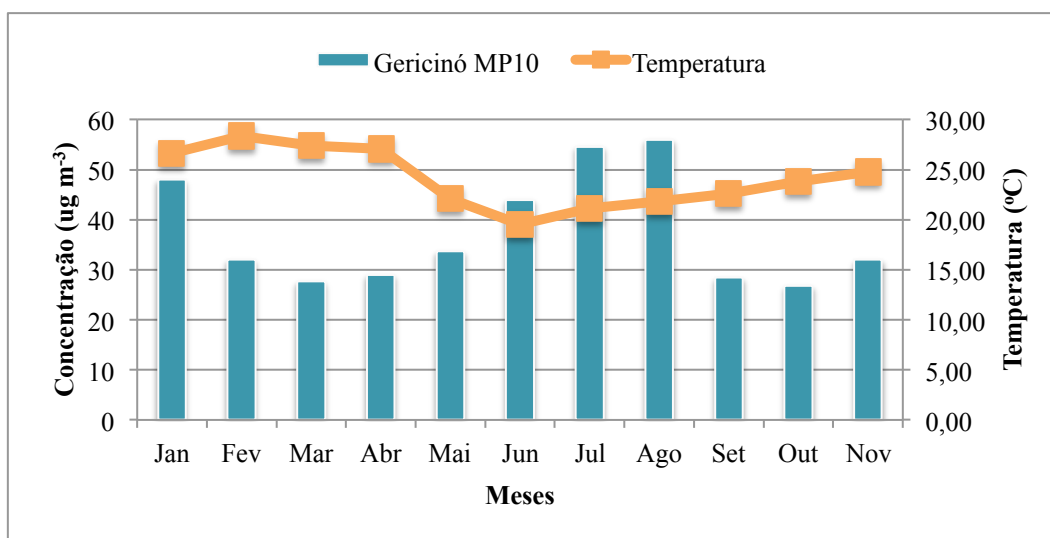


**Figura 17.** Influência da temperatura na concentração de MP<sub>2,5</sub> na atmosfera, na estação da Lagoa.



**Figura 18.** Influência da temperatura na concentração de MP<sub>10</sub> na atmosfera, na estação de Botafogo.

A estação de Gericinó (Figura 19) foi a que apresentou maiores variações de temperatura, com diferenças de 9 °C entre as temperaturas médias mensais registradas no ano de 2016. Esta estação apresentou o mesmo comportamento das anteriores. Durante os meses de inverno (junho-agosto), pode-se observar um aumento na concentração do MP<sub>10</sub> com a diminuição da temperatura, pouca precipitação e estagnação das massas de ar, enquanto os meses de primavera-verão tiveram um comportamento inverso, concentrações de MP menores com o aumento da temperatura.



**Figura 19.** Influência da temperatura na concentração de MP<sub>10</sub> na atmosfera, na estação de Gericinó.

#### 4.3.3

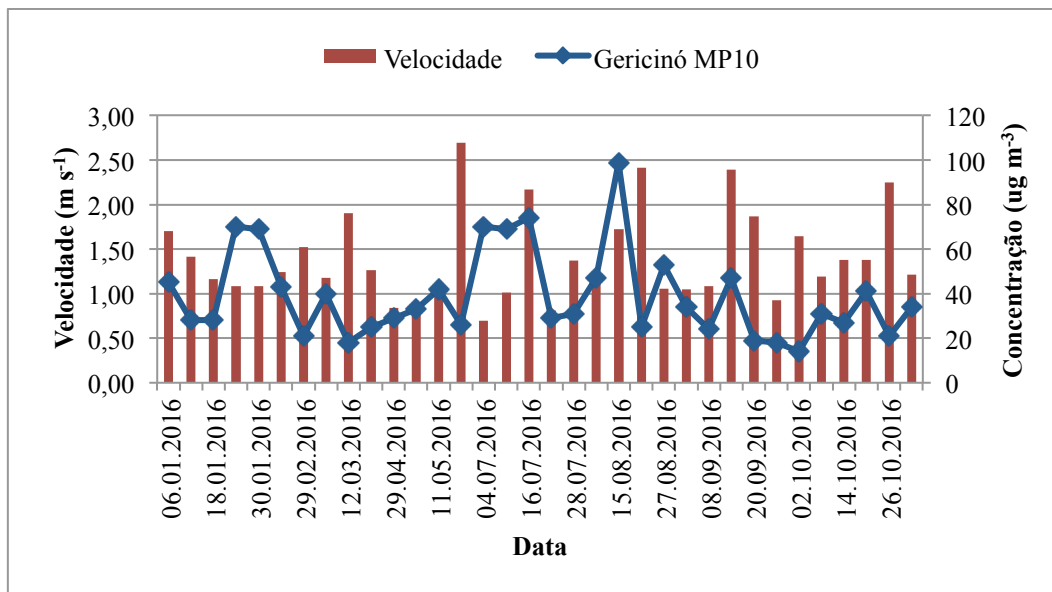
#### Velocidade dos Ventos

As correntes de ar também são parâmetros usados para avaliar a qualidade do ar. Especificamente, a velocidade dos ventos é o agente potencializador de todos os processos (dispersão, remoção e deposição) de poluição do ar. Geralmente, baixas concentrações de material particulado fino estão associados a uma alta umidade relativa, ventos intensos e precipitações fortes, enquanto pouca precipitação, baixa umidade relativa e ventos fracos favorecem o aumento da concentração de partículas (Sánchez-Ccoyllo e Andrade, 2002). Nas cidades, a velocidade do ar é mais baixa que nos arredores e tende a se mover mais lentamente próximo ao solo. No entanto, a configuração de vias e edifícios podem acelerar a velocidade dos ventos urbanos (Varejão-Silva, 2006).

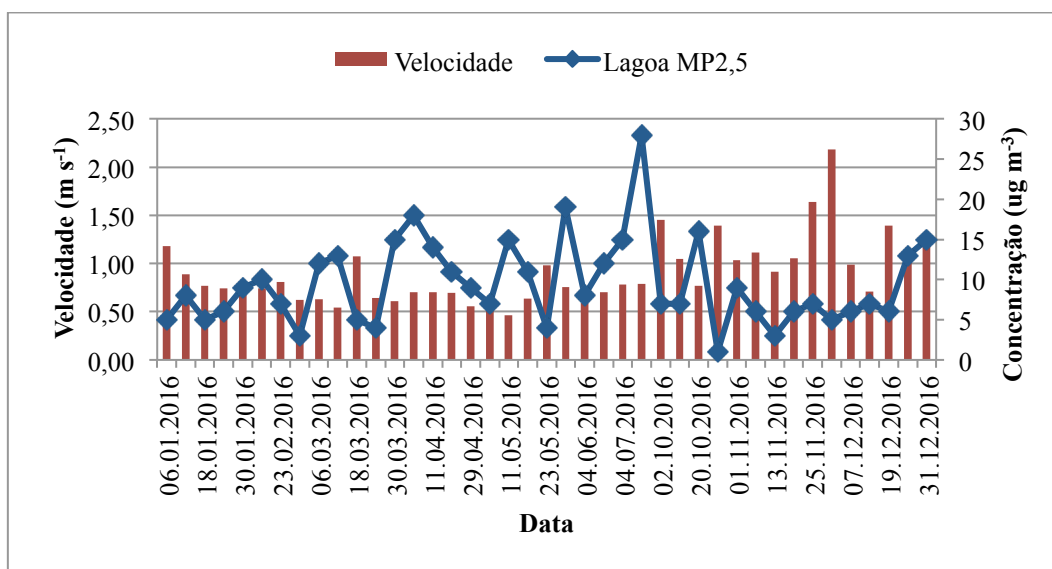
A velocidade do vento anual, junto com a umidade relativa das massas de ar, nos quatro pontos de amostragem, podem ser observados no Anexo III no formato de rosas dos ventos.

Neste trabalho foi possível perceber claramente a influência da velocidade dos ventos na concentração do material particulado nas quatro estações. As Figuras 20 e 21 apresentam essa influência no MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub>, respectivamente, onde pode-se observar a diminuição de concentração de material particulado quando os ventos alcançam velocidades maiores. Nas estações de Gericinó

(Figura 20) e Lagoa (Figura 21) se observa que quando os ventos alcançam velocidades superiores a  $2 \text{ m s}^{-1}$  os níveis de concentração de MP são os menores registrados.



**Figura 20.** Influência da velocidade dos ventos na concentração de  $\text{MP}_{10}$  na estação de Gericinó.



**Figura 21.** Influência da velocidade dos ventos na concentração de  $\text{MP}_{2,5}$  na estação da Lagoa.

Vassilakos et al. (2005) também compararam os dados de concentração de material particulado com as variáveis meteorológicas durante o ano anterior às Olimpíadas de Atenas em 2004. Foi observado os mesmos padrões deste estudo

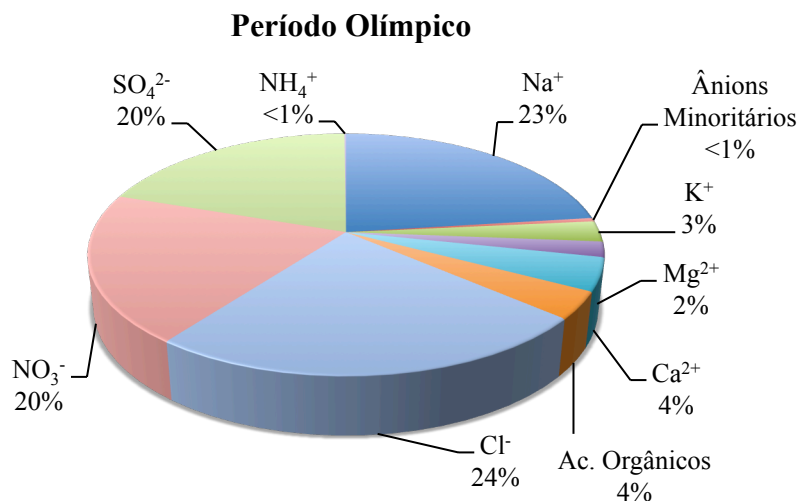


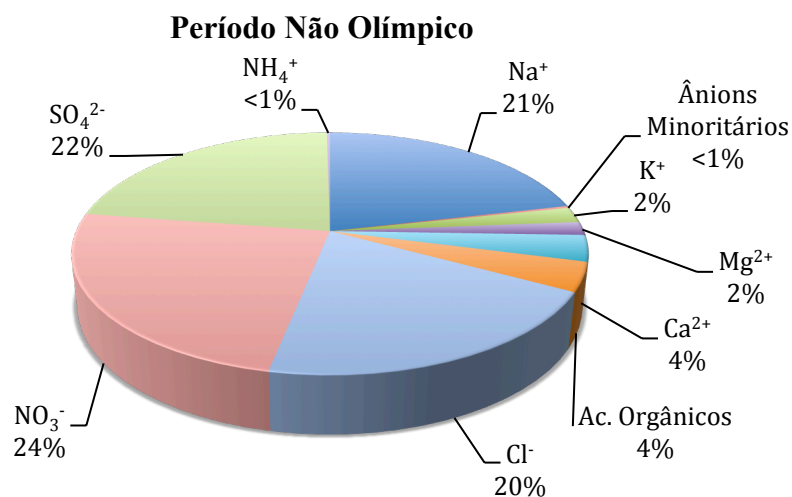
em relação à temperatura e velocidade dos ventos. Nos dias que foram registrados as maiores temperaturas apresentaram concentrações menores de MP e, nos dias que foram observados ventos com uma velocidade superior a  $5 \text{ m s}^{-1}$ , os níveis de material particulado também estavam baixos.

#### 4.4

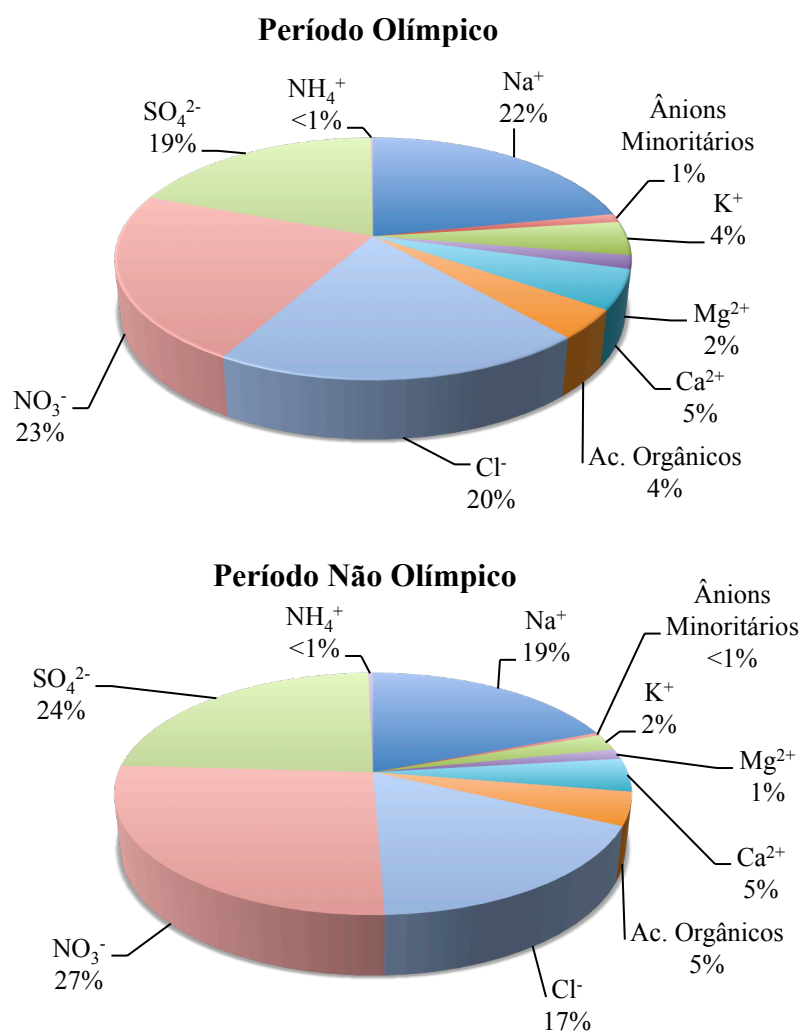
#### Composição Química da Fração Solúvel em Água do Material Particulado

As espécies iônicas determinadas foram  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e os íons de ácidos orgânicos  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CHOO}^-$ ,  $\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$  e  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . Nas Figuras 22, 23, 24, 25 e 26 estão representadas a composição percentual média para o período Olímpico e o período sem as Olimpíadas dos locais amostrados de  $\text{MP}_{10}$  (Botafogo e Gericinó) e  $\text{MP}_{2,5}$  (Copacabana e Lagoa), respectivamente. A fração dos ácidos orgânicos corresponde ao somatório dos íons orgânicos e a fração de ânions minoritários corresponde ao somatório dos íons  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{NO}_2^-$ .

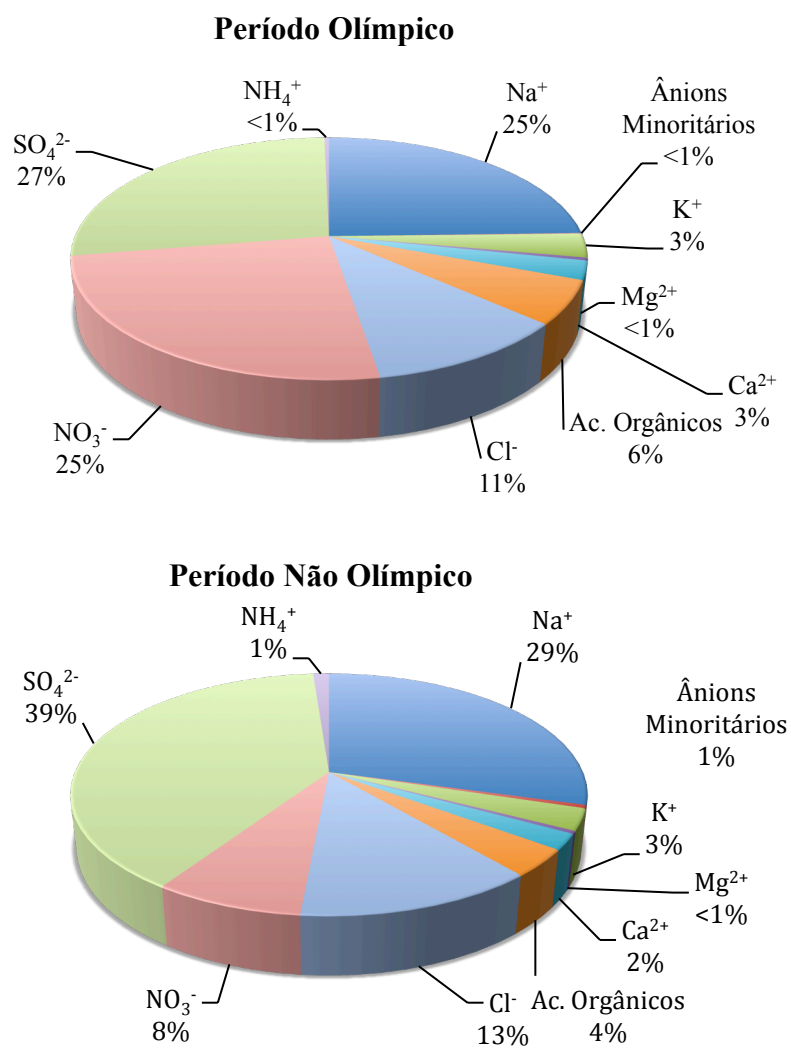




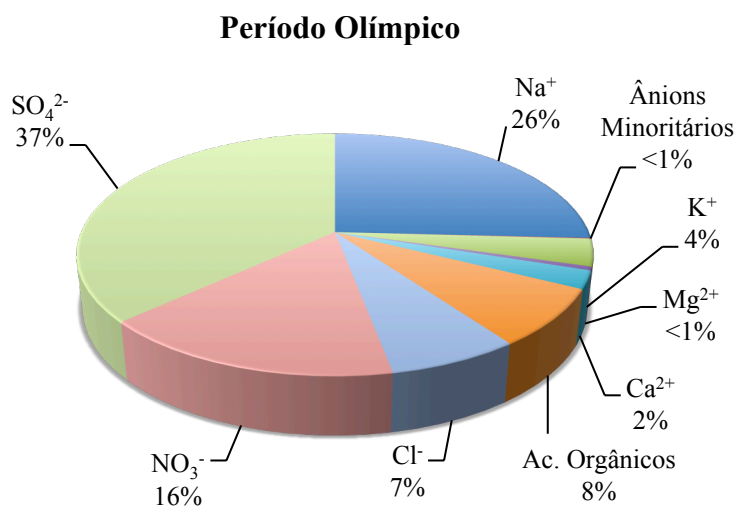
**Figura 22.** Representatividade das espécies iônicas em  $\text{MP}_{10}$  na estação de Botafogo.

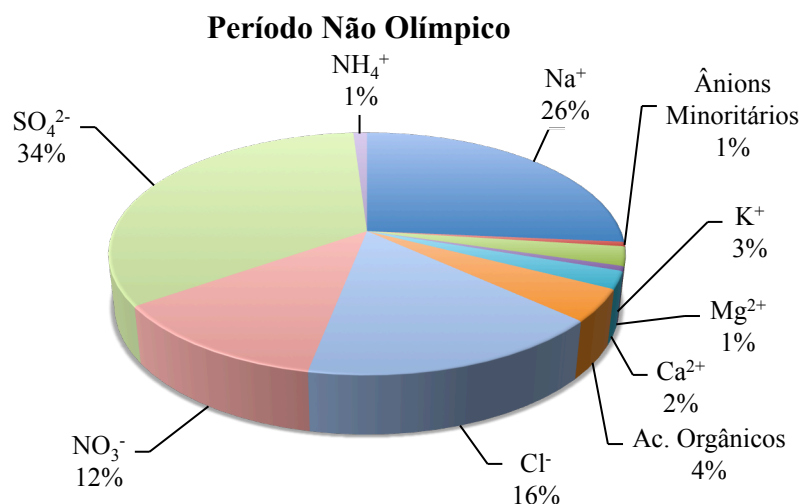


**Figura 23.** Representatividade das espécies iônicas em  $\text{MP}_{10}$  na estação de Gericinó.

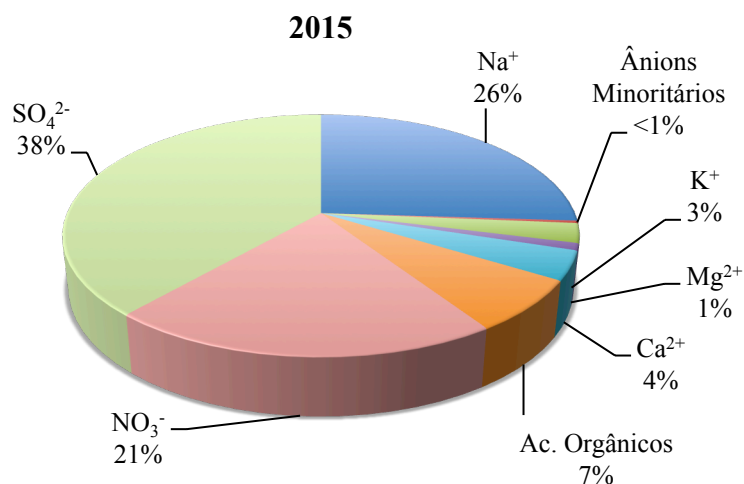


**Figura 24.** Representatividade das espécies iônicas em  $\text{MP}_{2.5}$  na estação de Copacabana.





**Figura 25.** Representatividade das espécies iônicas em  $\text{MP}_{2,5}$  na estação da Lagoa.



**Figura 26.** Representatividade das espécies iônicas em  $\text{MP}_{2,5}$  na estação da Lagoa no ano de 2015.

O cátion inorgânico  $\text{Li}^+$  e o íon orgânico  $\text{CHOO}^-$  não foram detectados em nenhuma das amostras analisadas. A maioria das concentrações do íon  $\text{CHOO}^-$  estavam abaixo dos valores encontrados para o filtro branco. Isso indica que pode ter ocorrido perdas deste íon por volatilização. Os íons  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{NO}_2^-$  apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção nas amostras estudadas na estação de Botafogo, por outro lado, o íon orgânico  $\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$  e os ânions  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{NO}_2^-$  também não foram detectados nas amostras das estações da Lagoa e Copacabana, o mesmo foi observado em amostras de fração fina em Pequim no ano de 2008 (período olímpico) (Schleicher et al., 2012).

Das espécies solúveis em água, o  $\text{Na}^+$  foi o cátion predominante em todas as estações de amostragem com porcentagens variando entre 19 e 29 % tanto para

MP<sub>2,5</sub> como MP<sub>10</sub>. O ânion majoritário foi o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> para todos os pontos de amostragem de fração fina de MP, representando cerca de 35 %. Na fração grossa o NO<sub>3</sub><sup>-</sup> apresentou as maiores porcentagens variando entre 23 e 27 %, exceto para estação de Botafogo no período Olímpico, onde o íon Cl<sup>-</sup> foi o predominante, representando 24 % das espécies solúveis em água.

De maneira geral, pode-se observar que a maioria das espécies presentes na fração grossa de material particulado apresentaram concentrações semelhantes para os dois pontos de amostragem e entre os dois períodos analisados (durante os Jogos Olímpicos e os demais meses). Contudo, Gericinó foi a estação que apresentou as maiores porcentagens de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, tanto nos meses de julho a setembro como nos demais meses. No período sob a influência das Olimpíadas, Botafogo apresentou maiores concentrações nos íons Cl<sup>-</sup> e Na<sup>+</sup> com uma porcentagem de 24 % e 23 %, respectivamente.

Para os MP<sub>2,5</sub> nem todas as concentrações dos íons analisados foram semelhantes. Para o período Olímpico os íons majoritários nos dois pontos de amostragem foram SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, com porcentagens de 37 % e 16 % para o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Na<sup>+</sup>, na estação da Lagoa. A Lagoa foi a única estação que não detectou nenhuma concentração de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> no período Olímpico. No período sem a influência das Olimpíadas os íons decresceram da seguinte maneira: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Na<sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, sendo Copacabana com as maiores concentrações de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Na<sup>+</sup>, enquanto a Lagoa apresentou as maiores concentrações de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e o íon Cl<sup>-</sup> foi detectado apenas nas amostras de outubro a dezembro.

Na estação da Lagoa também foram analisadas amostras de MP<sub>2,5</sub> do ano de 2015. Os íons inorgânicos Li<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, F<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e o ácido orgânico CHOO<sup>-</sup> não foram detectados em nenhuma das amostras analisadas, a maioria apresentando concentrações abaixo do branco. Íons como o NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, F<sup>-</sup> e CHOO<sup>-</sup> podem ter apresentado perdas através de volatilização, enquanto que o NO<sub>2</sub><sup>-</sup> é rapidamente convertido em NO<sub>3</sub><sup>-</sup> na atmosfera, por esse motivo é difícil de ser detectado. Os íons malonato e fosfato foram detectados em poucas amostras, a maioria estando abaixo do limite de detecção, enquanto que o íon Cl<sup>-</sup> apresentou concentrações abaixo do limite de detecção. Nas áreas urbanas o Cl<sup>-</sup> é encontrado predominantemente nas partículas grossas, nas partículas de menor diâmetro podem ser resultantes de processos recentes de formação (Freitas e Solci, 2009; Belis et al., 2013). Os íons majoritários em todas as amostras foram SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup> e

$\text{NO}_3^-$ , enquanto que os minoritários foram  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  (Figura 26).

Na Tabela 17 encontram-se dispostas as concentrações médias de ânions e cátions presentes nas amostras de  $\text{MP}_{10}$ . Nesta fração as médias de concentração para os cátions, nas duas épocas do ano estudadas, foram detectados na seguinte ordem:  $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$  para as duas estações monitoradas. As maiores concentrações de  $\text{Na}^+$  foram encontradas em Botafogo com médias de  $3,20 \pm 0,58 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $3,07 \pm 0,61 \mu\text{g m}^{-3}$ , enquanto que em Gericinó apresentou médias de  $2,87 \pm 0,35 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $2,61 \pm 0,45 \mu\text{g m}^{-3}$  no período olímpico e não olímpico, respectivamente, porém, estatisticamente não há diferença nas concentrações entre os dois períodos, e o aumento de concentração desses íons no período olímpico pode ser devido a maior concentração em massa de material particulado.

As concentrações médias mais altas para ânions foram observadas para  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  nas duas estações, Botafogo e Gericinó. Neste último ponto o  $\text{NO}_3^-$  apresentou as médias mais altas entre os ânions analisados para os dois períodos estudados. As maiores concentrações de cloreto foram encontradas em Botafogo no período Olímpico com média de  $3,33 \pm 1,59 \mu\text{g m}^{-3}$ , enquanto no período não Olímpico apresentou a maior média de concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  com  $3,22 \pm 1,49 \mu\text{g m}^{-3}$ . O  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  apresentou concentrações médias similares entre as duas estações. A diferença de concentração dos ânions entre os períodos olímpico e não olímpico também não apresentou significância.

Nas Tabelas 18 e 19 encontram-se o resumo das concentrações de ânions e cátions para  $\text{MP}_{2,5}$  da Lagoa e Copacabana, respectivamente. Nesta fração as médias de concentração mais altas para os cátions foram observadas na seguinte ordem:  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$  nas duas épocas do ano de 2016 para todas as estações de amostragem, sendo que a Lagoa apresentou a maior concentração de  $\text{Na}^+$  com  $3,36 \mu\text{g m}^{-3}$ , encontrada no mês de agosto, enquanto em Copacabana foi encontrado uma concentração de  $0,63 \mu\text{g m}^{-3}$  de  $\text{K}^+$  no mês de julho, a maior detectada nessa fração. Dos dois locais analisados, Lagoa, no período olímpico, foi a que atingiu as médias de concentração mais altas para  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  com  $2,49 \pm 1,22 \mu\text{g m}^{-3}$ ,  $0,35 \pm 0,20 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $0,23 \pm 0,07 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente. Apesar da diferença de concentração dos íons entre os períodos olímpico e não olímpico, não há significância entre eles.

As médias de concentração mais altas para os ânions no período não olímpico foram observados na seguinte ordem:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  nas duas

estações analisadas. O  $\text{SO}_4^{2-}$  foi o ânion detectado em maior concentração nos dois períodos do ano estudados, sendo a média mais elevada encontrada no período Olímpico na Lagoa ( $3,56 \pm 1,24 \mu\text{g m}^{-3}$ ), enquanto em Copacabana foi observado no período não Olímpico ( $2,51 \pm 1,38 \mu\text{g m}^{-3}$ ), porém estatisticamente não há diferença entre os dois períodos em ambos os pontos de amostragem. No período olímpico o  $\text{NO}_3^-$  foi o segundo ânion mais abundante na fração fina com concentrações de  $2,40 \mu\text{g m}^{-3}$  na Lagoa, detectado no mês de agosto e  $3,24 \mu\text{g m}^{-3}$  em Copacabana, detectado no mês de julho, entretanto, em Copacabana houve uma diferença significativa entre os períodos Olímpico e não Olímpico para o íon  $\text{NO}_3^-$  ( $p < 0,01$ ).

O íon  $\text{PO}_4^{3-}$  só foi observado com concentrações acima do limite de detecção em três amostras de  $\text{MP}_{10}$  na estação de Gericinó, duas no mês de julho com concentrações de 41,9 e 35,8  $\text{ng m}^{-3}$  e outra no mês de agosto com concentração de 118,8  $\text{ng m}^{-3}$ .

Comparando as concentrações médias anuais dos íons analisados na estação da Lagoa entre os anos de 2015 e 2016, encontrou-se os íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  como os cátions majoritários nos dois anos, e os ânions  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  foram os que apresentaram as maiores concentrações, sendo que em 2015 foi encontrada médias anuais de  $1,39 \pm 0,88 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $2,58 \pm 1,13 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente, enquanto que em 2016 as médias anuais de concentração foram de  $0,93 \pm 0,70 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $2,32 \pm 1,31 \mu\text{g m}^{-3}$ . Estatisticamente não houve diferença na concentração dos íons entre os anos de 2015 e 2016.

**Tabela 17.** Níveis de concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ ) dos íons solúveis em água para as amostras de Botafogo e Gericinó ( $\text{MP}_{10}$ ).

Espécie	Botafogo PO <sup>1</sup>			Botafogo PNO <sup>2</sup>			Gericinó PO <sup>1</sup>			Gericinó PNO <sup>2</sup>		
	n	Média $\pm$ dp	(Min – Max)	n	Média $\pm$ dp	(Min – Max)	n	Média $\pm$ dp	(Min – Max)	n	Média $\pm$ dp	(Min – Max)
Na <sup>+</sup>	15	3198 $\pm$ 582	(2344 – 4868)	10	3072 $\pm$ 606	(2217 – 4015)	14	2867 $\pm$ 348	(2272 – 3353)	10	2607 $\pm$ 449	(2095 – 3551)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	7	16 $\pm$ 18	(4 – 52)	6	35 $\pm$ 30	(6 – 85)	8	24 $\pm$ 33	(3 – 103)	6	53 $\pm$ 59	(8 – 163)
K <sup>+</sup>	15	384 $\pm$ 236	(178 – 944)	10	301 $\pm$ 160	(138 – 627)	14	569 $\pm$ 577	(175 – 2381)	10	306 $\pm$ 126	(143 – 523)
Mg <sup>2+</sup>	15	286 $\pm$ 74	(152 – 381)	11	247 $\pm$ 89	(46 – 393)	14	234 $\pm$ 99	(123 – 482)	10	188 $\pm$ 44	(114 – 240)
Ca <sup>2+</sup>	15	612 $\pm$ 487	(189 – 1940)	11	479 $\pm$ 215	(75 – 833)	14	682 $\pm$ 462	(186 – 1664)	10	586 $\pm$ 194	(282 – 868)
Cl <sup>-</sup>	15	3334 $\pm$ 1591	(1288 – 7441)	9	2873 $\pm$ 1119	(1456 – 5261)	14	2604 $\pm$ 1010	(1264 – 4796)	7	2286 $\pm$ 604	(1485 – 3294)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15	2770 $\pm$ 1634	(841 – 5920)	11	3187 $\pm$ 1602	(210 – 6469)	14	2888 $\pm$ 1319	(1011 – 4844)	10	3465 $\pm$ 528	(2395 – 4245)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	15	2729 $\pm$ 918	(2003 – 5668)	11	3220 $\pm$ 1488	(1308 – 5545)	14	2477 $\pm$ 940	(644 – 4326)	10	3242 $\pm$ 1247	(1806 – 6203)
Br <sup>-</sup>	15	15 $\pm$ 4	(9 – 25)	11	12 $\pm$ 6	(6 – 27)	14	12 $\pm$ 3	(8 – 19)	10	9 $\pm$ 4	(5 – 18)
F <sup>-</sup>	1	52	-	4	23 $\pm$ 9	(17 – 35)	2	72 $\pm$ 23	(56 – 88)	3	41 $\pm$ 6	(35 – 46)
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-	-	-	-	-	-	3	66 $\pm$ 46	(36 – 119)	-	-	-
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	15	462 $\pm$ 228	(144 – 1035)	11	424 $\pm$ 301	(49 – 908)	14	476 $\pm$ 140	(252 – 676)	10	465 $\pm$ 198	(229 – 825)
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	6	38 $\pm$ 18	(22 – 63)	1	33	-	7	36 $\pm$ 14	(24 – 59)	2	29 $\pm$ 9	(22 – 35)

dp: desvio padrão; Min: concentração mínima; Max: concentração máxima

<sup>1</sup> período olímpico<sup>2</sup> período não olímpico



**Tabela 18.** Níveis de concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ ) dos íons solúveis em água para as amostras da estação da Lagoa (MP<sub>2,5</sub>).

Espécie	Lagoa PO <sup>1</sup>			Lagoa PNO <sup>2</sup>			Lagoa 2015		
	n	Média $\pm$ dp	(Min – Max)	n	Média $\pm$ dp	(Min – Max)	n	Média $\pm$ dp	(Min – Max)
Na <sup>+</sup>	2	2493 $\pm$ 1225	(1627 - 3359)	7	1637 $\pm$ 507	(1131 – 2494)	9	1742 $\pm$ 448	(1184 – 2386)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-	-	-	1	63	-	-	-	-
K <sup>+</sup>	2	353 $\pm$ 202	(210 – 496)	6	158 $\pm$ 83	(106 – 322)	8	175 $\pm$ 49	(118 – 264)
Mg <sup>2+</sup>	2	47 $\pm$ 21	(32 – 61)	8	38 $\pm$ 23	(20 – 86)	11	63 $\pm$ 49	(13 – 192)
Ca <sup>2+</sup>	2	232 $\pm$ 71	(181 – 282)	10	144 $\pm$ 99	(67 – 361)	11	260 $\pm$ 226	(20 – 726)
Cl <sup>-</sup>	1	675	-	6	1008 $\pm$ 342	(528 – 1506)	-	-	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2	1955 $\pm$ 633	(1508 – 2403)	12	755 $\pm$ 564	(137 - 2172 )	9	1395 $\pm$ 880	(616 – 3217)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2	3556 $\pm$ 1243	(2678 – 4435)	11	2090 $\pm$ 1243	(726 – 5283)	11	2579 $\pm$ 1126	(1102 – 4631)
Br <sup>-</sup>	2	8 $\pm$ 3	(6 – 10)	6	8 $\pm$ 2	(5 – 10)	9	2 $\pm$ 2	(1 – 6)
F <sup>-</sup>	-	-	-	4	29 $\pm$ 3	(27 – 33)	-	-	-
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2	701 $\pm$ 397	(420 – 982)	10	235 $\pm$ 169	(47 – 651)	11	384 $\pm$ 187	(144 – 712)
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1	37	-	1	29	-	6	27 $\pm$ 8	(22 – 40)

dp: desvio padrão; Min: concentração mínima; Max: concentração máxima

<sup>1</sup> período olímpico<sup>2</sup> período não olímpico

**Tabela 19.** Níveis de concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ ) dos íons solúveis em água para as amostras da estação de Copacabana (MP<sub>2,5</sub>).

Espécie	Copacabana PO <sup>1</sup>			Copacabana PNO <sup>2</sup>		
	n	Média $\pm$ dp	(Min – Max)	n	Média $\pm$ dp	(Min – Max)
Na <sup>+</sup>	8	2076 $\pm$ 751	(1119 – 3131)	2	1862 $\pm$ 226	(1703 – 2022)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3	29 $\pm$ 23	(5 – 51)	2	75 $\pm$ 2	(74 – 76)
K <sup>+</sup>	10	270 $\pm$ 205	(56 – 631)	4	183 $\pm$ 123	(72 – 298)
Mg <sup>2+</sup>	10	32 $\pm$ 19	(6 – 65)	6	24 $\pm$ 10	(15 – 37)
Ca <sup>2+</sup>	9	213 $\pm$ 137	(31 – 418)	6	134 $\pm$ 86	(57 – 264)
Cl <sup>-</sup>	9	916 $\pm$ 232	(568 – 1237)	6	810 $\pm$ 241	(561 – 1238)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6	2116 $\pm$ 610	(1538 – 3240)	6	504 $\pm$ 401	(96 – 1065)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10	2304 $\pm$ 1289	(642 – 4896)	4	2505 $\pm$ 1377	(1361 – 4183)
Br <sup>-</sup>	10	8 $\pm$ 2	(4 – 13)	6	6 $\pm$ 2	(4 – 8)
F <sup>-</sup>	-	-	-	3	21 $\pm$ 3	(19 – 24)
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10	456 $\pm$ 286	(99 – 898)	6	208 $\pm$ 179	(38 – 493)
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3	33 $\pm$ 9	(24 – 43)	1	22	-

dp: desvio padrão; Min: concentração mínima; Max: concentração máxima

<sup>1</sup> período olímpico

<sup>2</sup> período não olímpico

#### 4.4.1 Balanço de íons

Os íons inorgânicos solúveis em água desempenham papéis importantes no controle da acidez no material particulado e da acidificação ambiental (Xu et al., 2017). Portanto, a acidez do material particulado também foi investigada neste estudo através do balanço iônico, que foi determinado tanto pela equivalência de ânions (EA) quanto pela equivalência de cátions (EC).

As concentrações de ânions e cátions ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) foram convertidas em  $\mu\text{g mol m}^{-3}$  e as proporções equivalentes de ânions/cátions (EA/EC) foram definidas. Razões menores que 1 sugerem que as cargas negativas de ânions não foram completamente neutralizadas por cargas positivas de cátions, em contraste, valores maiores que 1 indica que há uma deficiência aniônica (Rocha et al., 2012).

Todas as estações apresentaram valores acima de 1, exceto na estação de Copacabana indicando uma deficiência de cátions, em contraste se observou déficits de ânions para as estações restantes. Os valores mais altos foram

encontrados nas estações de monitoramento de  $MP_{10}$  com valores de 1,20 e 1,19 para as estações de Botafogo e Gericinó, respectivamente, enquanto na Lagoa obteve um valor de 1,08.

Observou-se boas correlações entre EA e EC no  $MP_{2,5}$ , no período Olímpico e não Olímpico, para as estações da Lagoa ( $r = 0,98$  e  $r = 0,89$ ) e Copacabana ( $r = 0,93$  e  $r = 0,86$ ) e no  $MP_{10}$  com coeficientes de correlação de 0,96 em Botafogo e 0,87 em Gericinó para o período não Olímpico, enquanto que nos meses sob a influência das Olimpíadas Gericinó foi o que apresentou menor correlação com 0,49 e em Botafogo foi observado um coeficiente de 0,88.

#### 4.4.2

#### Contribuição Marinha na Composição do Material Particulado

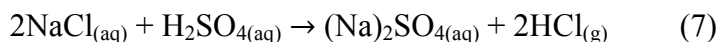
A localização dos pontos de amostragem e as trajetórias das massas de ar para a maioria das amostras coletadas sugerem uma forte influência do mar, sendo o “*spray*” marinho uma possível fonte natural para os íons  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ , sendo estes componentes do sal marinho. Os elementos Na, K, Mg e Ca podem também constituir a fração insolúvel em água do MP atmosférico quando associados à estrutura de minerais formadores da crosta terrestre (Souza et al., 2010). O íon  $Na^+$  é frequentemente usado como traçador da água do mar em amostras de material particulado.

A partir da razão das concentrações obtidas dos íons  $Mg^{2+}/Na^+$  nas amostras de  $MP_{10}$ , das estações de Botafogo e Gericinó, foram encontrados valores entre 0,05 e 0,15, alguns próximos a valores encontrados na literatura (0,12), sugerindo origem marinha. Entre os valores calculados foram encontrados alguns bem baixos, quando comparados com o encontrado na literatura, isto pode ser devido ao déficit de magnésio nas amostras associado ao enriquecimento devido à ressuspensão do solo de partículas durante as trajetórias de massas de ar de origem mista, em conjunto com a meteorologia (Rocha et al., 2012).

Outro íon presente no  $MP_{10}$  e  $MP_{2,5}$ , cuja fonte natural é o “*spray*” marinho, é o  $Cl^-$ . O teor de sódio e cloreto são componentes dominantes das partículas de sal do mar. Nos quatro locais amostrados, as correlações observadas entre  $Na^+$  e  $Cl^-$  não permitiram afirmar origem comum entre as espécies. Confirmando os resultados obtidos da correlação, a razão entre as concentrações

de  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  nas amostras foi menor do que o valor encontrado na água do mar (1,81) (Finlayson-Pitts e Pitts Jr., 1999).

Os valores da razão  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  abaixo do esperado, observado nas quatro estações monitoradas, podem ter acontecido uma vez que houveram modificações nas quantidades de  $\text{Cl}^-$ . Essa perda pode ser atribuída à volatilização do cloro na forma de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) resultante das reações entre o cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), de origem marinha, e os ácidos nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (Souza et al., 2010):



Além de nitrato e sulfato, outros ânions de ácidos fortes podem conduzir o déficit de  $\text{Cl}^-$  como o metanossulfonato e alguns ânions de ácidos carboxílicos como oxalato (Zhao e Gao, 2008; Kerminen et al., 1998).

Nas amostras de material particulado de fração grossa as concentrações de sódio variaram entre  $2,1\text{-}4,0 \mu\text{g m}^{-3}$  e as de cloreto variaram de  $1,2\text{-}7,4 \mu\text{g m}^{-3}$ , enquanto que na fração fina as concentrações de sódio foram de  $1,1\text{-}3,4 \mu\text{g m}^{-3}$  e as de cloreto foram entre  $0,5\text{-}1,7 \mu\text{g m}^{-3}$  para a maioria das amostras. As proporções das razões entre  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  variaram de 0,27-1,04, bem menor do que a sua relação média na água do mar, como citado anteriormente. Com base na razão  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  da água do mar típica (1,81) e assumindo que todo o teor de sódio determinado é proveniente do “*spray*” marinho, as porcentagens de déficit de  $\text{Cl}^-$  foram calculados a partir da Equação 8.

$$\text{Déficit de } \text{Cl}^- (\%) = \frac{1,81 \times ([\text{Na}^+] - [\text{Cl}^-])}{1,81 \times [\text{Na}^+]} \times 100\% \quad (8)$$

Os menores déficits foram encontrados para as amostras de  $\text{MP}_{10}$ , em Botafogo, com valores de 42 e 48 %, enquanto Gericinó apresentou valores de 50 e 52 % no período olímpico e não olímpico, respectivamente. Déficits maiores foram obtidos nas estações de monitoramento de  $\text{MP}_{2,5}$ , com valores de 66 e 85 % na estação da Lagoa, durante os períodos durante e pós Olimpíadas,

respectivamente. Em Copacabana as porcentagens obtidas foram no valor de 76 % nos dois períodos do ano estudados. Porcentagens ainda maiores foram obtidas na Lagoa no ano de 2015 (100 %), estação onde as concentrações de  $\text{Cl}^-$  de todas as amostras se encontravam abaixo do branco. Os valores de déficit de  $\text{Cl}^-$  diminuíram a partir do aumento do tamanho das partículas atmosféricas na maiorias das amostras, o que coincide com observações de trabalhos anteriores (Kerminen et al., 1998; Yao et al., 2003; Zhao e Gao, 2008).

O  $\text{NO}_3^-$  tem sido observado como o ânion dominante no déficit de  $\text{Cl}^-$  (Zhao e Gao, 2008). A reação representada pela Equação 6 justifica esse déficit, inclusive, sendo corroborado pela razão molar média  $(\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-)/\text{Na}^+$ , obtendo valores próximos a 1 nas estações de  $\text{MP}_{10}$ . Estes valores sugerem que no  $\text{MP}_{2,5}$  o  $\text{Na}^+$  deve estar predominante na forma de  $\text{NaCl}$  e  $\text{NaNO}_3$ . Esse processo contribui para a remoção de parte do  $\text{HNO}_3$  gasoso presente na atmosfera, e sob a forma de  $\text{NaNO}_3$ , o  $\text{NO}_3^-$  pode ser removido da atmosfera por deposição seca e úmida (Souza et al., 2010). No  $\text{MP}_{2,5}$  a razão  $(\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-)/\text{Na}^+$  não se aproximou de 1, o que sugere que a reação representada pela Equação 7 justifique o déficit de  $\text{Cl}^-$ .

O  $\text{NO}_3^-$ , assim como os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , também foi encontrado em maiores concentrações na fração grossa do material particulado. O  $\text{NO}_3^-$  pode ser o resultado da reação entre o sal marinho com gases como o  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  e  $\text{NO}_2$ , decorrente da queima de combustíveis fósseis (Pakkanen et al., 1996). O  $\text{HNO}_3$  também pode reagir com partículas do solo como o carbonato de cálcio ou o magnésio para gerar o  $\text{NO}_3^-$ . Em ambientes urbanos este ânion contribui com a formação de MP secundários (Anlauf et al., 2006).

Por outro lado, nas partículas de fração fina o  $\text{SO}_4^{2-}$  foi encontrado em maior concentração. Suas fontes são principalmente antrópicas, como emissões diretas de exaustão de veículos (Rocha et al., 2012). A fração não marinha também pode ser atribuída à oxidação de  $\text{SO}_2$  através da queima de combustíveis fósseis que contem enxofre (Zhao e Gao, 2008; Anlauf et al., 2006). Os coeficientes de correlação com  $r > 0,5$  entre o  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  foram observados em todas as estações monitoradas de  $\text{MP}_{10}$  e  $\text{MP}_{2,5}$ , confirmando as possíveis contribuições das fontes antrópicas. Nos pontos de amostragem de Gericinó no período não Olímpico ( $r = 0,27$ ) e em Copacabana nos meses sob influência das Olimpíadas ( $r = 0,37$ ), apresentaram correlações fracas entre estes íons,

significando fontes diferentes entre o  $\text{NO}_3^-$ , e sim, contribuindo para possíveis fontes naturais de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

As partículas de sal marinho absorvem o  $\text{SO}_4^{2-}$  por condensação do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em fase gasosa e convertem o  $\text{SO}_2$  dissolvido em sulfato. Essas reações, que produzem sulfato em partículas de sal marinho, podem explicar o déficit de  $\text{Cl}^-$ . Kerminen et al. (1998) propuseram que o principal mecanismo de acumulação de sulfato em partículas de sal marinho, especialmente na fração fina, é o processamento dessas partículas por nuvens que não precipitam. Em zonas costeiras o  $\text{SO}_4^{2-}$  pode reagir com  $\text{Cl}^-$  por troca iônica, sendo também um dos responsáveis do déficit de  $\text{Cl}^-$ . Porém correlações com  $r < 0,5$  foram encontradas para estes dois íons em todas as estações monitoradas de  $\text{MP}_{10}$  e  $\text{MP}_{2,5}$ , exceto na Lagoa, sugerindo que o  $\text{SO}_4^{2-}$  não apresentou processos de troca iônica com o  $\text{Cl}^-$  na maioria das amostras.

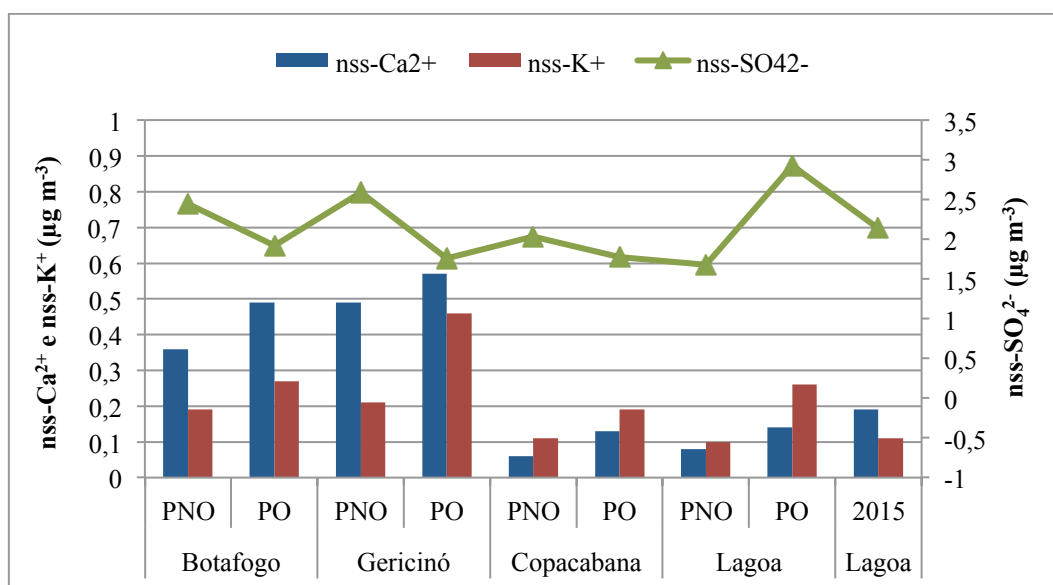
Os cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  também são encontrados em partículas marinhas, mas em menores concentrações. Além da água do mar, outras fontes naturais e antropogênicas também são atribuídas a estes íons. A poeira do solo e as plantas representam as fontes naturais para estes íons. Durante a transpiração as plantas emitem os sais solúveis de  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  que tendem a se acumular sobre a superfície das folhas, e por conseguinte, podem se dispersar para atmosfera pelo vento. Nos grandes centros urbanos o uso de cimento na construção civil, emissões por poeira do solo, incineração de lixo urbano e desgaste de pneus no asfalto são considerados fontes antrópicas de  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  (Souza et al., 2010).

Correlações moderadas e fortes foram obtidas para  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  com o  $\text{Na}^+$  nas estações de  $\text{MP}_{2,5}$ . Para  $\text{MP}_{10}$ , se observou que no período não olímpico de Botafogo apresentou correlações fortes e moderadas de  $\text{Na}^+$  com  $\text{K}^+$  ( $r = 0,81$ ) e com  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r = 0,52$ ), ao contrário, as estações de Gericinó e Botafogo no período olímpico, apresentaram correlações baixíssimas, atribuindo outras fontes, diferentes da marinha, para esses pontos de amostragem.

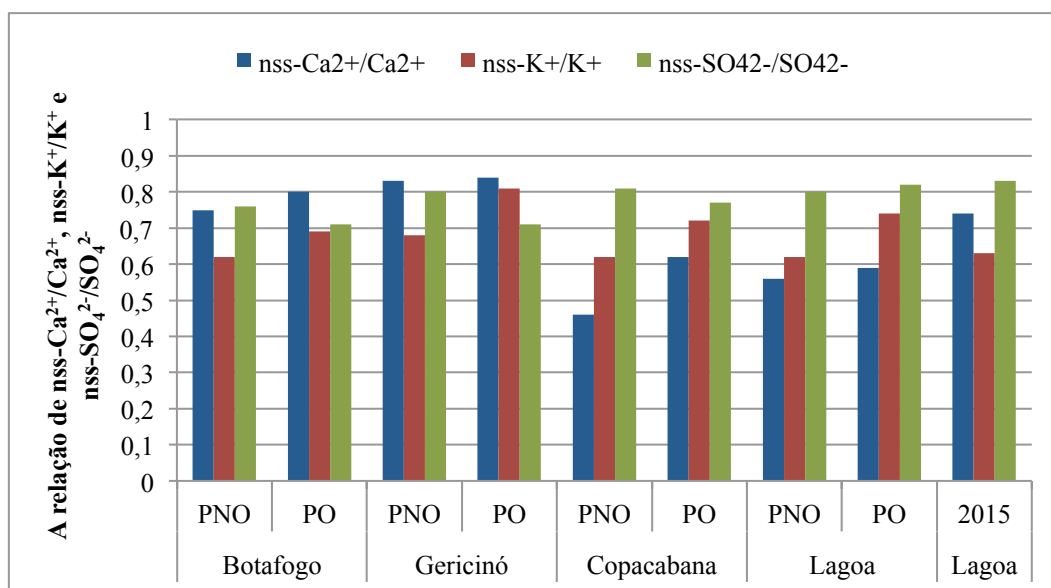
A contribuição não marinha (do inglês, *non sea salt*, nss) para o material particulado foi avaliada. O íon  $\text{Na}^+$  foi assumido como derivado do mar e o valor do nss dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  foi calculado usando a equação 10 (Xu et al., 2017):

$$\text{nss-X} = X_i - \text{Na}^+_i \times (X / \text{Na}^+)_{\text{mar}} \quad (10)$$

onde,  $X_i$  e  $Na^+_i$  representam a concentração dos íons e de  $Na^+$  nas amostras de material particulado, enquanto que  $(X / Na^+)_{mar}$  é a proporção das concentrações de cada um dos íons com relação ao  $Na^+$  na água do mar. As proporções marinhas para  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  e  $SO_4^{2-}$  são, 0,0385, 0,037 e 0,2516, respectivamente (Nair et al., 2005). As Figuras 27 e 28 mostram as concentrações de  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $nss-K^+$ ,  $nss-Ca^{2+}$  e as respectivas relações de  $nss-SO_4^{2-}/SO_4^{2-}$ ,  $nss-K^+/K^+$  e  $nss-Ca^{2+}/Ca^{2+}$ .



**Figura 27.** Concentração da distribuição não marinha dos pontos de amostragem de  $MP_{10}$  e  $MP_{2,5}$ . PNO: Período não olímpico; PO: Período olímpico.



**Figura 28.** Frações iônicas não salinas dos pontos de amostragem de MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub>. PNO: Período não olímpico; PO: Período olímpico.

Os maiores índices ( $\geq 0,71$ ) de  $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{nss-K}^+/\text{K}^+$  e  $\text{nss-Ca}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  foram encontrados nos quatro pontos de amostragem, indicando uma contribuição marinha menor ( $\leq 29\%$ ) para esses íons. A razão  $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  durante todas as estações foram bastante semelhantes, com índices durante os dois períodos do ano de 2016 e em 2015 variando entre 0,71 e 0,80. Porém, nos meses de julho a setembro (PO) nas estações de Botafogo e Gericinó foram onde houveram maiores influências de fontes marítimas com uma contribuição de 29%.

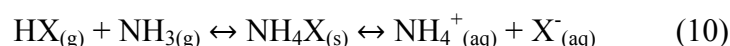
As concentrações de  $\text{nss-K}^+$  no período olímpico, época do inverno, foram maiores que nos demais meses, e as maiores razões  $\text{nss-K}^+/\text{K}^+$  também ocorreram no período olímpico nas quatro estações monitoradas, indicando que nessa época teve uma menor influência marinha, a partir das retrotrajetórias das massas de ar, foi observado uma maior influência de correntes de origem mista e continental (Xu et al., 2017; Chow et al., 2004). Nos demais meses, a contribuição marinha mais alta, observadas pelo menor  $\text{nss-K}^+/\text{K}^+$ , pode ser devido às massas de ar de origens oceânicas sendo transportadas mais fortes (Xu et al., 2017). Os valores mais altos de  $\text{nss-Ca}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  se encontram associados com a fração grossa de material particulado, com porcentagens de 75-84%, indicando que talvez o  $\text{Ca}^{2+}$  não esteja majoritariamente relacionado à origem marinha, mas da contribuição continental. Em contraste, o  $\text{nss-Ca}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  para a fração fina apresentou



porcentagens entre 46-62%, exceto no ano de 2015, havendo maiores influências de fontes marítimas.

#### 4.4.3 Formação de Espécies Secundárias

Em média 77 % do total de  $\text{SO}_4^{2-}$ , associado ao  $\text{MP}_{2,5}$  e  $\text{MP}_{10}$ , representam a contribuição não marinha, significando que a maior parte do  $\text{SO}_4^{2-}$  presente no material particulado originou-se da oxidação do  $\text{SO}_2$ . As espécies secundárias, como o sulfato de amônio  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ , bissulfato de amônio  $(\text{NH}_4\text{HSO}_4)$  e o nitrato de amônio  $(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ , são gerados através de reações homogêneas e heterogêneas de precursores gasosos como o  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{NH}_3$ . Entretanto, a estabilidade do  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  reduz com o aumento da temperatura e com a diminuição da umidade relativa do ar, favorecendo a sua decomposição às formas gasosas  $\text{NH}_3$  e  $\text{HNO}_3$ . Os sais de enxofre e nitrogênio, produtos das reações de neutralização (Equação 10), formam partículas secundárias, por se formarem na atmosfera através do processo de conversão gases partículas, presente em maior proporção nas partículas finas (Souza et al., 2010; Xu et al., 2017).



Através da dissociação dos sais formados pelos processos de neutralização é liberado o  $\text{NH}_4^+$  presente na atmosfera. O  $\text{NH}_4^+$  presente no MP afeta o balanço radiativo da terra, de forma direta dispersando a radiação incidente, e de forma, indireta ao atuar como núcleos de condensação de nuvens, além disso, ele contribui para o transporte de longas distâncias de poluentes ácidos e na acidificação dos solos (Alves, 2005).

O  $\text{NH}_4^+$  foi encontrado significativamente correlacionado com o  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  ao longo de alguns períodos de amostragem nos locais de  $\text{MP}_{10}$ , obtendo coeficientes de correlação na faixa de 0,80 e 0,96. As correlações mais fortes foram observadas entre o  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  para o período olímpico na estação de Botafogo ( $r = 0,87$ ) e em Gericinó no período pré e pós Olimpíadas ( $r = 0,80$ ). Coeficientes de correlação moderados foram encontrados apenas na estação de Botafogo no período não olímpico com  $r = 0,51$ . Coeficientes de

correlação fortes entre  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$  foram observados apenas no período olímpico em Botafogo ( $r = 0,91$ ), nas demais amostras apresentaram coeficientes menores que 0,4.

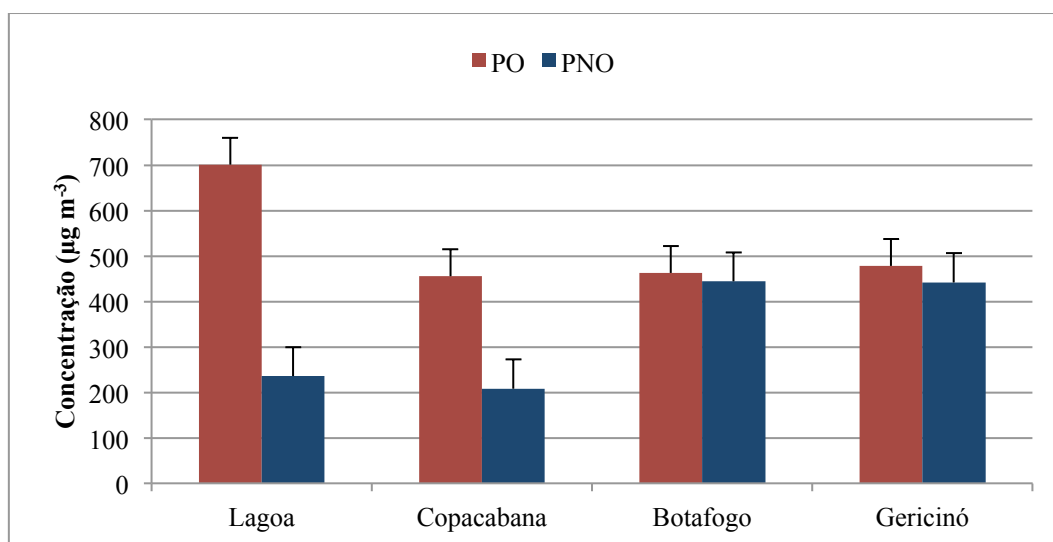
Correlações fortes entre  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  indicam que o íon amônio presente na atmosfera pode se encontrar na forma de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ou de  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . Por outro lado, correlações fracas entre  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$  para a maioria das amostras sugerem uma menor proporção na forma de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Na atmosfera o  $\text{NH}_3$  livre reage com todo o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  presente, havendo o excesso de  $\text{NH}_3$ , este reagirá com o  $\text{HNO}_3$ , gerando sais de nitrato em menor quantidade (Souza et al., 2010). Em áreas com déficit de  $\text{NH}_3$ , o  $\text{HNO}_3$  não pode ser neutralizado a partir da amônia, reagindo com partículas do solo características da fração grossa para formar sais.

O  $\text{NH}_3$ , em áreas urbanas, é derivado principalmente dos processos de combustão, atribuindo os níveis deste no ambiente ao transporte rodoviário, produção de energia e uso de energia pela indústria, sendo a contribuição do primeiro predominante na maioria das áreas urbanas (Belis et al., 2013). O principal precursor de sulfato é emitido pela combustão de combustíveis líquidos e sólidos contendo enxofre, contudo, o sulfato também pode derivar do sulfato de dimetileno (DMS) emitido nos oceanos (Seinfeld e Pandis, 2006). A permanência de sulfatos e nitratos na atmosfera pode durar até nove dias (Seinfeld e Pandis, 2006), então, não é surpreendente encontrar estes compostos presentes na fração fina do material particulado em altas concentrações.

No material particulado de fração fina não foi feita a correlação entre  $\text{NH}_4^+$  e os íons  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , pois o  $\text{NH}_4^+$  apresentou concentrações abaixo do limite de detecção na maioria das amostras estudadas. Na estação da Lagoa só foi observada uma amostra com concentração de  $\text{NH}_4^+$  acima do limite de detecção, coletada no mês de outubro, enquanto em Copacabana foram observadas cinco amostras, duas em outubro, duas em julho e outra em agosto. Esse déficit de  $\text{NH}_4^+$  nas amostras pode ser pela sua volatilização, devido a má armazenagem dos filtros antes de chegar ao nosso laboratório.

#### 4.4.4 Ânions de Ácidos Carboxílicos

Os ânions orgânicos, como o formiato, acetato, malonato e oxalato, correspondem de 4-8 % da massa total do  $MP_{2,5}$  e  $MP_{10}$ . As maiores concentrações foram medidas para o oxalato ( $C_2O_4^{2-}$ ) nas duas frações de material particulado estudadas. Esse mesmo comportamento foi observado em outras duas cidades brasileiras (Londrina e São Paulo), onde o oxalato foi o principal ácido carboxílico (Freitas et al., 2012; Vasconcellos et al., 2011). No período não olímpico, concentrações médias de  $424 \pm 301 \text{ ng m}^{-3}$  e  $465 \pm 198 \text{ ng m}^{-3}$  foram observadas na fração grossa, nas estações de Botafogo e Gericinó, respectivamente. Por outro lado, no  $MP_{2,5}$  as concentrações foram de  $235 \pm 169 \text{ ng m}^{-3}$  e  $208 \pm 179 \text{ ng m}^{-3}$  para Lagoa e Copacabana, respectivamente. Enquanto que no período olímpico as concentrações médias observadas foram  $462 \pm 228 \text{ ng m}^{-3}$ ,  $476 \pm 140 \text{ ng m}^{-3}$ ,  $701 \pm 397 \text{ ng m}^{-3}$  e  $456 \pm 286 \text{ ng m}^{-3}$  para os pontos de Botafogo, Gericinó, Lagoa e Copacabana, na devida ordem (Figura 29), apesar dessa diferença na concentração entre os dois períodos, estatisticamente não há diferença entre eles. Em 2015 a concentração média anual do  $C_2O_4^{2-}$  na Lagoa foi de  $384 \pm 187 \text{ ng m}^{-3}$ .



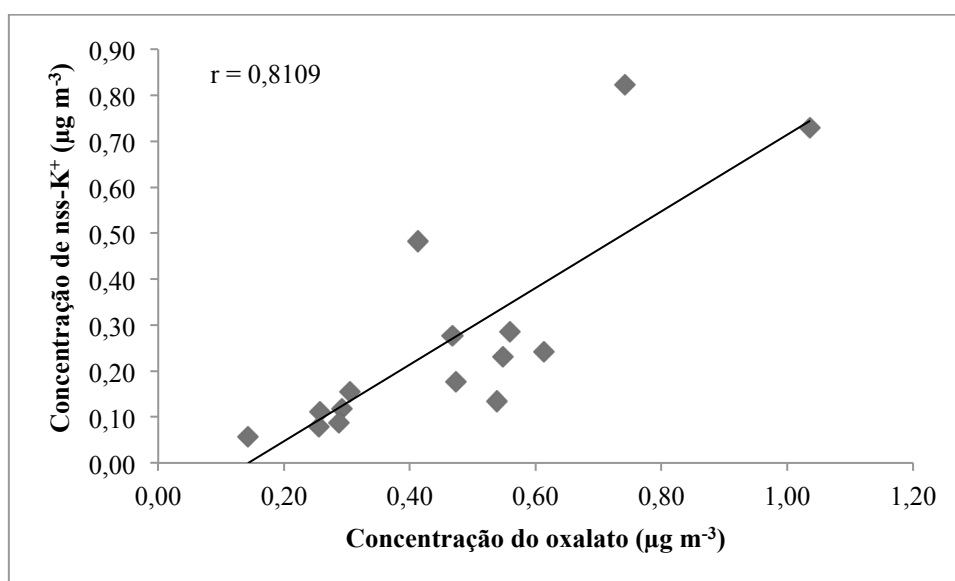
**Figura 29.** Concentração média do ânion oxalato nos quatro pontos de amostragem. PO: período Olímpico; PNO: período não Olímpico.

Além do  $C_2O_4^{2-}$ , os ânions orgânicos  $CH_2(COO)_2^{2-}$  e  $CH_3COO^-$  também

foram detectados nas amostras de MP<sub>2,5</sub> e MP<sub>10</sub>. Dentre esses dois ácidos, o CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> foi detectado no maior número de amostras e suas maiores concentrações foram observadas no período olímpico, com médias variando entre 33-38 ng m<sup>-3</sup> nos quatro pontos de amostragem. O CH<sub>2</sub>(COO)<sub>2</sub><sup>2-</sup> foi observado apenas na fração grossa de MP<sub>10</sub> no período não olímpico com médias de concentração de 69 ± 41 ng m<sup>-3</sup> e 107 ± 37 ng m<sup>-3</sup> nas estações de Botafogo e Gericinó, respectivamente, na fração fina de MP o CH<sub>2</sub>(COO)<sub>2</sub><sup>2-</sup> está abaixo do limite de detecção para todas as amostras. O formiato não foi detectado em nenhuma das amostras nas quatro estações monitoradas.

Os ânions de ácidos orgânicos podem ser emitidos na atmosfera de forma natural ou antropogênica. Como fontes naturais temos a ressuspensão do solo e a vegetação. As plantas contribuem com cerca de 40 % nas emissões de ácidos carboxílicos. Em áreas urbanas a queima de combustíveis pelo tráfego de veículos é a principal fonte destes compostos (Rocha et al., 2012).

Correlações de nss-K<sup>+</sup> entre o oxalato foram testadas e coeficientes de correlação acima de 0,7 foram observados entre o íon C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> com o nss-K<sup>+</sup>, no MP<sub>2,5</sub> e MP<sub>10</sub> (Tsai et al., 2013). As maiores correlações foram observadas principalmente no período olímpico em Copacabana com o r = 0,94, e em Botafogo com r = 0,81 e 0,83 (período olímpico e não olímpico, respectivamente), sugerindo fontes similares (Figura 30).



**Figura 30.** Correlação da contribuição não marinha do K<sup>+</sup> com o oxalato do período olímpico em Botafogo.

Além disso, foram observadas correlações fortes entre  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  (um rastreador de emissão veicular) com  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  no  $\text{MP}_{10}$  no período não Olímpico para a estação de Botafogo ( $r = 0,88$ ) e Gericinó ( $r = 0,86$ ). No  $\text{MP}_{2,5}$  correlações fortes também foram observadas na estação da Lagoa ( $r = 0,96$ ) e moderadas na estação de Copacabana ( $r = 0,67$ ). Esses altos valores de coeficiente de correlação apresentados nas estações citadas são consistentes com as características do local, devido as suas localizações serem áreas com grande fluxo veicular.

A queima de combustíveis fósseis, junto com a emissão vegetal, também são as principais fontes do  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$  e do formiato. Possíveis perdas por volatilização foram observadas para estes íons, pois na maioria das amostras estes estiveram abaixo do limite de detecção. Nos dias que foram observadas concentrações acima do LD, foi visto que as trajetórias de massas de ar tiverem origem mista-continental, sendo uma provável causa do aumento na concentração.

#### 4.5 Composição Química da Fração Ácida

Neste item são apresentados os resultados obtidos para as análises dos extratos ácidos dos filtros para a fração fina e grossa do material particulado. Para essas amostras foram analisados todos os elementos possíveis no ICP-MS. Porém elementos como Al, Zn e Ca apresentaram concentrações abaixo do branco em todas as amostras, nos quatro pontos de amostragem. Isso pode ser explicado pelas elevadas concentrações obtidas nos filtros brancos ( $1430 \pm 649 \text{ ng m}^{-3}$ ,  $2238 \pm 267 \text{ ng m}^{-3}$  e  $1235 \pm 407 \text{ ng m}^{-3}$ , respectivamente), somado a baixas concentrações destes elementos no material coletado. Além disso, o Al apresentou uma baixa recuperação (13,54 %) pelo método de extração empregado, mostrando que parte deste metal não se dissolve totalmente. Outros elementos apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção instrumental, alguns deles são o Cr, Co e o Se nas duas frações de material particulado.

A fim de apresentar resultados mais confiáveis apenas alguns elementos foram selecionados a serem apresentados. Os dados diários da composição elementar para os quatro pontos de amostragem podem ser consultados no Anexo II. Para determinar a concentração total dos elementos nos filtros foi necessário

multiplicar o valor encontrado pela porcentagem de recuperação do SRM, obtido para cada elemento na extração.

Nas Tabelas 20 e 21 encontram-se as concentrações médias dos metais majoritários (Fe, Cu e Ti) para o MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub>, respectivamente. No MP<sub>10</sub>, a estação de Gericinó foi a que apresentou as concentrações médias de Fe e Ti mais altas, com  $693 \pm 508 \text{ ng m}^{-3}$  e  $278 \pm 309 \text{ ng m}^{-3}$ , respectivamente, no período olímpico, enquanto que Botafogo obteve a concentração de Cu mais elevada, com  $45 \pm 26 \text{ ng m}^{-3}$  e  $75 \pm 75 \text{ ng m}^{-3}$ , para o período com e sem Olimpíadas. Apesar da diferença de concentração entre os dois períodos do ano de 2016 estudados, estatisticamente não existe diferença.

Para as estações de monitoramento para MP<sub>2,5</sub>, na estação de Copacabana, elementos como Fe e Ti só foram detectados em duas amostras no período Olímpico, enquanto que na Lagoa, nessa mesma época do ano, o Fe não foi encontrado. Por outro lado, o Cu esteve presente em todas as amostras de MP<sub>2,5</sub>, onde as maiores concentrações foram encontradas na estação de Copacabana, com uma diferença estatística ( $p < 0,01$ ) entre os períodos com e sem Olimpíadas.

**Tabela 20.** Concentrações médias dos elementos majoritários da composição química dos extratos ácidos para aerossóis MP<sub>10</sub> das estações de Botafogo e Gericinó.

Espécie	Botafogo PO <sup>1</sup>		Botafogo PNO <sup>2</sup>		Gericinó PO <sup>1</sup>		Gericinó PNO <sup>2</sup>	
	n	Média ± dp	n	Média ± dp	n	Média ± dp	n	Média ± dp
<b>Fe</b>	11	341 ± 325	12	379 ± 385	9	378 ± 282	11	693 ± 508
<b>Cu</b>	14	45 ± 26	16	75 ± 75	14	28 ± 20	14	23 ± 16
<b>Ti</b>	14	137 ± 134	14	107 ± 131	14	162 ± 93	13	278 ± 309

dp: desvio padrão

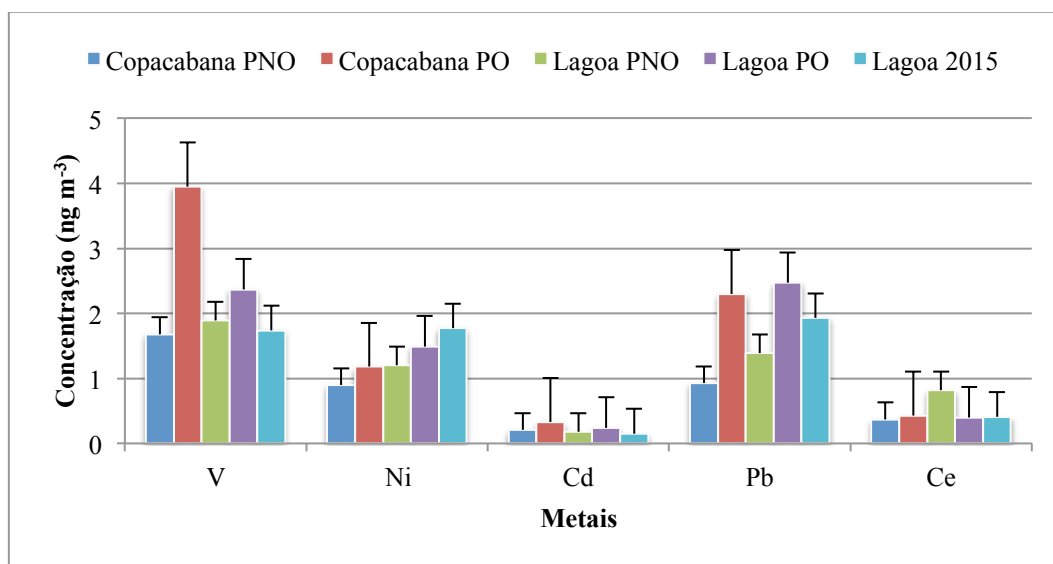
<sup>1</sup> período olímpico<sup>2</sup> período não olímpico**Tabela 21.** Concentrações médias dos elementos majoritários da composição química dos extratos ácidos para aerossóis MP<sub>2,5</sub> das estações de Copacabana e Lagoa.

Espécie	Copacabana PO <sup>1</sup>		Copacabana PNO <sup>2</sup>		Lagoa PO <sup>1</sup>		Lagoa PNO <sup>2</sup>		Lagoa 2015	
	n	Média ± dp	n	Média ± dp	n	Média ± dp	n	Média ± dp	n	Média ± dp
<b>Fe</b>	2	153 ± 22	-	-	-	-	3	345 ± 221	4	435 ± 436
<b>Cu</b>	10	53 ± 48	6	15 ± 11	2	13 ± 6	18	17 ± 18	22	11 ± 10
<b>Ti</b>	2	39 ± 16	-	-	1	25	3	74 ± 79	4	64 ± 42

dp: desvio padrão

<sup>1</sup> período olímpico<sup>2</sup> período não olímpico

Os elementos minoritários para as duas frações de MP foram V, Co, Ni, Cd, Pb, La e Ce. Para o MP<sub>10</sub> outros elementos também foram detectados, como o Mn, Cr e Sb. Na Figura 31 observa-se a concentração média desses elementos para as estações de MP<sub>2,5</sub>. As maiores concentrações obtidas foram observadas para o V e o Pb, com concentrações de  $3,95 \pm 3,58 \text{ ng m}^{-3}$  e  $2,30 \pm 2,01 \text{ ng m}^{-3}$ , respectivamente, na estação de Copacabana e  $2,37 \pm 1,82 \text{ ng m}^{-3}$  e  $2,47 \pm 1,66 \text{ ng m}^{-3}$ , na estação da Lagoa, ambas no período Olímpico, porém não houve diferença estatística entre os períodos com e sem olimpíadas. Por outro lado, o Cd foi o elemento que apresentou as menores concentrações nos dois pontos de amostragem, e os demais elementos apresentaram concentrações médias semelhantes.

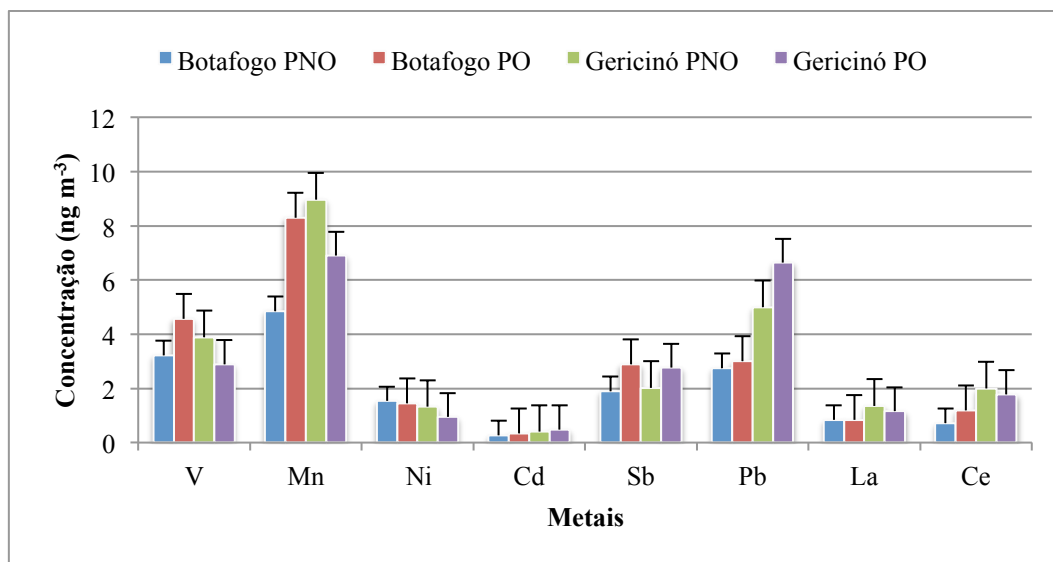


**Figura 31.** Elementos minoritários para as estações de monitoramento de MP<sub>2,5</sub>.

Na Figura 32 se encontram as concentrações médias obtidas para os metais minoritários na fração grossa do material particulado. Nesta fração as maiores concentrações foram encontradas para o Mn com concentrações médias de  $8,27 \pm 6,23 \text{ ng m}^{-3}$ , no período não Olímpico em Gericinó e  $8,29 \pm 10,05 \text{ ng m}^{-3}$ , no período Olímpico na estação de Botafogo. O Pb apresentou médias de concentração próximas nos dois períodos do ano em Botafogo, porém, em Gericinó, alcançaram valores de  $6,64 \pm 8,87 \text{ ng m}^{-3}$  e  $5,00 \pm 4,07 \text{ ng m}^{-3}$ , com e sem olimpíadas, respectivamente. Finalmente, o metal que apresentou as menores



concentrações nos dois pontos de amostragem foi o Cd, com concentrações médias semelhantes. Em relação às concentrações entre o período Olímpico e não Olímpico, não houve diferença estatística entre eles.



**Figura 32.** Elementos minoritários para as estações de monitoramento de MP<sub>10</sub>.

O Fe é predominante na fração grossa de material particulado. Este elemento está relacionado às fontes de combustão, sendo o metal mais abundante em biocombustíveis (Amaral et al., 2016). O Fe também é o componente principal da crosta terrestre e do solo e sua presença no MP é atribuída a ressuspensão de poeira. Os solos nas estradas são muitas vezes enriquecidos por elementos emitidos por fontes antropogênicos, como é o caso dos elementos Pb, Cu e Cd. As emissões causadas pelo desgaste de freios contêm quantidades significativas dos elementos Fe, Cu, Mn e Sb (Thorpe e Harrison, 2008).

Os elementos Mn e Cu se originam principalmente dos processos de combustão, sendo um dos principais metais presentes nos combustíveis fósseis, óleo e lubrificantes (Amaral et al., 2016). Os elementos Cu, Fe, Mn e Pb estão presentes no escape de veículos a gasolina, enquanto que Cd em motores a álcool e o Cu também foi encontrado em aditivos (Loyola et al., 2012). De acordo com Brandão et al. (2008), Cu, Fe, Pb e Ni estão entre os principais metais presentes na gasolina brasileira. O Ti e Mn são característicos de fontes litogênicas. Elementos como Al, Cr, Co e Mo são comuns apresentarem concentrações mais

baixas do que seus limites de detecção (Loyola et al., 2012).

Nas Tabelas 22, 23, 24 e 25 estão as correlações encontradas para os elementos determinados nas estações de MP<sub>10</sub> (Gericinó e Botafogo) e MP<sub>2,5</sub> (Copacabana e Lagoa), respectivamente. Em Gericinó pode-se observar correlações significativas entre o Ti-Mn ( $r = 0,85$ ) e V-Ni ( $r = 0,94$ ), por outro lado, correlações fortes entre Ti-Mn ( $r = 0,85$ ) e V-Ni ( $r = 0,93$ ) também foram observadas na estação de Botafogo (MP<sub>10</sub>). Estes resultados mostram como possível fonte para os metais Ti e Mn, a ressuspensão do solo. Estes metais também apresentaram correlações significativas no MP<sub>2,5</sub>, nas estações da Lagoa e Copacabana, com valores acima de 0,80. Coeficientes de correlação elevados mostram uma grande contribuição de fontes naturais para estes metais.

As fortes correlações entre os elementos V e Ni mostram a influência veicular como fonte de emissão, o qual é característico devido à localização destes dois pontos de MP<sub>10</sub>. Além do Ni, os metais Mn e Pb (Gericinó) e Cd, Fe, Mn e Ti (Botafogo) apresentaram correlações moderadas com o V, considerado traçador de combustão de gasolina, mostrando que estes elementos também podem ser originados por esta fonte. Também foi possível observar, na fração fina do material particulado, correlações significativas entre Ni-V, Mn-V e Pb-V (Copacabana) e Cd-V, Cu-V, Fe-V e Ti-V (Lagoa), mostrando que fontes antropogênicas também são responsáveis pela emissão destes elementos nesta fração.

Pb e Sb também são considerados metais traçadores de tráfego veicular (Chen et al., 2016). Na fração fina do material particulado foram encontradas correlações acima de 0,70 entre Pb-Cd, Pb-Cu, Pb-Fe, Pb-Mn e Pb-Ti, além de correlações fortes a moderadas entre Sb-Ce, Sb-La, Sb-Ni e Sb-Mn, na fração grossa de MP e entre Sb-Cd e Sb-Pb, na fração fina. Estes elementos representam a poluição antropogênica, principalmente através da combustão, além de esgoto e incineração de resíduos (Chen et al., 2016).

Tabela 22. Correlação entre os metais encontrados em MP<sub>10</sub> na estação de Gericinó.

	Ce	Cd	Cu	Fe	La	Mn	Ni	Pb	Sb	Ti	V
Ce	1										
Cd	0,43	1									
Cu	0,26	0,32	1								
Fe	0,61	0,28	-0,08	1							
La	<b>0,96</b>	0,44	0,29	0,67	1						
Mn	<b>0,90</b>	0,55	0,25	0,64	<b>0,90</b>	1					
Ni	0,51	0,56	0,35	0,40	0,59	<b>0,70</b>	1				
Pb	0,53	0,39	0,48	0,21	0,57	0,47	0,33	1			
Sb	<b>0,72</b>	0,55	0,54	0,26	<b>0,72</b>	<b>0,74</b>	0,47	0,62	1		
Ti	<b>0,90</b>	0,33	0,16	<b>0,74</b>	<b>0,90</b>	<b>0,85</b>	0,45	0,33	0,51	1	
V	0,56	0,56	0,27	0,52	0,66	<b>0,75</b>	<b>0,94</b>	0,41	0,49	0,55	1

Tabela 23. Correlação entre os metais encontrados em MP<sub>10</sub> na estação de Botafogo.

	Ce	Cd	Cu	Fe	La	Mn	Ni	Pb	Sb	Ti	V
Ce	1										
Cd	0,61	1									
Cu	-0,03	-0,01	1								
Fe	0,55	0,52	0,32	1							
La	<b>0,79</b>	0,57	-0,01	0,63	1						
Mn	<b>0,86</b>	0,51	0,12	<b>0,72</b>	<b>0,79</b>	1					
Ni	<b>0,79</b>	0,65	0,28	<b>0,72</b>	<b>0,80</b>	<b>0,82</b>	1				
Pb	0,46	<b>0,80</b>	-0,10	0,46	0,42	0,32	0,42	1			
Sb	0,63	0,39	0,09	0,35	0,52	0,61	0,61	0,42	1		
Ti	<b>0,77</b>	0,64	0,19	<b>0,83</b>	<b>0,70</b>	<b>0,85</b>	<b>0,84</b>	0,44	0,51	1	
V	<b>0,73</b>	<b>0,71</b>	0,22	0,65	<b>0,74</b>	<b>0,70</b>	<b>0,93</b>	0,42	0,52	<b>0,81</b>	1

**Tabela 24.** Correlação entre os metais encontrados em MP<sub>2,5</sub> na estação de Copacabana.

	Ce	Cd	Cu	Fe	La	Mn	Ni	Pb	Sb	Ti	V
Ce	1										
Cd	<b>0,79</b>	1									
Cu	0,67	0,55	1								
Fe	0,56	0,68	<b>0,79</b>	1							
La	<b>0,79</b>	0,59	<b>0,70</b>	0,56	1						
Mn	0,38	<b>0,71</b>	<b>0,73</b>	<b>0,99</b>	0,65	1					
Ni	<b>0,72</b>	0,61	0,59	0,60	0,54	0,64	1				
Pb	0,66	<b>0,71</b>	<b>0,84</b>	<b>0,96</b>	<b>0,71</b>	<b>0,95</b>	<b>0,73</b>	1			
Sb	0,64	0,68	0,15	0,20	<b>0,77</b>	0,26	0,43	0,28	1		
Ti	0,56	0,67	<b>0,86</b>	<b>0,98</b>	0,66	<b>0,95</b>	0,54	<b>0,94</b>	0,12	1	
V	0,59	0,57	0,36	0,52	0,43	0,60	<b>0,89</b>	0,63	0,48	0,41	1

**Tabela 25.** Correlação entre os metais encontrados em MP<sub>2,5</sub> na estação da Lagoa.

	Ce	Cd	Cu	Fe	La	Mn	Ni	Pb	Sb	Ti	V
Ce	1										
Cd	0,64	1									
Cu	<b>0,71</b>	0,53	1								
Fe	<b>0,92</b>	0,56	<b>0,78</b>	1							
La	<b>0,80</b>	0,66	<b>0,82</b>	<b>0,77</b>	1						
Mn	<b>0,87</b>	<b>0,85</b>	<b>0,71</b>	<b>0,87</b>	<b>0,80</b>	1					
Ni	0,60	0,61	0,46	0,47	0,56	<b>0,70</b>	1				
Pb	0,51	<b>0,87</b>	0,57	0,42	<b>0,73</b>	<b>0,72</b>	0,51	1			
Sb	0,58	0,66	0,46	0,40	0,68	0,60	0,47	<b>0,74</b>	1		
Ti	<b>0,98</b>	0,55	0,67	<b>0,94</b>	<b>0,71</b>	<b>0,83</b>	0,52	0,39	0,45	1	
V	<b>0,90</b>	<b>0,70</b>	<b>0,77</b>	<b>0,84</b>	<b>0,85</b>	<b>0,85</b>	0,62	0,68	0,62	<b>0,86</b>	1

#### 4.5.1 Fator de Enriquecimento

Os metais de rastreamento em material particulado são derivados de uma variedade de fontes, que incluem a crosta terrestre, oceanos, a biosfera e processos antropogênicos. O grau em que um traço de metal em um aerossol é enriquecido ou esgotado em relação a uma fonte específica pode ser avaliado usando um fator de enriquecimento (FE) (Rocha et al., 2012). O cálculo do FE permite avaliar a contribuição de fontes naturais e antropogênicas no material particulado a partir de uma concentração de referência dos elementos presentes na crosta de forma natural, como representado na Equação 11.

$$FE = \frac{(\frac{X}{Ref})_{ar}}{(\frac{X}{Ref})_{crosta}} \quad (11)$$

Onde,  $(x/Ref)_{ar}$  é a proporção entre a espécie x e o metal de referência na amostra de material particulado e  $(x/Ref)_{crosta}$  é a razão da espécie x para o metal de referência presente na crosta terrestre. Os elementos que são tomados como referência são aqueles que são considerados fixos e relativamente abundantes no solo, como o Ca, Mg, Fe e Al.

Para as amostras de MP<sub>10</sub>, os fatores de enriquecimento (FE) em relação à crosta terrestre foram calculados utilizando o Fe como referência, porque na metodologia empregada para a abertura das amostras, este elemento apresentou a maior recuperação no material de referência certificado. Para as amostras de MP<sub>2,5</sub>, devido às altas concentrações detectadas para o Fe nos filtros brancos, não foi possível calcular o fator de enriquecimento para as estações da Lagoa e Copacabana.

A interpretação do FE se baseia no fato de que os metais provenientes de fontes bem definidas, como a crosta terrestre, podem ser distinguidos de outros metais derivados de processos antropogênicos. Valores de FE abaixo de 1 indicam fontes exclusivamente naturais, enquanto que FE > 10 mostram influência de fontes antropogênicas e valores entre 1 e 10 são para fontes mistas (natural e antropogênicas) (Loyola et al., 2012). Os valores obtidos para o fator de enriquecimento para as amostras de MP<sub>10</sub> das estações de Botafogo e Gericinó se

encontram na Tabela 26.

**Tabela 26.** Fator de enriquecimento para os metais presentes no MP<sub>10</sub> nas estações de Botafogo e Gericinó.

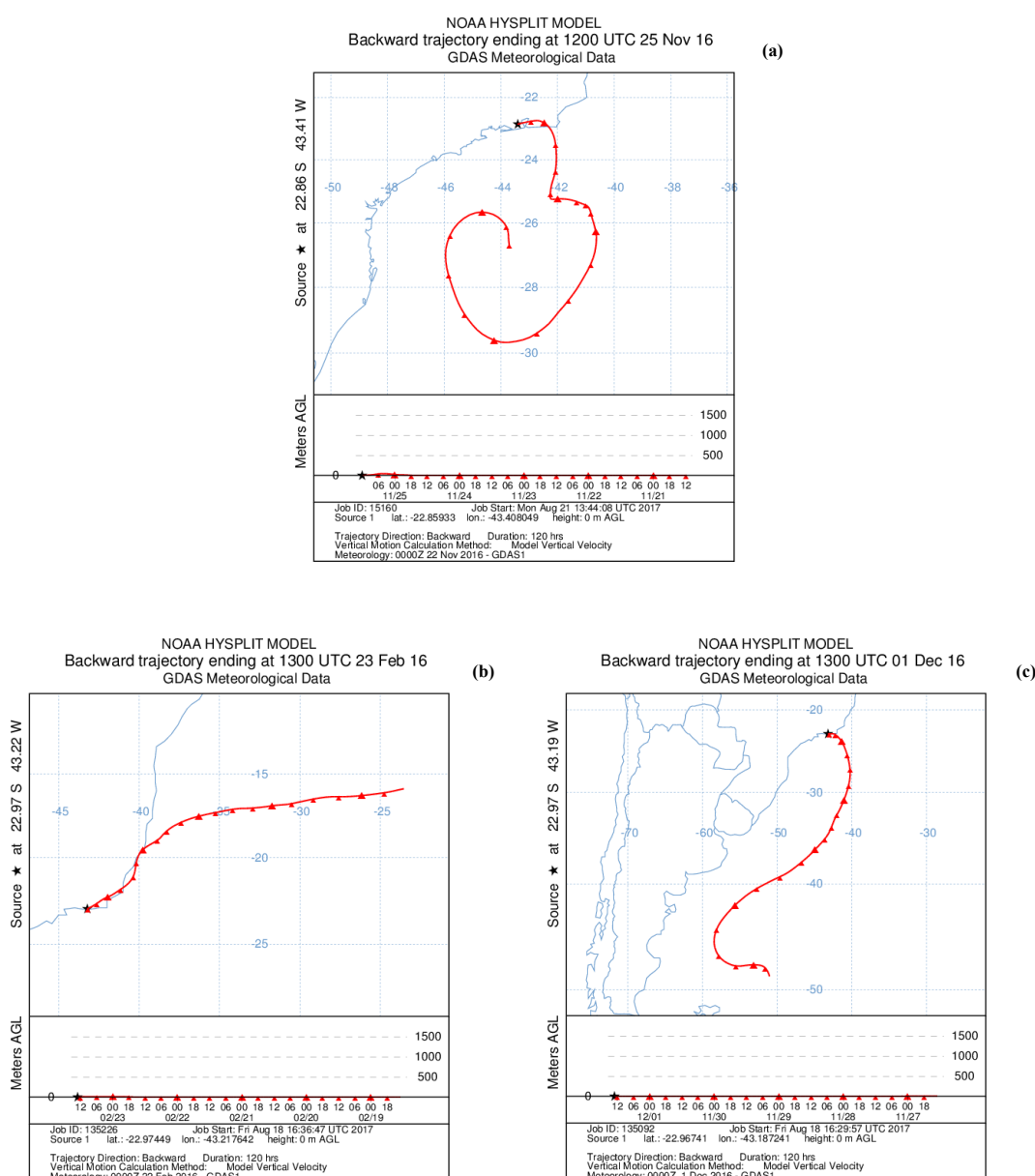
Espécie	Concentração de Metal na Crosta (mg kg <sup>-1</sup> )	FE em MP <sub>10</sub>	
		Botafogo	Gericinó
Cd	1,50 x 10 <sup>1</sup>	3,14	3,03
Cr	1,02 x 10 <sup>2</sup>	23,56	7,64
Cu	6,00 x 10 <sup>1</sup>	158,69	42,76
Fe	5,63 x 10 <sup>4</sup>	1,00	1,00
Mn	9,50 x 10 <sup>2</sup>	1,09	0,85
Ni	8,40 x 10 <sup>1</sup>	2,75	1,35
Pb	1,40 x 10 <sup>1</sup>	31,86	42,47
Ti	5,65 x 10 <sup>3</sup>	3,36	3,94
V	1,20 x 10 <sup>2</sup>	5,03	2,87

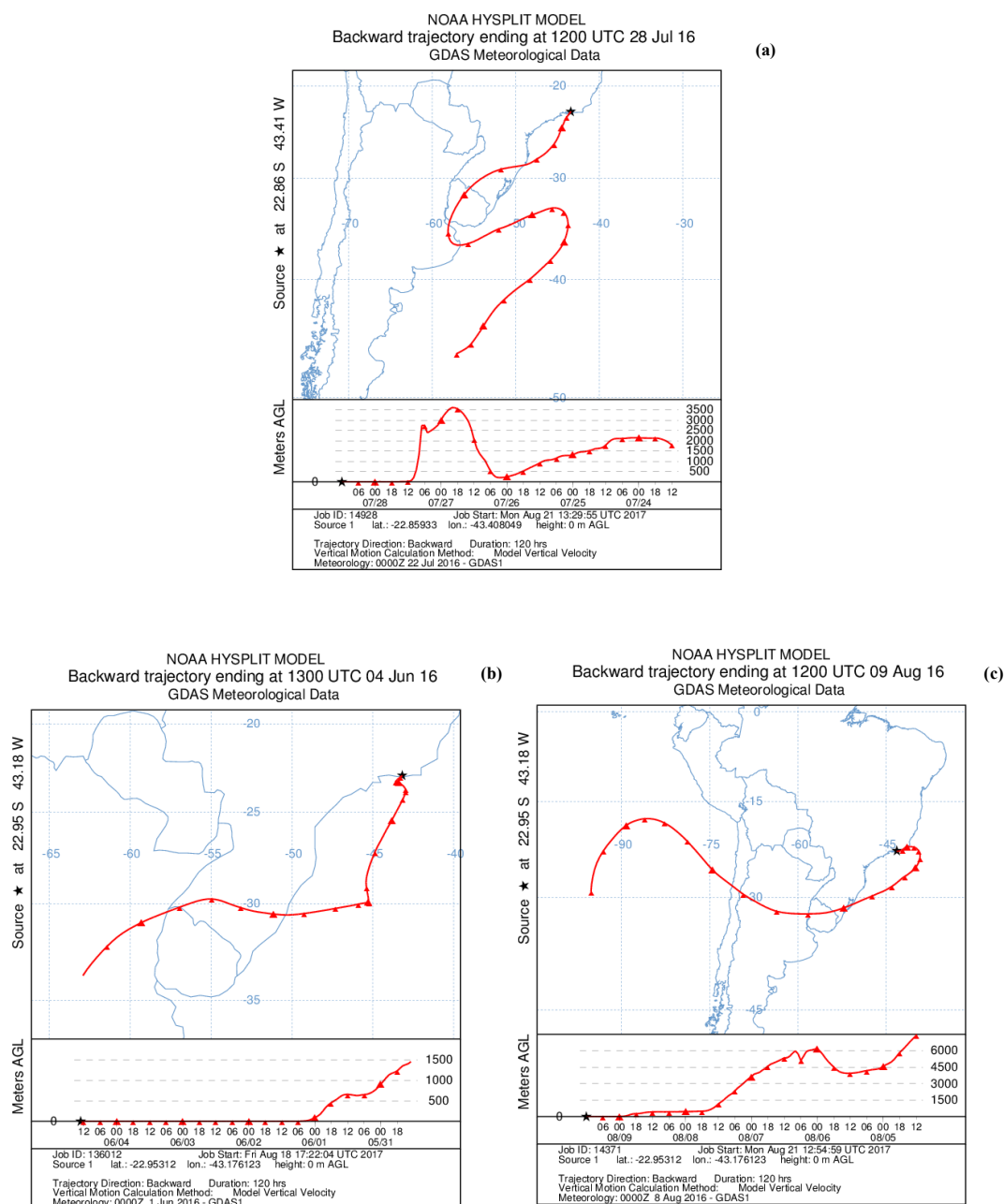
Para Gericinó, Mn apresentou valor menor que 1 sugerindo que este elemento é originado, principalmente, por fontes naturais sem evidência de enriquecimento por outras fontes. Por outro lado, em Botafogo não apresentou nenhum elemento com aporte exclusivamente natural, porém, metais como Cd, Mn, Ni, Ti e V apresentaram FE com valores entre 1 e 10, sugerindo fontes mistas. Finalmente, os metais Cu e Pb (marcadores de tráfego), nas duas estações, e ainda o Cr em Botafogo mostraram valores superiores a 10, o que significa que a origem da crosta não é significativa para esses metais. Em Botafogo, o elemento Cu está presente em todas as amostras em proporções muito maiores do que as proporções encontradas em materiais da crosta, indicando que esse elemento (que é de origem antropogênica) é enriquecido no solo.

#### 4.6 Influência das Trajetórias nas Massas de Ar

As estações de Botafogo e Lagoa foram tomadas como referência para observar a influência das trajetórias das massas de ar nas concentrações dos elementos e íons analisados, pois estas foram as estações com o maior número de amostragem no ano de 2016.

**Figura 33.** Trajetórias de massas de ar de origem marítima. (a) Recirculação de massas de ar, (b) Massas de ar de origem norte do Oceano Atlântico Sul e (c) Massas de ar de origem sul do Oceano Atlântico Sul.





**Figura 34.** Trajetórias de massas de ar de origem mista. (a) Trajetória Mista-Marítima, (b) Trajetória Mista-Continental e (c) Massa de ar de origem do Oceano Pacífico.

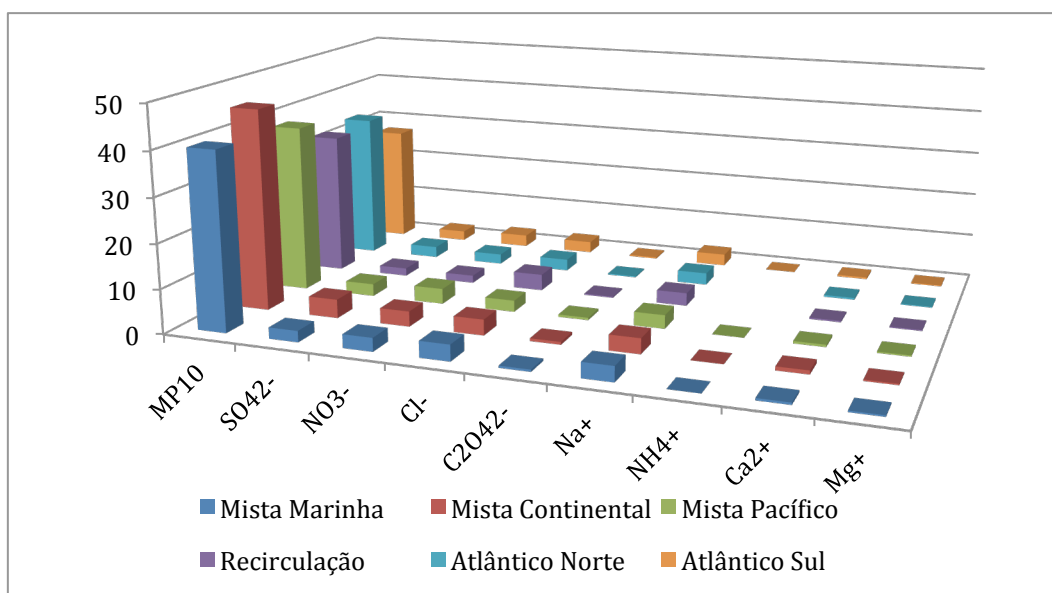
Em Botafogo, as trajetórias das massas de ar de origem mista prevaleceram no ano de 2016, sendo observadas em 62 % nos dias das amostras coletadas, sendo que 34 % destas mostram uma forte influência marinha, e os outros 28 % foi influenciado por correntes de origem continental. As massas de ar de origem de correntes marítimas correspondem a 38 % das amostras coletadas. Na Lagoa, 55 % foram observadas como origem mista, sendo que destes, 40 %



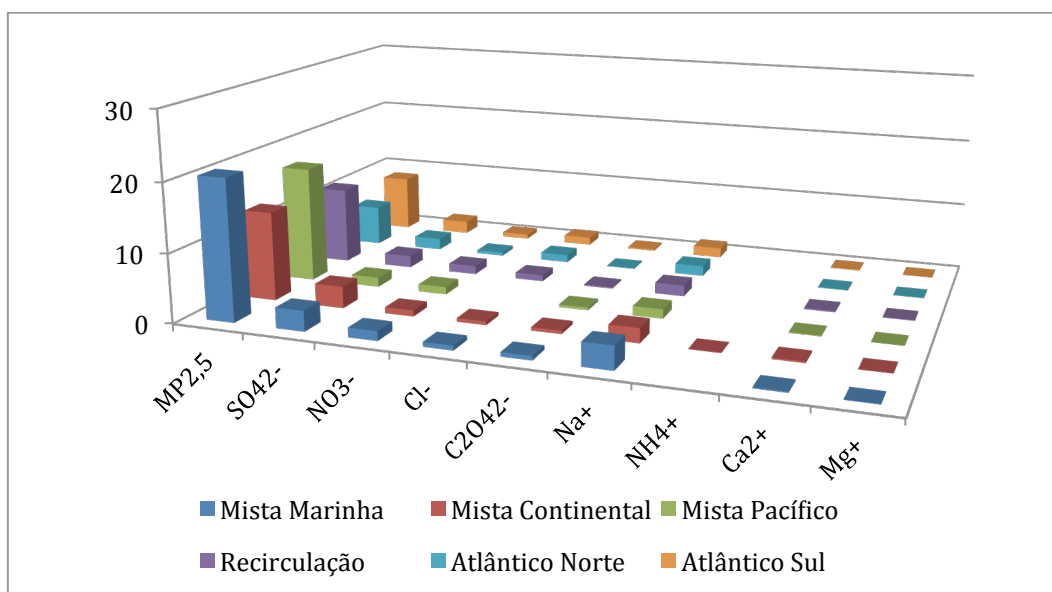
têm influência marinha dos oceanos Atlântico ou Pacífico e 45 % têm origem de correntes marítimas provenientes do oceano Atlântico Sul ou Norte.

Nas Figuras 35 e 36 são apresentadas a distribuição das concentrações médias anuais de MP e íons inorgânicos encontrados, segundo as trajetórias observadas. Amostras de MP<sub>10</sub> com influência mista continental e mista marinha apresentaram as maiores concentrações médias de material particulado e dos íons. A origem continental e potencialmente antrópica dos íons NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Ca<sup>2+</sup> é evidente ao comparar com as razões das concentrações médias de nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e nss-Ca<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>, sendo que em Botafogo a não influência marinha foi maior que 70 %. No MP<sub>2,5</sub> as concentrações de ânions e cátions foram principalmente influenciadas por massas de ar mistas marinhas, porém os íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> foram fortemente afetados pelas massas de ar mista de origem continental.

Devido à localização dos pontos de amostragem da Lagoa e Copacabana, uma forte influência marinha era esperada, fato comprovado ao observar as maiores médias de concentração dos íons quando as partículas são transportadas pelos ventos através do mar, especialmente para os íons Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, que podem ter origem da água do mar. Porém, o maior tempo de permanência das massas de ar sobre o continente pode provocar transformações na composição química do MP em decorrência de reações que ocorrem durante o percurso especialmente em atmosfera poluída. No MP<sub>2,5</sub> houve a ausência de Cl<sup>-</sup> sob influência de massas de ar mista de origem do Pacífico. O processo de perda do Cl<sup>-</sup>, possivelmente na forma de HCl, como já foi mencionado anteriormente, é mais acentuado no material particulado fino que no grosso em virtude da maior área superficial e maior tempo de permanência na atmosfera do MP<sub>2,5</sub> (Mariani e Mello, 2007).



**Figura 35.** Distribuição das concentrações médias anuais dos íons do MP<sub>10</sub> (Botafogo), de acordo com as trajetórias das massas de ar.

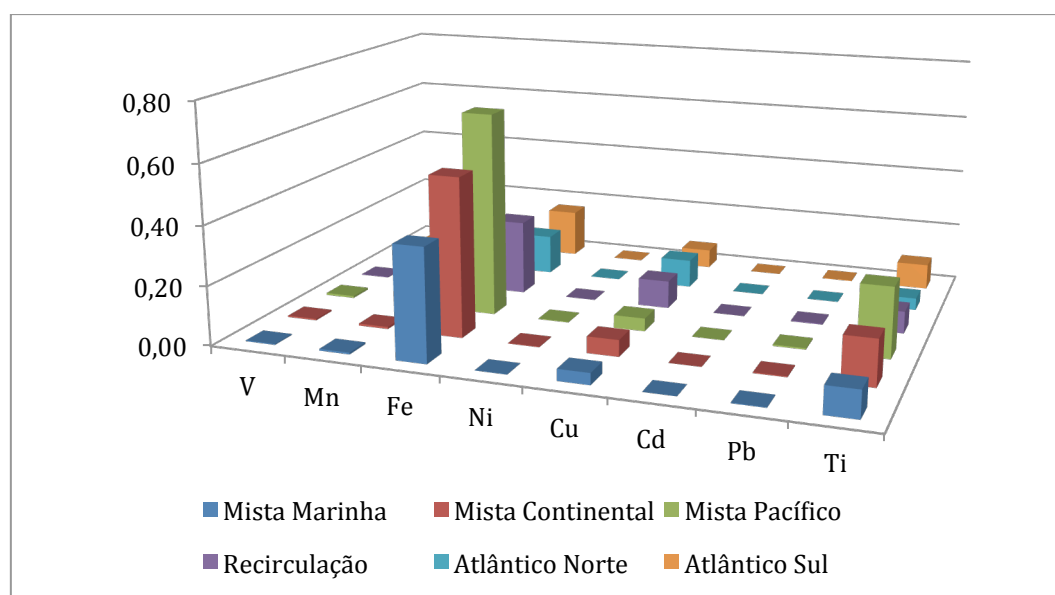


**Figura 36.** Distribuição das concentrações médias anuais dos íons de MP<sub>2.5</sub> (Lagoa), de acordo com as trajetórias das massas de ar.

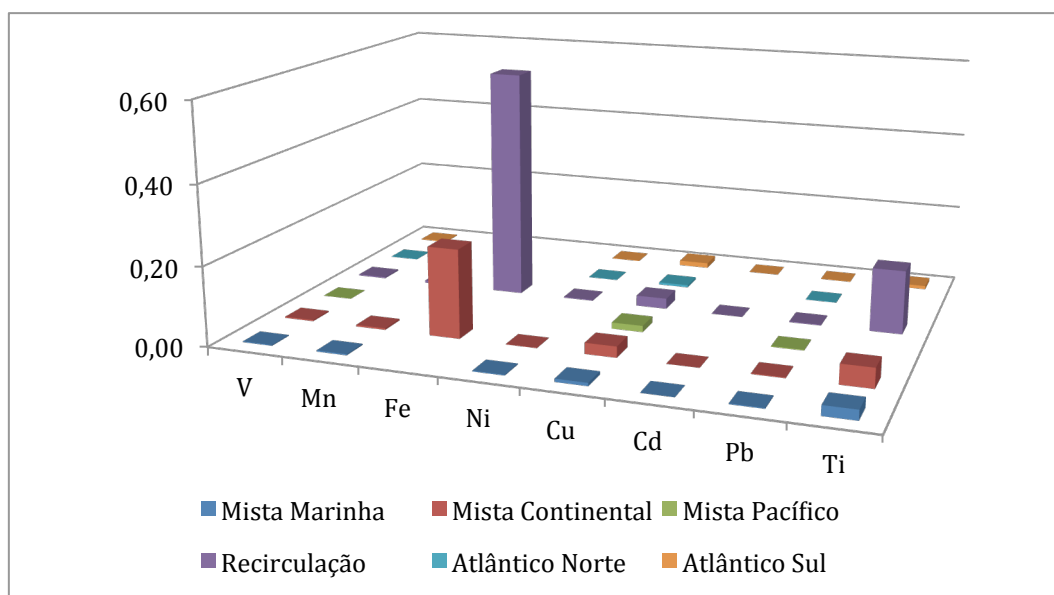
No MP<sub>10</sub>, as maiores médias de concentração para os metais foram obtidas quando as trajetórias de massas de ar eram de origem mista com influência do Pacífico (Figura 37), enquanto no MP<sub>2.5</sub> apresentaram maiores concentrações sob influência das massas de ar de origem marinha de recirculação para os metais majoritários (Fe, Cu e Ti), porém o Fe só foi detectado quando as amostras

tiveram influência marinha de recirculação e mista continental (Figura 38). Para os metais minoritários não foi possível observar qualquer diferença entre as trajetórias de massas ar, pois as concentrações entre as trajetórias foram semelhantes.

Os elementos como V, Mn, Fe, Ni, Cu, Cd, Pb e Ti fazem parte da composição química da água do mar em concentrações baixas. Porém, estes elementos através das atividades antrópicas são enriquecidos, aumentando as suas concentrações. Estes elementos são carregados pela atmosfera através da ação dos ventos nos diferentes locais, influenciando na concentração total do material particulado. Fe em altas concentrações foi observado no escape de motores a diesel e gasolina e também é um dos metais mais abundantes em biocombustíveis (Amaral et al., 2016), o Fe também está presente em proporções altas na crosta terrestre, o que pode ser emitido por ressuspensão do solo. O Cu é um dos principais metais no combustível fóssil e também está associado ao processo de refinaria.



**Figura 37.** Distribuição das concentrações médias anuais dos metais de MP<sub>10</sub> (Botafogo), de acordo com as trajetórias das massas de ar.



**Figura 38.** Distribuição das concentrações médias anuais dos metais de  $MP_{2,5}$  (Lagoa), de acordo com as trajetórias das massas de ar.

## 5

### Conclusão

Em uma região urbana, com atmosfera de composição complexa como a cidade do Rio de Janeiro, foi possível identificar as principais espécies químicas e fontes emissoras de poluentes, antes, durante e após as Olimpíadas Rio 2016. Para a amostragem de 2015 (Lagoa) e 2016 (Lagoa, Copacabana, Botafogo e Gericinó), foram registrados os dados de concentração das frações fina (Lagoa e Copacabana) e grossa (Gericinó e Botafogo) do material particulado, além da sua composição química.

A maior média anual de concentração de  $MP_{10}$ , no ano de 2016, foi encontrada na estação de Gericinó ( $40,3 \pm 20,5 \mu\text{g m}^{-3}$ ), junto com a maior máxima de concentração diária para todo o período monitorado, alcançando valor de  $99,0 \mu\text{g m}^{-3}$  no mês de agosto (período Olímpico). O período Olímpico foi a época com concentrações diárias mais elevadas nas duas estações em que  $MP_{10}$  foi medido, com concentrações médias de  $45,6 \pm 24,6 \mu\text{g m}^{-3}$  (Gericinó) e  $37,7 \pm 17,7 \mu\text{g m}^{-3}$  (Botafogo). A partir dos dados de anos anteriores (2011, 2012, 2013, 2014 e 2015) e de 2017, posterior ao das Olimpíadas como referência, em todos eles os meses de julho a setembro apresentaram concentrações médias de  $MP_{10}$  maiores, entretanto, em 2016 as concentrações médias diminuíram.

Em Gericinó, o parque Olímpico de Deodoro estava sendo construído entre final de 2013 até final de 2015, o que pode explicar esse aumento de material particulado nos anos anteriores, a partir da emissão ou ressuspensão de poeira. Em Botafogo, a partir do ano de 2012 foi observado um decréscimo na concentração de  $MP_{10}$ , mas desde a década passada pode-se observar essa diminuição na cidade do Rio de Janeiro devido às melhorias nos combustíveis.

Concentrações médias anuais de  $MP_{2,5}$  semelhantes foram encontradas, em 2016, nas estações de Copacabana ( $10,78 \pm 8,27 \mu\text{g m}^{-3}$ ) e Lagoa ( $10,16 \pm 5,43 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Durante os meses de julho a setembro também apresentaram concentrações médias semelhantes e as maiores em relação aos anos anteriores e a 2017. A similaridade nas concentrações era esperada, considerando a

proximidade das estações, apenas 4,8 km, ambas próximas a orla. O  $MP_{2,5}$  é transportado através da brisa do mar, permanecendo suspenso por um maior tempo de residência na atmosfera, aportando homogeneidade ao material particulado e maior potencial de alcance a localidades próximas.

Neste trabalho foi possível verificar a ação das chuvas e dos ventos, em menor medida, no processo de remoção de material particulado da atmosfera através da deposição úmida e dispersão do material a longas distâncias fazendo com que concentrações mais baixas para o período monitorado fossem encontradas na presença de ventos com maior velocidade e maiores índices de precipitação. Os meses de julho a setembro, considerada a estação de inverno, época que apresenta um clima mais seco e com poucas precipitações, o que aumenta a quantidade de material particulado suspenso na atmosfera. No  $MP_{10}$  não houve uma diferença estatisticamente significativa entre 2016 e os anos anteriores, o que pode ser considerado que as Olimpíadas não influenciaram no aumento de MP nos meses que corresponderam aos Jogos Olímpicos.

Em relação ao  $MP_{2,5}$  não foram observadas concentrações médias maiores durante os meses de julho a setembro em todos os anos, como em Copacabana, onde os anos de 2012 e 2014 apresentaram concentrações médias mais baixas no inverno. Além disso, em 2016 no período Olímpico, houve uma diferença estatisticamente significativa em relação aos anos de 2012 (Copacabana), 2015 e 2017 (Lagoa). Nessas duas regiões ocorreram atividades Olímpicas, além de possuírem alguns dos principais pontos turísticos da cidade do Rio de Janeiro, aumentando a quantidade populacional nessas regiões, e ainda possuem principais vias urbanas para as pessoas se deslocarem para outros pontos Olímpicos. Tendo isso em vista, pode-se observar que as Olimpíadas influenciaram no aumento de  $MP_{2,5}$ .

Através do estudo da fração aquosa do material particulado foi possível determinar a predominância dos íons inorgânicos e do sal marinho na composição de  $MP_{10}$  e  $MP_{2,5}$  para todos os pontos de amostragem, durante os períodos Olímpico e não Olímpico. Também foi possível observar a prevalência dos ânions de ácidos carboxílicos na fração fina de material particulado.

Dos íons inorgânicos o  $Na^+$  foi o cátion predominante em todas as estações nas duas faixas de tamanho de material particulado, enquanto que o  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  e  $Cl^-$  foram os ânions que apresentaram as maiores concentrações. No  $MP_{10}$ , a

grande maioria das espécies químicas apresentaram concentrações semelhantes nas duas estações (Botafogo e Gericinó) e entre os dois períodos do ano analisados, não havendo diferença estatisticamente significativa entre os períodos Olímpico e não Olímpico. Ao contrário, no  $MP_{2,5}$  nem todas as espécies tiveram concentrações semelhantes, o  $NO_3^-$  apresentou concentrações bem mais altas durante o período Olímpico, sendo estatisticamente diferentes em relação ao período não Olímpico nas duas estações de  $MP_{2,5}$  (Lagoa e Copacabana). Comparando as concentrações das espécies químicas do ano de 2015 e 2016 na estação da Lagoa, as concentrações médias anuais de  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$  foram maiores no ano de 2015, mas sem diferença estatística. Foi possível observar que no ano de 2016, as Olimpíadas pode ter contribuído no aumento de  $NO_3^-$ , no  $MP_{2,5}$ , nos meses de julho a setembro, principalmente em Copacabana, além disso, foi observado que 67 % das massas de ar foram de origem mistas nesse período.

Correlações moderadas a fortes entre  $Na^+-Mg^{2+}$  e  $Na^+-Cl^-$  permitiram determinar a origem marinha dessas espécies no material particulado das duas frações. Porém, também foi observado déficit de  $Mg^{2+}$ , associado ao enriquecimento devido à ressuspensão do solo e déficit de  $Cl^-$ , devido a reações com  $HNO_3$  e  $H_2SO_4$  na atmosfera.

Íons como  $SO_4^{2-}$  e  $K^+$  foram associados, em maior grau, a origem não marinha nas duas frações de material particulado, com porcentagens de nss acima de 70 %, sugerindo fontes de emissões antropogênicas, ressuspensão de solo e vegetação. O  $Ca^{2+}$ , na fração fina do material particulado, apresentou porcentagens nss abaixo de 50 %, havendo maiores influências de fontes marítimas no  $MP_{2,5}$ , principalmente no período não olímpico, devido a maior porcentagem de massas de ar de origem marinha. A queima de combustíveis fósseis e a emissão vegetal também foram as principais fontes dos ácidos orgânicos detectados neste trabalho.

Fe foi o metal com as maiores concentrações nas duas frações de material particulado, apresentando concentrações médias semelhantes entre os dois períodos estudados na fração grossa, enquanto que na fração fina, em muitas amostras apresentaram concentrações de Fe abaixo do limite de detecção instrumental. Por outro lado, o Cu foi detectado em todas as amostras de  $MP_{10}$  e  $MP_{2,5}$ , apresentando concentrações médias semelhantes entre os períodos Olímpico e não Olímpico, exceto em Copacabana, que apresentou uma maior

concentração média de Cu no período Olímpico estatisticamente diferente da concentração média apresentada no período não Olímpico.

Do mesmo modo, dentre os elementos minoritários, o V, Mn, Ni e Pb apresentaram os maiores níveis para as estações monitoradas. O V ainda mostrou boas correlações com elementos de origem antropogênica como, Ni e Pb presentes na gasolina, refletindo o aporte das emissões veiculares nas concentrações do material particulado. O Sb, também considerado elemento traçador de tráfego veicular, ainda obteve boas correlações com o Mn, nas duas frações (MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub>).

Pode ser vista a importância deste estudo, a partir das observações da qualidade do ar na cidade do Rio de Janeiro no período de um evento histórico, principalmente, em como tal evento pôde ter influenciado na diminuição ou no aumento de material particulado e na concentração das espécies químicas. As regiões selecionadas para o estudo podem ser alvos contínuos de pleno monitoramento a quantidade de fluxo veicular, densidade populacional (principalmente de idosos) e os ecossistemas vizinhos. Com um número maior de dados pode-se utilizar ferramentas estatísticas mais robustas para compreender melhor a influência dos Jogos Olímpicos na concentração do material particulado e na composição química. A fim de complementar os dados obtidos, estudos toxicológicos podem ser realizados, avaliando os danos imediatos que podem ter causado a saúde durante o período de estudo.



## Referências bibliográficas

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: Perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, p. 859-870, 2005.

ANLAUF, K.; LI, S.; LEITCH, R.; BROOK, J.; HAYDEN, K.; TOOMSAUNTRY, D.; WIEBE, A. Ionic composition and size characteristics of particles in the Lower Fraser Valley: Pacific 2001 field study. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 2662-2675, 2006.

AMARAL, B. S.; NOVAES, F. J. M.; RAMOS, M. C. K. V.; NETO, F. R. A.; GIODA, A. Comparative profile of pollutants generated by a stationary engine fueled with diesel, biodiesel and ethanol. **Journal of Aerosol Science**, v. 100, p. 155-163, 2016.

AMARAL, B. S.; VENTURA, L. M. B.; AMARAL, A. S.; NETO, F. R. A.; GIODA, A. Concentration profiles of regulated and unregulated pollutants emitted from the combustion of Soybean Biodiesel and Diesel/Biodiesel blend originating of a Diesel Cycle Engine. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, p. 659-668, 2017.

ANP. **1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários – Relatório Final**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2011.

ARBEX, M. A.; SANTOS, U. P.; MARTINS, L. C.; SALDIVA, P. H. N.; PEREIRA, L. A. A.; BRAGA, A. L. F. A poluição do ar e o sistema respiratório. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, v. 38, p. 643-655, 2012.

ATKINSON, R. W.; FULLER, G. W.; ANDERSON, H. R.; HARRISON, R. M.; ARMSTRONG, B. Urban ambient particle metrics and health: A Time-series analysis. **Epidemiology**, v. 21, p. 501-511, 2010.

BELIS, C. A.; KARAGULIAN, F.; LARSEN, B. R.; HOPKE, P. K. Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. **Atmospheric Environment**, v. 69, p. 94-108, 2013.

BRAVO, M. A.; SON, J.; FREITAS, C. U.; GOUVEIA, N.; BELL, M. L. Air pollution and mortality in São Paulo, Brazil: Effects of multiple pollutants and analysis of susceptible populations. **Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology**, v. 26, p. 150-161, 2014.

BRANDÃO, G. P.; CAMPOS, R. C.; CASTRO, E. V. R.; JESUS, H. C. Determination of manganese in diesel, gasoline and naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry using microemulsion medium for sample stabilization. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 63, p. 880-884, 2008.

CARSLAW, D. C.; ROPKINS, K. Openair – an R package for air quality data analysis. **Environmental Modelling & Software**, v. 27-28, p. 52-61, 2012.

CARLISLE, A. J.; SHARP, N. C. C. Exercise and outdoor ambient air pollution. **British Journal of Sports Medicine**, v. 35, p. 214-222, 2001.

CHEN, Y.; SCHLEICHER, N.; CEN, K.; LIU, X.; YU, Y.; ZIBAT, V.; DIETZE, V.; FRICKER, M.; KAMINSKI, U.; CHEN, Y.; CHAI, F.; NORRA, S. Evaluation of impact factors on PM<sub>2.5</sub> based on long-term chemical components analyses in the megacity Beijing, China. **Chemosphere**, v. 155, p. 234-242, 2016.

CHIU, H.-F.; WENG, Y.-H.; CHIU, Y.-W.; YANG, C.-Y. Short-Term effects of ozone air pollution on hospital admissions for myocardial infarction: A time-stratified case-crossover study in Taipei. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, v. 80, p. 251-257, 2017.

CHOW, J. C.; WATSON, J. G.; KUHNS, H.; ETYEMEZIAN, V.; LOWENTHAL, D. H.; CROW, D.; KOHL, S. D.; ENGELBRECHT, J. P.; GREEN, M. C. Source profiles for industrial, mobile and area sources in the big bend regional aerosol visibility and observational study. **Chemosphere**, v. 54, p. 185-208, 2004.

CONAMA. **Revisão da Resolução CONAMA N. 03/90**, 2017. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/processo.cfm?processo=02000.002704/2010-22>>. Acesso em: 10 de Junho 2017.

CONAMA. **Resolução - CONAMA N. 005 de 15 de Junho de 1989**, 1989. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=81>>. Acesso em: 10 Junho 2017.

CONAMA. **Resolução - CONAMA N.003 de 28 de Junho de 1990**, 1990. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=100>>. Acesso em: 10 Junho 2017.

EPA. **Health Topics**, 2017. Disponível em: <<https://www.epa.gov/environmental-topics/health-topics>>. Acesso em: 12 Junho 2017.

EPA. **Clean Air Act**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table>>. Acesso em: 9 Junho 2017.

da SILVA, L. I. D; SARKIS, J. E. S.; ZOTIN, F. M. Z.; CARNEIRO, M. C.; NETO, A. A.; SILVA, A. S. A. G. ; CARDOSO, M. J. B.; MONTEIRO, M. I. C. Traffic and catalytic converter - Related atmospheric contamination in the

metropolitan region of the city of Rio de Janeiro, Brazil. **Chemosphere**, v. 71, p. 677-684, 2008.

da SILVA, L. I. D.; YOKOYAMA, L.; MAIA, L. B.; MONTEIRO, M. I. C.; PONTES, F. V. M.; CARNEIRO, M. C.; NETO, A. A. Evaluation of bioaccessible heavy metal fractions in PM<sub>10</sub> from the metropolitan region of Rio de Janeiro city, Brazil, using a simulated lung fluid. **Microchemical Journal**, v. 118, p. 266-271, 2015.

de PAULA, P. H.; MATEUS, V. L.; ARARIPE, D. R.; DUYCK, C. B.; SAINTPIERRE, T. D.; GIODA, A. Biomonitoring of metals for air pollution assessment using a hemiepiphyte herb (*Struthanthus flexicaulis*). **Chemosphere**, v. 138, p. 429-437, 2015.

FAJERSZTAJN, L.; SALDIVA, P.; PEREIRA, L. A. A.; LEITE, V. F.; BUEHLER, A. M. Short-term effects of fine particulate matter pollution on daily health events in Latin America: A systematic review and meta-analysis. **International Journal of Public Health**, v. 62, p. 729-738, 2017.

FINLAYSON-PITTS, B.; PITTS JR., J. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications**. 1st edition. Academic Press, 1999.

FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H. **Fundamentals of Air Pollution Engineering**. 1st edition. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1988.

FREITAS, A. M.; MARTINS, L. D.; SOLCI, M. C. Size-segregated particulate matter and carboxylic acids over urban and rural sites in Londrina City, Brazil. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 921-930, 2012.

FREITAS, A. M.; SOLCI, M. C. Caracterização do MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub> e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina. **Química Nova**, v. 32, p. 1750-1754, 2009.

FUZZI, S.; BALTENSPERGER, U.; CARSLAW, K.; DECESARI, S.; DENIER VAN DER GON, H.; FACCHINI, M. C.; FOWLER, D.; KOREN, I.; LANGFORD, B.; LOHMANN, U.; NEMITZ, E.; PANDIS, S.; RIIPINEN, I.; RUDICH, Y.; SCHAAP, M.; SLOWIK, J. G.; SPRACKLEN, D. V.; VIGNATI, E.; WILD, M.; WILLIAMS, M.; GILARDONI, S. Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs. **Atmospheric Chemistry and Physics**, p. 8217-8299, 2015.

GERAVANDI, S.; GOUDARZI, G.; SOLTANI, F.; SALMANZADEH, S.; GHOMEISHI, A.; ZALAGHI, E.; ASLANI, Z.; MOHAMMADI, M. The cardiovascular and respiratory deaths attributed to sulfur dioxide in Kermanshah. **Journal of Kermanshah University of Medical Sciences**, v. 19, p. 319-326, 2015.

GINOUX, P.; Prospero, J. M.; Gill, T. E.; Hsu, N. C.; Zhao, M. Global-scale attribution of anthropogenic and natural dust source and their emission rates based

on MODIS Deep Blue aerosol products. **Reviews of Geophysics**, v. 50, p. 36, 2012.

GIODA, A.; AMARAL, B. S.; MONTEIRO, I. L. G.; SAINT'PIERRE, T. D. Chemical composition, sources, solubility, and transport of aerosol trace elements in a tropical region. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, p. 2134-2142, 2011.

GIODA, A.; RODRÍGUEZ-COTTO, R. I.; AMARAL, B. S.; ENCARNACIÓN-MEDINA, J.; ORTIZ-MARTINEZ, M. G.; JIMÉNEZ-VÉLEZ, B. D. Biodiesel from soybean promotes cell proliferation in vitro. **Toxicology in Vitro**, v. 34, p. 283-288, 2016.

GIODA, A.; VENTURA, L. M. B.; RAMOS, M. B.; MARIANA, S. P. R. Half century monitoring air pollution in a megacity: A case study of Rio de Janeiro. **Water, Air, Soil and Pollution**, v. 227, p. 86-103, 2016.

GIODA, A.; OLIVEIRA, R. C. G.; CUNHA, C. L.; CORRÊA, S. M. Understanding ozone formation at two islands of Rio de Janeiro, Brazil. **Atmospheric Pollution Research**, 2017.

GODOY, M. L. D. P.; GODOY, J. M.; ROLDÃO, L. A.; SOLURI, D. S.; DONAGEMMA, R. A. Coarse and fine aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 2366-2374, 2009.

GODOY, M. L. D. P.; ALMEIDA, A. C.; TONIETTO, G. B.; GODOY, J. M. Fine and coarse aerosol at Rio de Janeiro prior to the Olympic Games: Chemical composition and source apportionment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, p. 499-508, 2018.

GOMES, M. J. M. Ambiente e Pulmão. **Jornal de Pneumologia**, v. 28, p. 261-269, 2002.

GREENBERG, N.; CAREL, R. S.; DERAZNE, E.; TIKTINSKY, A.; TZUR, D.; PORTNOV, B. A. Modeling long-term effects attributed to nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) and sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) exposure on asthma morbidity in a nationwide cohort in Israel. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, v. 80, p. 326-337, 2017.

GRYPARIS, A.; DIMAKOPOULOU, K.; PEDELI, X.; KATSOUYANNI, K. Spatio-temporal semiparametric models for NO<sub>2</sub> and PM<sub>10</sub> concentration levels in Athens, Greece. **Science of the Total Environment**, v. 479, p. 21-30, 2014.

GUAITA, R.; PICHIULE, M.; MATÉ, T.; LINARES, C.; DÍAZ, J. Short-term impact of particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) on respiratory mortality in Madrid. **International Journal of Environmental Health Research**, v. 21, p. 260-274, 2011.

HADDAD, P. R.; NESTERENKO, P. N.; BUCHBERGER, W. Recent developments and emerging directions in ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1184, p. 456-473, 2008.

HE, G.; FAN, M.; ZHOU, M. The effect of air pollution on mortality in China: Evidence from the 2008 Beijing Olympic Games. **Journal of Environmental Economics and Management**, v. 79, p. 18-39, 2016.

INEA. **Relatório da Qualidade do Ar do Estado do Rio de Janeiro - Ano Base 2015**. Instituto Nacional de Estudos Ambientais. 2016.

JACOBSON, M. Z. **Atmospheric Pollution: History, Science, and Regulation**. New York: Cambridge University, 2002.

KAMAREHIE, B.; GHADERPOORI, M.; JAFARI, A.; KARAMI, M.; MOHAMMADI, A.; AZARSHAB, K.; GHADERPOURY, A.; ALINEJAD, A.; NOORIZADEH, N. Quantification of health effects related to SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> pollutants using Air quality model. **Journal of Advances in Environmental Health Research**, v. 5, p. 44-50, 2017.

KERMINEN, V.-M.; TEINILA, K.; HILLAMO, R.; PAKKANEN, T. Substitution of chloride in sea-salt particles by inorganic and organic anions. **Journal of Aerosol Science**, v. 8, p. 929-942, 1998.

KHAROL, S. K.; MARTIN, R. V.; PHILIP, S.; VOGEL, S.; HENZE, D. K.; CHEN, D.; WANG, Y.; ZHANG, Q.; HEALD, C. L. persistent sensitivity of asian aerosol to emissions of nitrogen oxides. **Geophysical Research Letters**, v. 40, p. 1021-1026, 2013.

KIM, K.-H.; KABIR, E.; KABIR, S. A review on the human health impact of airborne particulate matter. **Environment International**, v. 74, p. 136-143, 2015.

KLEIN, A. C. **Cromatografia iônica como método analítico alternativo para a análise quantitativa de analitos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2010.

LENZI, E.; FAVERO, L. O. B. **Introdução à Química da Atmosfera: Ciência, Vida e Sobrevivência**. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

LISBOA, H. M.; KAWANO, M. **Controle da poluição atmosférica. Capítulo IV: Monitoramento de poluentes atmosféricos**, 2007. Disponível em: <<http://www.lcqar.ufsc.br/adm/aula/Cap%204%20Monitoramento%20da%20QUALIDADE%20DO%20AR.pdf>>. Acesso em: 9 Junho 2017.

LOUIE, P. K. K.; CHOW, J. C.; CHEN, L.-W. ANTONY; W., JOHN G.; LEUNG, G.; SIN, D. W. M. PM<sub>2.5</sub> chemical composition in hong kong: urban and regional variations. **Science of The Total Environment**, v. 338, p. 267-281, 2005.

LOYOLA, J.; ARBILLA, G.; QUITERIO, S. L.; ESCALEIRA, V.; MINHO, A. S. Trace metals in the urban aerosols of Rio de Janeiro city. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 628-638, 2012.

LONDAHL, J.; PAGELS, J.; SWIETLICKI, E.; ZHOU, J.; KETZEL, M.; MASSLING, A.; BOHGARD, M. A set-up for field studies of respiratory tract deposition of fine and ultrafine particles in humans. **Journal of Aerosol Science**, v. 37, p. 1152-1163, 2006.

MAGE, D.; OZOLINS, G.; PETERSON, P.; WEBSTER, A.; ORTHOFER, R.; VANDEWEERD, V.; GWYNNE, M. Urban air pollution in megacities of the world. **Atmospheric Environment**, v. 30, p. 681-686, 1996.

MARIANI, R. L.; MELLO, W. PM<sub>2.5-10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and associated water-soluble inorganic species at a coastal urban site in the metropolitan region of Rio de Janeiro. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 2887-2892, 2007.

MARQUES, L. F. C. S.; ARBILLA, G.; QUITERIO, S. L.; MACHADO, M. C. S. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in a suburban region of Rio de Janeiro, Brazil, with Industrial and Traffic Emissions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, p. 518-529, 2009.

MASSONE, C. G.; WAGENER, A. L. R.; ABREU, H. M.; GIODA, A. Hydrocarbon concentration and source appraisal in atmospheric particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) of an urban tropical area. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 14767-14780, 2015.

MATEUS, V. L.; MONTEIRO, I. L. G.; ROCHA, R. C. C.; SAINT'PIERRE, T. D.; GIODA, A. 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**, v. 86, p. 131-136, 2013.

MATEUS, V. L.; GIODA, A. A candidate framework for PM<sub>2.5</sub> source identification in highly industrialized urban-coastal areas. **Atmospheric Environment**, v. 164, p. 147-164, 2017.

MIGUEL, A. H. Poluição Atmosférica Urbana no Brasil: Uma Visão Geral. **Química Nova**, v. 15, p. 118-125, 1992.

MOLTER, A.; AGIUS, R. M.; VOCHT, F.; LINDLEY, S.; GERRARD, W.; LOWE, L.; BELGRAVE, D.; CUSTOVIC, A.; SIMPSON, A. Long-Term Exposure to PM<sub>10</sub> and NO<sub>2</sub> in Association with Lung Volume and Airway Resistance in the MAAS Birth Cohort. **Environmental Health Perspectives**, v. 121, p. 1232-1238, 2013.

MONTASER, A. **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**. Washington, D. C., 1998.

NAIR, P. R.; PARAMESWARAN, K.; ABRAHAM, A.; JACOB, S. Wind-dependence of sea-salt and non-sea-salt aerosols over the oceanic environment. **Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics**, v. 67, p. 884-898, 2005.

OKUDA, T.; MATSUURA, S.; YAMAGUCHI, D.; UMEMURA, T.; HANADA, E.; ORIHARA, HI.; TANAKA, S.; HE, K.; MA, Y.; CHENG, Y.; LIANG, L. The impact of the pollution control measures for the 2008 Beijing Olympic Games on the chemical composition of aerosols. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 2789-2794, 2011.

OLIVEIRA, R. L.; LOYOLA, J.; MINHO, A. S.; QUITERIO, S. L.; AZEVEDO, D. A. PM<sub>2.5</sub> - bound polycycle aromatic hydrocarbons in an area of Rio de Janeiro, Brazil impacted by emissions of light-duty vehicles fueled by ethanol-blended gasoline. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 93, p. 781-786, 2014.

PAKKANEN, T. A.; KERMINEN, V.-M.; HILLAMO, R. E.; MÄKINEN, M.; MÄKELÄ, T.; VIRKKULA, A. Distribution of nitrate over sea-salt and soil derived particles - Implications from a field study. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 24, p. 189-205, 1996.

PALACIO, I. C.; BARROS, S. B. M.; ROUBICEK, D. A. Water-soluble and organic extracts of airborne particulate matter induce micronuclei in human lung epithelial A549 cells. **Mutation Research Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 812, p. 1-11, 2016.

PAULINO, S. A.; QUITERIO, S. L.; ESCALERIA, V.; ARBILLA, G. Evolution of particulate matter and associated metal levels in the urban area of Rio de Janeiro, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 84, p. 315-318, 2010.

PEI, Y.; JIANG, R.; ZOU, Y.; WANG, Y.; ZHANG, S.; WANG, G.; ZHAO, J.; SONG, W. Effects of fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) in systemic oxidative stress and cardiac function in ApoE<sup>-/-</sup> mice. **Environmental Research and Public Health**, v. 13, p. 484-499, 2016.

POPE, C. A.; THUN, M. J.; NAMBOODIRI, M. M.; DOCKERY, D. W.; EVANS, J. S.; SPEIZER, F. E.; HEATH, C. W. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults. **American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine**, v. 151, p. 669-674, 1995.

QUITERIO, S. L.; SILVA, C. R. S.; ARBILLA, G.; ESCALEIRA, V. Metals in airborne particulate matter in the industrial district of Santa Cruz, Rio de Janeiro, in an annual period. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 321-331, 2004.

QUITERIO, S. L.; ARBILLA, G.; BAUERFELDT, G. F.; MOREIRA, J. C. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in airborne particles (PM<sub>10</sub>) collected in Rio de Janeiro. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 179, p. 79-92, 2007.

RAABE, O. G. **Respiratory exposure to air pollutants**. New York: Marcel Dekker, v. 128, 1999.

RIBEIRO, J. P.; KALB, A. C.; CAMPOS, P. P.; CRUZ, A. R. H.; MARTINEZ, P. E.; GIODA, A.; SOUZA, M. M.; GIODA, C. R. Toxicological effects of particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) on rats: Bioaccumulation, antioxidant alterations, lipid damage, and ABC transporter activity. **Chemosphere**, v. 163, p. 569-577, 2016.

ROCHA, G.; VASCONCELLOS, P. C.; ÁVILA, S. G.; SOUZA, D. Z.; REIS, E. A. O.; OLIVEIRA, P. V.; SANCHEZ-CCOYLLO, O. Seasonal distribution of airborne trace elements and water-soluble ions in São Paulo megacity, Brazil. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 1915-1924, 2012.

RODRÍGUEZ-COTTO, R. I.; ROSA I.; ORTIZ-MARTÍNEZ, M. G.; RIVERA-RAMÍREZ, E.; MATEUS, V. L.; AMARAL, B. S.; JIMÉNEZ-VÉLEZ, B. D.; GIODA, A. Particle pollution in Rio de Janeiro, Brazil: Increase and decrease of pro-inflammatory cytokines IL-6 and IL-8 in human lung cells. **Environmental Pollution**, v. 194, p. 112-120, 2014.

RUNDELL, K. W. Effect of air pollution on athlete health and performance. **British Journal of Sports Medicine**, v. 46, p. 407-412, 2012.

SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R.; ANDRADE, M. D. F. The influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil. **Environmental Pollution**, v. 116, p. 257-263, 2002.

SANTANA, E.; CUNHA, K. B.; FERREIRA, A. L.; ZAMBONI, A. Padrões de Qualidade do Ar: Experiência comparada Brasil, EUA e União Europeia. **Instituto de Energia e Meio Ambiente**. São Paulo, p. 81. 2012.

SARZANINI, C.; BRUZZONITI, M. C. New materials: analytical and environmental applications in ion chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 540, p. 45-53, 2005.

SCHLEICHER, N.; NORRA, S.; CHEN, Y.; CHAI, F.; WANG, S. Efficiency of mitigation measures to reduce particulate air pollution - A case study during the Olympic Summer Games 2008 in Beijing, China. **Science of the Total Environment**, v. 427, p. 146-158, 2012.

SEINFELD, J. H. **Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution**. New York: John Wiley & Sons, 1986.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change**. 2. ed. Hoboken: John Wiley and Sons, 2006.

SIQUEIRA, C. Y. S.; LEMOS, M. V. P.; ARAUJO, B. C. C.; OLIVEIRA, R. R. P. E.; GIL, R. A. S. S.; NETO, F. R. A. Atmospheric distribution of organic compounds from urban areas near Olympic Games sites in Rio de Janeiro, Brazil. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 638-644, 2017.



SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOOLER, F. J.; COUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Editora Thomson, 2005.

SMITH, G. S.; EEDEN, S. K. VAN DEN; G., CYNTHIA; S., J.; BAXTER, R.; HERRING, A. H.; RICHARDSON, D. B.; VAN RIE, A.; EMCH, M.; GAMMON, M. D. Air pollution and pulmonary tuberculosis: A nested case-control study among members of a northern california health plan. **Environmental Health Perspectives**, v. 124, p. 761-768, 2016.

SOLURI, D. S.; GODOY, M. L. D. P.; GODOY, J. M.; ROLDÃO, L. A. Multi-Site PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>2.5-10</sub> aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, p. 838-845, 2007.

SONG, S.; WU, Y.; JIANG, J.; YANG, L.; CHENG, Y.; HAO, J. Chemical characteristics of size-resolved PM<sub>2.5</sub> at a roadside environment in Beijing, China. **Environmental Pollution**, v. 161, p. 215-221, 2012.

SRIMURUGANANDAM, B.; NAGENDRA, S. M. S. Source characterization of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> mass using a chemical mass balance model at urban roadside. **Science of the Total Environment**, v. 433, p. 8-19, 2012.

SOUSA, T. E.; LOPES, A. W.; ANDRADE, B. J. Fontes, Formação, Reatividade e Determinação de Quinonas na Atmosfera. **Química Nova**, v. 39, p. 486-495, 2016.

SOUZA, D. Z.; VASCONCELLOS, P. C.; LEE, H.; AURELA, M.; SAARNIO, K.; TEINILA, K.; HILLAMO, R. Composition of PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> collected at urban sites in Brazil. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 14, p. 168-176, 2014.

SOUZA, P. A.; MELLO, W. Z.; MARIANI, R. L.; SELLA, S. M. Caracterização do material particulado fino e grosso e composição da fração inorgânica solúvel em água em São José dos Campos (SP). **Química Nova**, v. 33, p. 1247-1253, 2010.

SUN, L.; WU, Q.; LIAO, K.; YU, P.; CUI, Q.; RUI, Q.; WANG, D. Contribution of heavy metals to toxicity of coal combustion related fine particles matter (PM<sub>2.5</sub>) in *Caenorhabditis elegans* with wild-type or susceptible genetic background. **Chemosphere**, v. 144, p. 2392-2400, 2016.

SUTTON, K. L.; CARUSO, J. A. Liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 856, p. 243-258, 1999.

TEGEN, I.; HOLLRIG, P.; CHIN, M.; FUNG, I.; JACOB, D.; PENNER, J. Contribution of different aerosol species to the global aerosol extinction optical thickness: Estimates from model results. **Journal of Geophysical Research**, v. 102, p. 23895-23915, 1997.

THORPE, A.; HARRISON, R. M. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. **Science of The Total Environment**, v. 400, p. 270-282, 2008.

TOLEDO, V. E.; JÚNIOR, P. B. A.; QUITERIO, S. L.; ARBILLA, G.; MOREIRA, A.; ESCALEIRA, V.; MOREIRA, J. C. Evaluation of levels, sources and distribution of toxic elements in PM<sub>10</sub> in a suburban industrial region, Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 139, p. 49-59, 2008.

TRINDADE, H. A.; PFEIFFER, W. C.; LONDRES, H.; COSTA-RIBEIRO, C. L. Atmospheric concentration of metals and total suspended particulates in Rio de Janeiro. **Environmental Science & Technology**, v. 15, p. 84-89, 1981.

TSAI, Y. I.; SOPAJAREE, K.; CHOTRUKSA, A.; WU, H.-C.; KUO, S.-C. Source indicators of biomass burning associated with inorganic salts and carboxylates in dry season ambient aerosol in Chiang Mai Basin, Thailand. **Atmospheric Environment**, v. 78, p. 93-104, 2013.

TURNER, M. C.; JERRETT, M.; POPE III, C. A.; KREWSKI, D.; GAPSTUR, S. M.; DIVER, W. R.; BECKERMAN, B. S.; MARSHALL, J. D.; SU, J.; CROUSE, D. L.; BURNETT, R. T. Long-term ozone exposure and mortality in a large prospective study. **American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine**, v. 193, p. 1134-1142, 2016.

VASCONCELLOS, P. C.; SOUZA, D. Z.; ÁVILA, S. G.; ARAÚJO, M. P.; NAOTO, E.; NASCIMENTO, K. H.; CAVALCANTE, F. S.; SANTOS, M.; SMICHOWSKI, P.; BEHRENTZ, E. Comparative study of the atmospheric chemical composition of three south american cities. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 5770-5777, 2011.

VASSILAKOS, C.; SARAGA, D.; MAGGOS, T.; MICHOPoulos, J.; PATERAKI, S.; HELMIS, C. G. Temporal Variations of PM<sub>2.5</sub> in the Ambient Air of a Suburban Site in Athens, Greece. **Science of the Total Environment**, v. 349, p. 223-231, 2005.

VAREJÃO-SILVA, M. A. **Meteorologia e Climatologia**. Recife: [s.n.], v. Versão Digital 2, 2006.

VENTURA, L. M. B.; AMARAL, B. S.; WANDERLEY, K. B.; GODOY, J. M.; GIODA, A. Validation method to determine metals in atmospheric particulate matter by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 1571-1582, 2014.

VENTURA, L. M. B.; MATEUS, V. L.; ALMEIDA, A. C. S. L.; WANDERLEY, K. B.; TAIRA, F. T.; SAINT'PIERRE, T. D.; GIODA, A. Chemical composition of fine particles (PM<sub>2.5</sub>): water-soluble organic fraction and trace metals. **Air Quality, Atmosphere & Health**, v. 10, p. 1-8, 2017.

VENTURA, L. M. B.; PINTO, F. O.; SOARES, L. M.; LUNA, A. S.; GIODA, A. Evaluation of Air Quality in a Megacity using Statistics Tools. **Meteorology and Atmospheric Physics**, 2017.

VERONESI, A.; PECORARO, V.; ZAULI, S.; OTTONE, M.; LEONARDI, G.; LAURIOLA, P.; TRENTI, T. Use of carboxyhemoglobin as a biomarker of environmental CO exposure: critical evaluation of the literature. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 25798-25809, 2017.

VISSER, S.; SLOWIK, J. G.; FURGER, M.; ZOTTER, P.; BUKOWIECKI, N.; DRESSLER, R.; FLECHSIG, U.; APPEL, K.; GREEN, D. C.; TREMPER, A. H.; YOUNG, D. E.; WILLIAMS, P. I.; ALLAN, J. D.; HERNDON, S. C.; WILLIAMS, L. R.; MOHR, C.; XU, L.; NG, N. L.; DETOURNAY, A.; BARLOW, J. F.; HALIOS, C. H.; FLEMING, Z. L.; BALTENSBERGER, U.; PRÉVÔT, A. S. H. Kerb and urban increment of highly time-resolved trace elements in PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1.0</sub> winter aerosol in London during ClearfLo 2012. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, p. 2367-2386, 2015.

WANG, S.; ZHAO, M.; XING, J.; WU, Y.; ZHOU, Y.; LEI, Y.; HE, K.; FU, L.; HAO, J. Quantifying the air pollutants emission reduction during the 2008 Olympic Games in Beijing. **Environmental Science & Technology**, v. 44, p. 2490-2496, 2010.

WHO. **Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide**, Genebra, 2005. Disponível em: <[http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/69477/1/WHO\\_SDE\\_PHE\\_OEH\\_06.02\\_eng.pdf](http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/69477/1/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf)>. Acesso em: 9 Junho 2017.

WHO. **Environmental Health Criteria for Elemental Speciation in Human Health Risk Assessment**. 2006. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc234.pdf>>. Acesso em: 10 Junho 2017.

WHO. **Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease**. 2016. Disponível em: <<http://who.int/phe/publications/air-pollution-global-assessment/en/>> Acesso em: 9 Junho 2017.

XU, J.-S.; XU, M.-X.; SNAPE, C.; HE, J.; BEHERA, S. N.; XU, H.-H.; JI, D.-S.; WANG, C.-J.; YU, H.; XIAO, H.; JIANG, Y.-J.; QI, B.; DU, R.-G. Temporal and Spatial variation in Major Ion Chemistry and Source Identification of Secondary Inorganic Aerosols in Northern Zhejiang Province, China. **Chemosphere**, v. 179, p. 316-330, 2017.

YANG, L.; LIU, G.; LIN, Z.; WANG, Y.; HE, H.; LIU, T.; KAMP, D. W. Pro-inflammatory response and oxidative stress induced by specific components in ambient particulate matter in human bronchial epithelial cells. **Environmental Toxicology**, v. 31, p. 923-936, 2014.

YAO, X.; FANG, M.; CHAN, C. K. The Size Dependence of Chloride Depletion in Fine and Coarse Sea-Salt Particles. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 743-751, 2003.

YORIFUJI, T.; KASHIMA, S.; HIGA DIEZ, M.; KADO, Y.; SANADA, S.; DOI, H. Prenatal exposure to traffic-related air pollution and child behavioral development milestone delays in japan. **Epidemiology**, v. 27, p. 57-65, 2016.

ZHAO, Y.; GAO, Y. Acidic species and chloride depletion in coarse aerosol particles in the US East Coast. **Science of the Total Environment** , v. 407, p. 541-547, 2008.

ZHU, T.; MELAMED, M.; PARRISH, D.; GAUSS, M.; KLENNER, L. G.; LAWRENCE, M.; KONARE, A.; LIOUSSE, C. **WMO/IGAC Impacts of Megacities on Air Pollution and Climate**. World Meteorological Organization. Geneva, 2012.

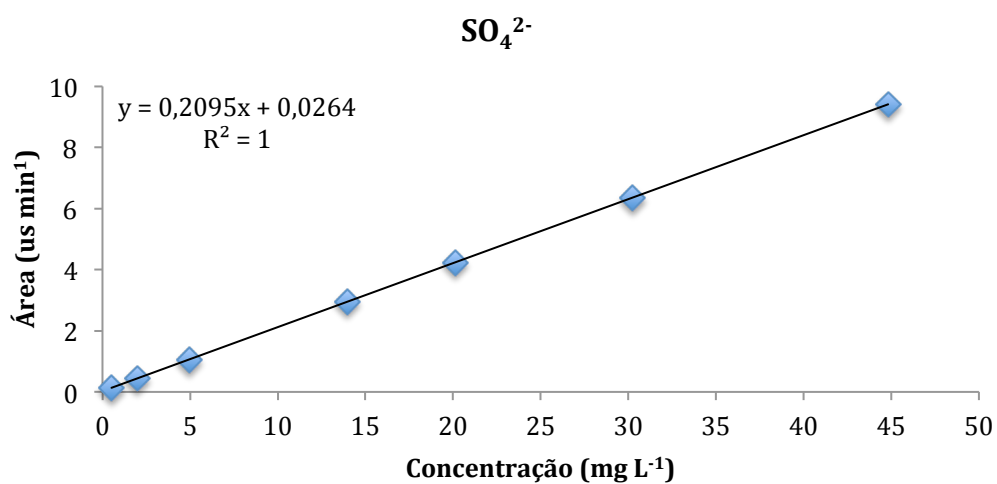
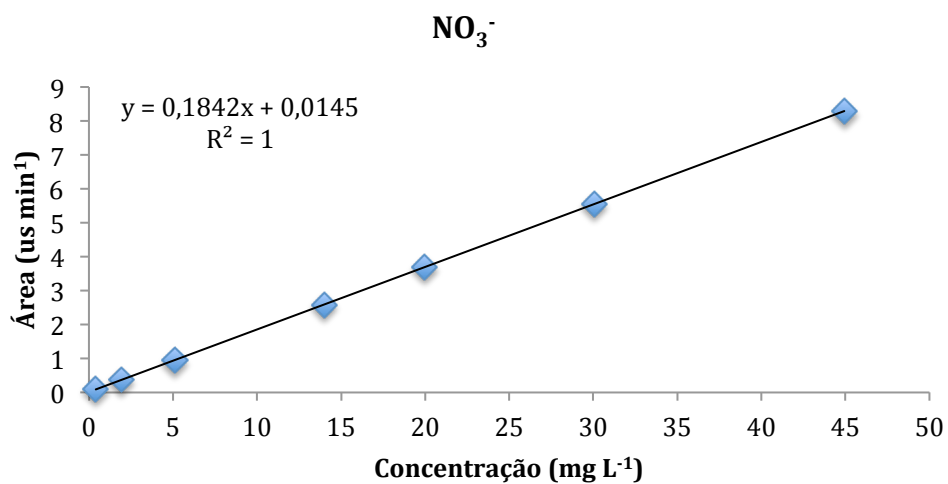
ZHU, Y.; ZHANG, C.; DANPING, L.; HA, S.; KIM, S. S.; POLLACK, A.; MENDOLA, P. Ambient Air Pollution and Risk of Gestationa Hypertension. **American Journal of Epidemiology**, v. 186, p. 334-343, 2017.

## 7

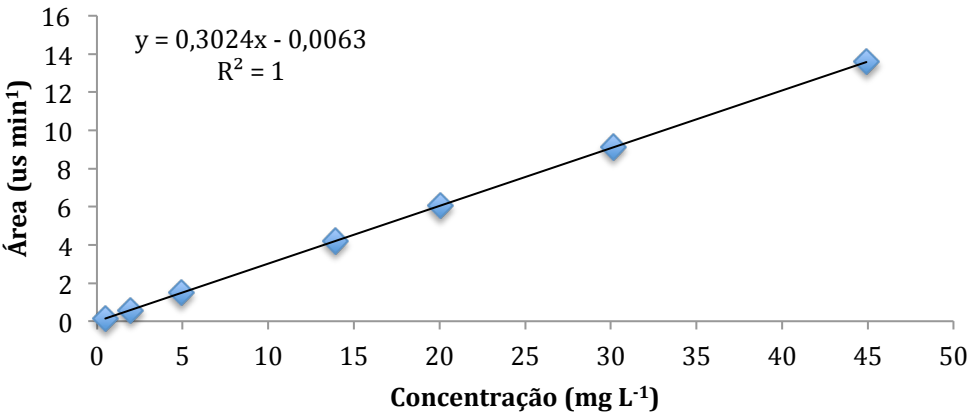
### Anexo I

#### 7.1

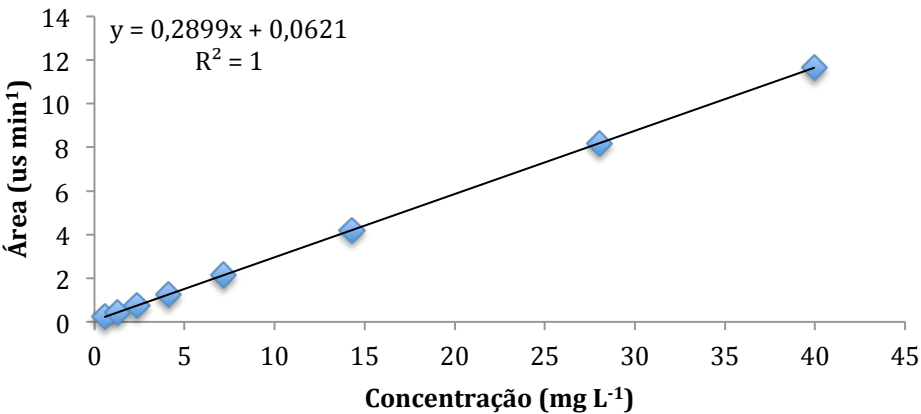
#### Curvas Analítica para Cromatografia Iônica



Cl<sup>-</sup>

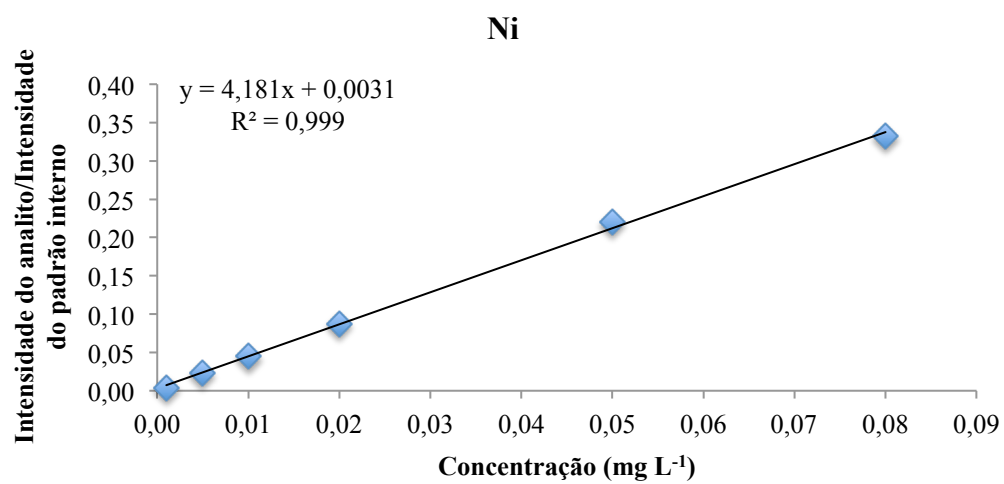
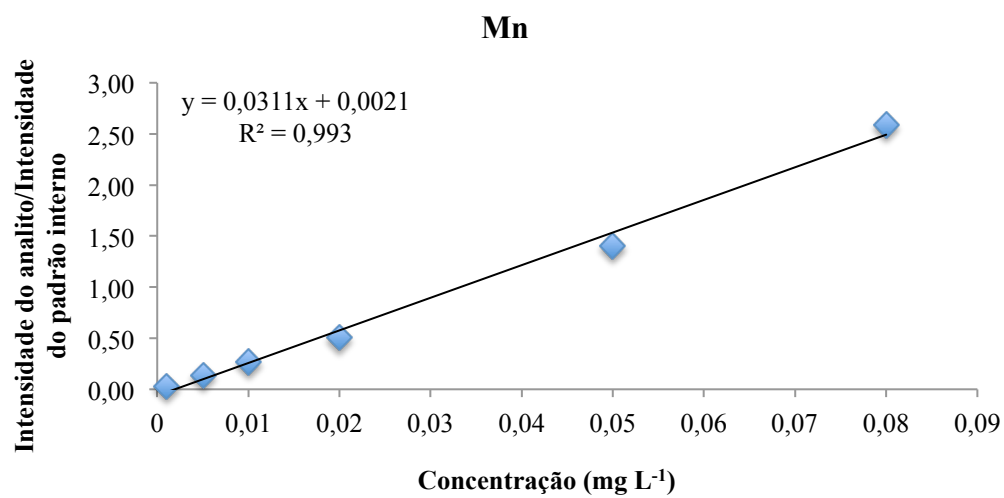


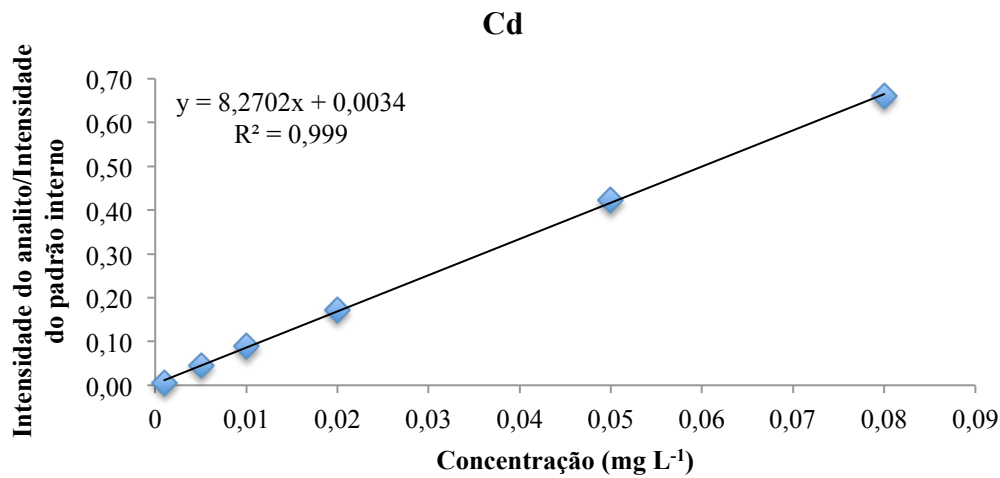
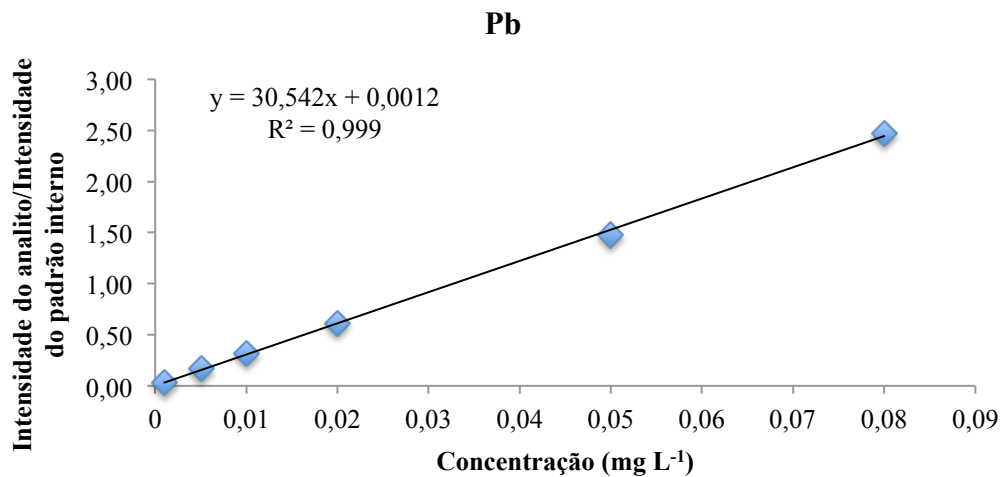
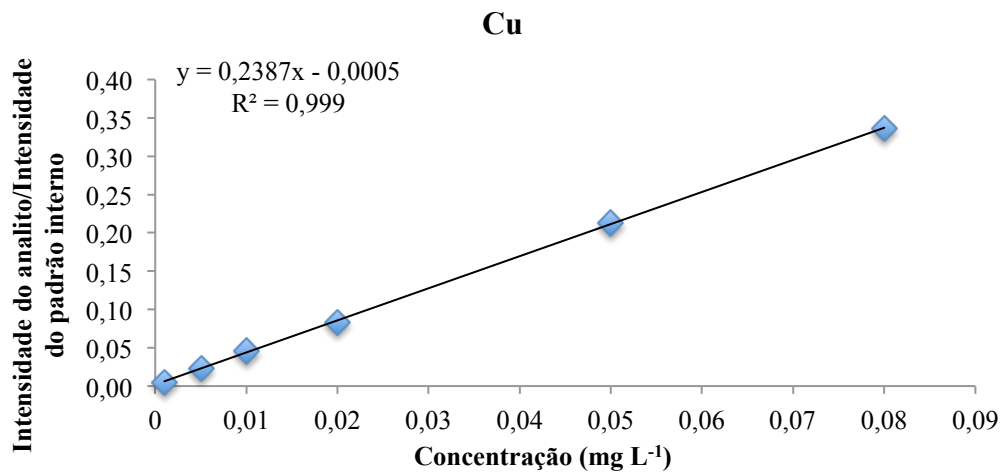
Na<sup>+</sup>



## 7.2

### Curvas Analítica para ICP-MS







## 8

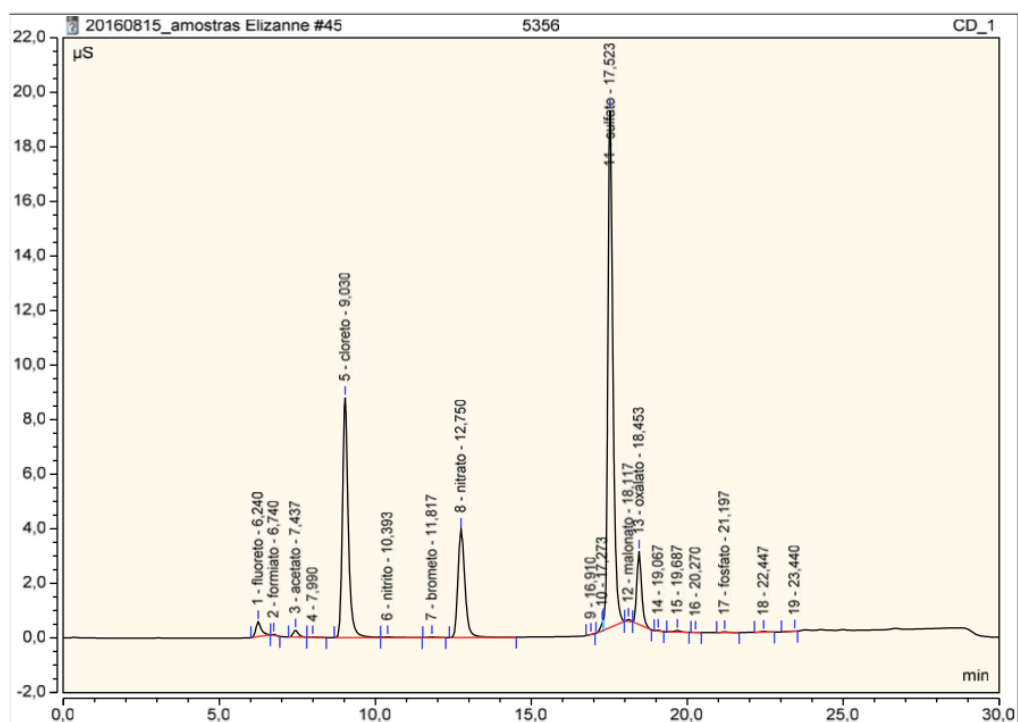
### Anexo II

#### 8.1

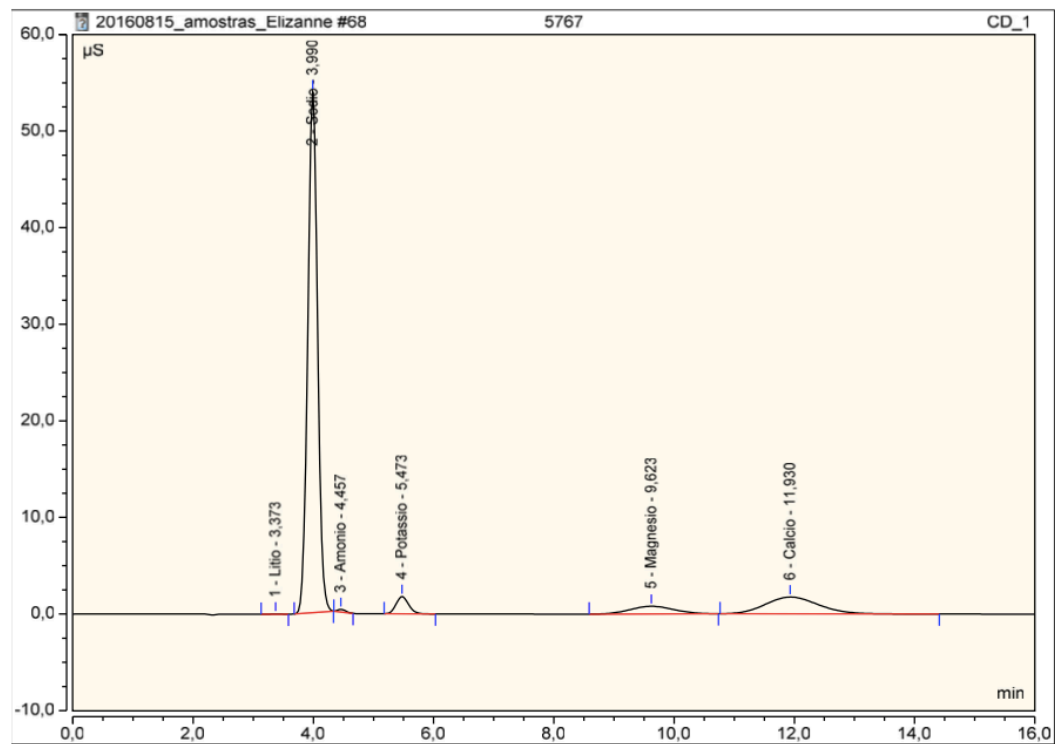
##### Cromatogramas Obtidos na Análise por CI

##### 8.1.1

###### Ânions



8.1.2  
Cátions



## **9**

### **ANEXO III**

#### **9.1**

##### **Resultados Aquosos por Estação**

**Tabela 27.** Concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras em Gericinó (MP<sub>10</sub>) referente ao ano de 2016.

Data	MP <sub>10</sub>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	CHOO <sup>-</sup>
24/01/2016	70	n.a.	2,095	n.a.	0,143	0,153	0,282	<LD	n.a.
23/02/2016	43	n.a.	2,426	n.a.	0,203	0,193	0,868	<LD	n.a.
06/03/2016	40	n.a.	2,406	0,008	0,304	0,127	0,511	<LD	n.a.
29/04/2016	29	n.a.	2,312	n.a.	0,157	0,183	0,420	<LD	n.a.
11/05/2016	42	n.a.	2,142	0,052	0,374	0,114	0,734	<LD	n.a.
10/06/2016	44	n.a.	2,690	0,069	0,305	0,212	0,645	<LD	n.a.
04/07/2016	70	n.a.	2,400	0,020	0,422	0,180	1,334	0,024	n.a.
10/07/2016	69	n.a.	2,777	0,029	1,083	0,232	1,031	0,052	n.a.
16/07/2016	74	n.a.	2,816	0,011	0,750	0,277	1,228	0,036	n.a.
22/07/2016	29	n.a.	2,576	n.a.	0,282	0,130	0,391	<LD	n.a.
28/07/2016	31	n.a.	3,186	<LD	0,209	0,339	0,414	<LD	n.a.
09/08/2016	47	n.a.	3,097	0,011	0,570	0,278	0,748	<LD	n.a.
15/08/2016	99	n.a.	3,286	0,103	2,381	0,482	1,664	0,059	n.a.
21/08/2016	25	n.a.	2,862	n.a.	0,275	0,123	0,228	<LD	n.a.
27/08/2016	53	n.a.	2,594	0,007	0,553	0,163	0,646	0,031	n.a.
02/09/2016	34	n.a.	2,893	0,012	0,371	0,182	0,446	<LD	n.a.
08/09/2016	24	n.a.	3,353	0,003	0,258	0,233	0,378	<LD	n.a.

14/09/2016	47	n.a.	3,349	n.a.	0,414	0,313	0,612	0,025	n.a.
20/09/2016	19	n.a.	2,682	n.a.	0,226	0,188	0,239	0,028	n.a.
26/09/2016	18	n.a.	2,272	<LD	0,175	0,148	0,186	<LD	n.a.
14/10/2016	27	n.a.	3,551	0,014	0,398	0,217	0,391	<LD	n.a.
20/10/2016	41	n.a.	3,024	0,163	0,523	0,211	0,837	0,035	n.a.
01/11/2016	34	n.a.	2,510	0,014	0,429	0,233	0,643	0,022	n.a.
25/11/2016	30	n.a.	2,916	<LD	0,221	0,240	0,527	n.a.	n.a.

n.a.: não analisado; <LD: abaixo do limite de detecção

**Tabela 28.** Concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras em Gericinó (MP<sub>10</sub>) referente ao ano de 2016 (Continuação).

Data	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CH <sub>2</sub> (COO) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
24/01/2016	n.a.	1,630	n.a.	0,018	3,297	2,133	<LD	0,229	<LD
23/02/2016	0,043	1,485	n.a.	0,007	3,925	2,746	<LD	0,325	<LD
06/03/2016	<LD	n.a.	n.a.	0,006	3,821	3,734	<LD	0,738	<LD
29/04/2016	n.a.	2,285	<LD	0,009	2,395	1,806	<LD	0,266	<LD
11/05/2016	<LD	<LD	n.a.	0,005	3,603	4,039	<LD	0,555	<LD
10/06/2016	<LD	2,559	<LD	0,009	3,625	2,813	<LD	0,312	<LD
04/07/2016	<LD	1,290	n.a.	0,010	4,280	3,771	<LD	0,382	<LD
10/07/2016	<LD	2,188	0,002	0,015	1,011	0,644	<LD	0,610	0,042
16/07/2016	0,088	2,898	n.a.	0,014	3,294	3,178	<LD	0,534	0,036
22/07/2016	<LD	2,149	n.a.	0,011	2,571	1,816	<LD	0,477	<LD
28/07/2016	<LD	4,796	n.a.	0,019	1,214	1,659	n.a.	0,253	<LD
09/08/2016	<LD	2,053	n.a.	0,013	4,884	2,957	<LD	0,640	<LD
15/08/2016	0,056	3,950	n.a.	0,016	4,414	4,326	<LD	0,609	0,119
21/08/2016	n.a.	2,048	n.a.	0,008	2,806	2,444	n.a.	0,303	<LD
27/08/2016	<LD	2,069	n.a.	0,012	3,314	2,435	<LD	0,467	<LD
02/09/2016	n.a.	1,264	n.a.	0,010	4,525	2,938	<LD	0,676	<LD
08/09/2016	<LD	3,019	n.a.	0,012	3,135	2,335	<LD	0,334	<LD

14/09/2016	<LD	3,843	n.a.	0,012	2,300	2,066	<LD	0,555	<LD
20/09/2016	<LD	2,460	n.a.	0,010	1,288	2,531	<LD	0,524	<LD
26/09/2016	<LD	2,434	n.a.	0,009	1,434	1,579	<LD	0,303	<LD
14/10/2016	<LD	3,294	n.a.	0,011	3,003	3,043	<LD	0,485	<LD
20/10/2016	0,046	<LD	n.a.	0,009	3,603	6,203	0,081	0,825	<LD
01/11/2016	<LD	2,450	n.a.	0,010	3,136	3,404	<LD	0,438	<LD
25/11/2016	0,035	2,295	n.a.	0,009	4,245	2,496	0,133	0,475	<LD

n.a.: não analisado; <LD: abaixo do limite de detecção

**Tabela 29.** Concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras em Botafogo (MP<sub>10</sub>) referente ao ano de 2016.

Data	MP <sub>10</sub>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	CHOO <sup>-</sup>
24/01/2016	29	n.a.	3,195	n.a.	0,157	0,216	0,298	<LD	n.a.
23/02/2016	48	n.a.	2,404	n.a.	0,151	0,223	0,673	<LD	n.a.
06/03/2016	47	n.a.	3,447	0,016	0,358	0,258	0,526	<LD	n.a.
23/04/2016	54	n.a.	3,922	0,011	0,627	0,319	0,664	<LD	n.a.
11/05/2016	38	n.a.	2,618	0,045	0,360	0,182	0,593	<LD	n.a.
10/06/2016	37	n.a.	3,083	0,050	0,268	0,275	0,510	<LD	n.a.
04/07/2016	29	n.a.	2,344	0,006	0,242	0,192	0,555	<LD	n.a.
10/07/2016	61	n.a.	3,399	0,031	0,854	0,298	0,799	0,063	n.a.
16/07/2016	68	n.a.	2,937	0,007	0,591	0,359	1,540	0,045	n.a.
22/07/2016	27	<LD	2,601	0,005	0,273	0,152	0,480	<LD	n.a.
28/07/2016	43	n.a.	3,280	n.a.	0,178	0,380	0,481	<LD	n.a.
03/08/2016	34	n.a.	4,868	n.a.	0,259	0,381	0,370	<LD	n.a.
09/08/2016	39	n.a.	3,247	0,004	0,351	0,342	0,496	<LD	n.a.
15/08/2016	70	n.a.	3,284	0,052	0,944	0,299	1,940	0,055	n.a.
21/08/2016	19	n.a.	3,094	n.a.	0,226	0,167	0,189	<LD	n.a.
27/08/2016	52	n.a.	3,169	n.a.	0,394	0,294	0,470	0,022	n.a.
02/09/2016	36	n.a.	3,112	0,010	0,356	0,331	0,462	0,024	n.a.



08/09/2016	24	n.a.	3,020	<LD	0,230	0,288	0,301	<LD	n.a.
14/09/2016	43	n.a.	3,783	n.a.	0,426	0,328	0,539	0,022	n.a.
20/09/2016	23	n.a.	3,220	n.a.	0,253	0,243	0,233	<LD	n.a.
26/09/2016	15	n.a.	2,610	n.a.	0,185	0,233	0,318	<LD	n.a.
08/10/2016	26	n.a.	3,140	0,006	0,270	0,225	0,414	<LD	n.a.
20/10/2016	38	n.a.	4,015	0,085	0,486	0,393	0,833	0,033	n.a.
07/11/2016	24	n.a.	2,217	n.a.	0,138	0,269	0,273	n.a.	n.a.
13/11/2016	8	n.a.	<LD	n.a.	<LD	0,046	0,075	n.a.	n.a.
07/12/2016	37	n.a.	2,683	n.a.	0,193	0,318	0,407	n.a.	n.a.

---

n.a.: não analisado; <LD: abaixo do limite de detecção

**Tabela 30.** Concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras em Botafogo (MP<sub>10</sub>) referente ao ano de 2016 (Continuação).

Data	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CH <sub>2</sub> (COO) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
24/01/2016	<LD	2,553	n.a.	0,009	2,986	2,848	<LD	0,271	n.a.
23/02/2016	<LD	2,221	<LD	0,008	2,942	2,684	<LD	0,241	<LD
06/03/2016	<LD	<LD	n.a.	0,008	4,979	5,405	0,091	0,908	<LD
23/04/2016	<LD	1,456	n.a.	0,011	6,469	3,491	0,100	0,784	<LD
11/05/2016	<LD	<LD	n.a.	0,006	3,348	4,333	<LD	0,615	<LD
10/06/2016	<LD	2,624	<LD	0,011	3,251	2,978	<LD	0,283	<LD
04/07/2016	<LD	1,781	n.a.	0,010	3,089	2,326	<LD	0,305	<LD
10/07/2016	0,052	1,670	n.a.	0,017	5,920	3,187	<LD	1,035	<LD
16/07/2016	<LD	3,062	n.a.	0,014	4,015	3,272	<LD	0,413	<LD
22/07/2016	<LD	1,781	n.a.	0,016	2,872	2,605	<LD	0,474	<LD
28/07/2016	<LD	5,285	n.a.	0,020	0,841	2,015	n.a.	0,144	<LD
03/08/2016	<LD	7,441	n.a.	0,025	0,926	2,235	n.a.	0,255	n.a.
09/08/2016	<LD	2,898	n.a.	0,012	3,445	2,969	<LD	0,548	<LD
15/08/2016	n.a.	1,288	n.a.	0,016	5,886	5,668	<LD	0,741	<LD
21/08/2016	n.a.	3,138	n.a.	0,012	1,694	2,434	n.a.	0,257	<LD
27/08/2016	<LD	3,858	n.a.	0,019	2,514	2,093	<LD	0,468	<LD
02/09/2016	n.a.	2,988	n.a.	0,009	3,896	2,676	<LD	0,613	<LD

08/09/2016	<LD	3,725	n.a.	0,010	2,068	2,057	<LD	0,293	<LD
14/09/2016	<LD	4,775	n.a.	0,018	1,950	2,383	<LD	0,559	<LD
20/09/2016	<LD	3,202	n.a.	0,012	1,158	3,011	<LD	0,538	<LD
26/09/2016	<LD	3,119	n.a.	0,011	1,271	2,003	<LD	0,288	<LD
08/10/2016	<LD	3,242	n.a.	0,011	3,022	2,182	<LD	0,273	n.a.
20/10/2016	0,035	2,737	n.a.	0,014	3,608	5,545	0,076	0,837	<LD
07/11/2016	0,017	3,765	n.a.	0,019	1,785	1,308	<LD	0,187	<LD
13/11/2016	0,018	2,000	n.a.	0,011	0,210	n.a.	0,009	0,049	n.a.
07/12/2016	0,021	5,261	n.a.	0,027	2,457	1,428	n.a.	0,222	n.a.

---

n.a.: não analisado; <LD: abaixo do limite de detecção

**Tabela 31.** Concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras de Copacabana referente ao ano de 2016 (MP<sub>2,5</sub>).

Data	MP <sub>2,5</sub>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	CHOO <sup>-</sup>
04/07/2016	23	n.a.	1,773	0,005	0,240	0,065	0,418	<LD	n.a.
10/07/2016	29	n.a.	2,724	0,051	0,631	0,054	0,360	0,043	n.a.
22/07/2016	20	n.a.	3,131	n.a.	0,342	0,040	0,289	<LD	n.a.
28/07/2016	6	n.a.	1,140	n.a.	0,086	0,016	0,031	n.a.	n.a.
21/08/2016	23	n.a.	2,207	0,031	0,448	0,033	0,280	0,024	n.a.
27/08/2016	28	n.a.	2,730	<LD	0,521	0,038	0,232	0,031	n.a.
02/09/2016	11	n.a.	1,785	n.a.	0,179	0,031	0,164	<LD	n.a.
08/09/2016	4	n.a.	<LD	n.a.	0,086	0,014	0,064	n.a.	n.a.
20/09/2016	3	n.a.	1,119	n.a.	0,108	0,020	0,077	<LD	n.a.
26/09/2016	3	n.a.	<LD	n.a.	0,056	0,006	n.a.	n.a.	n.a.
14/10/2016	14	n.a.	1,703	0,076	0,282	0,033	0,208	<LD	n.a.
20/10/2016	12	n.a.	2,022	0,074	0,298	0,037	0,264	0,022	n.a.
07/11/2016	4	n.a.	<LD	n.a.	0,082	0,016	0,069	n.a.	n.a.
13/11/2016	8	n.a.	<LD	n.a.	<LD	0,016	0,057	n.a.	n.a.
01/12/2016	5	n.a.	<LD	n.a.	<LD	0,015	0,064	n.a.	n.a.
07/12/2016	4	n.a.	<LD	<LD	0,072	0,028	0,142	n.a.	n.a.

n.a.: não analisado; &lt;LD: abaixo do limite de detecção

**Tabela 32.** Concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras de Copacabana (MP<sub>2,5</sub>) referente ao ano de 2016 (Continuação).

Data	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CH <sub>2</sub> (COO) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
04/07/2016	<LD	0,989	n.a.	0,007	2,092	2,226	<LD	0,309	<LD
10/07/2016	n.a.	<LD	n.a.	0,010	3,240	3,419	n.a.	0,898	<LD
22/07/2016	<LD	1,084	n.a.	0,008	2,196	4,896	n.a.	0,664	n.a.
28/07/2016	<LD	1,178	<LD	0,007	<LD	0,833	<LD	0,178	<LD
21/08/2016	<LD	0,715	n.a.	0,007	1,621	3,094	n.a.	0,647	<LD
27/08/2016	<LD	1,237	n.a.	0,013	2,007	2,682	n.a.	0,832	n.a.
02/09/2016	<LD	0,909	n.a.	0,006	1,538	2,077	n.a.	0,416	n.a.
08/09/2016	<LD	0,908	n.a.	0,005	<LD	1,268	n.a.	0,179	n.a.
20/09/2016	<LD	0,568	n.a.	0,007	<LD	1,898	n.a.	0,335	n.a.
26/09/2016	<LD	0,660	n.a.	0,004	<LD	0,642	n.a.	0,099	n.a.
14/10/2016	<LD	0,861	n.a.	0,007	0,921	3,082	n.a.	0,331	<LD
20/10/2016	<LD	0,646	n.a.	0,008	1,065	4,183	<LD	0,493	<LD
07/11/2016	<LD	0,857	n.a.	0,005	0,268	1,394	n.a.	0,084	n.a.
13/11/2016	0,019	0,697	n.a.	0,005	0,198	<LD	n.a.	0,069	n.a.
01/12/2016	0,024	1,238	n.a.	0,008	0,096	<LD	n.a.	0,038	n.a.
07/12/2016	0,020	0,561	n.a.	0,004	0,475	1,361	n.a.	0,233	n.a.

n.a.: não analisado; <LD: abaixo do limite de detecção

**Tabela 33.** Concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras da Lagoa referente ao ano de 2016 (MP<sub>2,5</sub>).

Data	MP <sub>2,5</sub>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	CHOO <sup>-</sup>
24/01/2016	6	n.a.	<LD	n.a.	<LD	<LD	<LD	n.a.	n.a.
17/02/2016	10	n.a.	1,131	n.a.	<LD	<LD	0,092	n.a.	n.a.
12/03/2016	13	n.a.	<LD	n.a.	<LD	<LD	0,067	n.a.	n.a.
05/04/2016	18	n.a.	2,076	n.a.	0,112	0,086	0,361	n.a.	n.a.
11/05/2016	15	n.a.	1,760	<LD	0,149	0,023	0,151	n.a.	n.a.
04/06/2016	8	n.a.	<LD	n.a.	<LD	n.a.	<LD	n.a.	n.a.
04/07/2016	15	n.a.	1,627	<LD	0,210	0,032	0,181	<LD	n.a.
21/08/2016	28	n.a.	3,359	<LD	0,496	0,061	0,282	0,037	n.a.
08/10/2016	7	n.a.	1,163	n.a.	0,106	0,020	0,079	<LD	n.a.
20/10/2016	16	n.a.	2,494	0,063	0,322	0,058	0,284	0,029	n.a.
01/11/2016	9	n.a.	1,533	<LD	0,156	0,039	0,110	<LD	n.a.
07/11/2016	6	n.a.	1,305	<LD	0,106	0,032	0,089	n.a.	n.a.
01/12/2016	5	n.a.	<LD	n.a.	<LD	0,025	0,093	n.a.	n.a.
07/12/2016	6	n.a.	<LD	n.a.	<LD	0,024	0,113	n.a.	n.a.

n.a.: não analisado; &lt;LD: abaixo do limite de detecção

**Tabela 34.** Concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras da Lagoa (MP<sub>2,5</sub>) referente ao ano de 2016 (Continuação).

Data	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CH <sub>2</sub> (COO) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
24/01/2016	n.a.	<LD	n.a.	<LD	0,343	1,646	n.a.	<LD	n.a.
17/02/2016	n.a.	n.a.	n.a.	<LD	1,091	1,776	n.a.	0,145	n.a.
12/03/2016	<LD	<LD	n.a.	<LD	0,346	1,508	n.a.	0,220	n.a.
05/04/2016	n.a.	<LD	n.a.	<LD	2,172	2,831	<LD	0,286	<LD
11/05/2016	<LD	<LD	n.a.	<LD	0,926	3,031	<LD	0,328	n.a.
04/06/2016	<LD	<LD	n.a.	<LD	0,392	1,236	<LD	<LD	n.a.
04/07/2016	n.a.	<LD	n.a.	0,006	1,508	2,678	n.a.	0,420	<LD
21/08/2016	<LD	0,675	n.a.	0,010	2,403	4,435	<LD	0,982	<LD
08/10/2016	<LD	0,785	n.a.	0,006	0,730	1,549	n.a.	0,201	n.a.
20/10/2016	<LD	0,528	<LD	0,009	1,323	5,283	<LD	0,651	<LD
01/11/2016	0,033	1,186	<LD	0,007	0,666	1,684	n.a.	0,239	n.a.
07/11/2016	0,027	1,133	<LD	0,005	0,480	1,718	n.a.	0,092	n.a.
01/12/2016	0,030	1,506	n.a.	0,010	0,137	<LD	n.a.	0,047	n.a.
07/12/2016	0,027	0,908	n.a.	0,008	0,457	0,726	n.a.	0,146	n.a.

n.a.: não analisado; &lt;LD: abaixo do limite de detecção

**Tabela 35.** Concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras da Lagoa referente ao ano de 2015 (MP<sub>2,5</sub>).

Data	MP <sub>2,5</sub>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	CHOO <sup>-</sup>
11/01/2015	18	n.a.	2,386	n.a.	0,264	0,095	0,333	0,040	n.a.
10/02/2015	9	n.a.	1,436	n.a.	<LD	0,034	0,093	0,022	n.a.
18/03/2015	31	n.a.	2,237	n.a.	0,157	0,192	0,609	0,033	n.a.
11/04/2015	5	n.a.	<LD	n.a.	<LD	0,013	0,020	<LD	n.a.
11/05/2015	10	n.a.	1,267	n.a.	0,118	0,038	0,119	<LD	n.a.
10/06/2015	17	n.a.	1,555	n.a.	0,166	0,046	0,136	0,022	n.a.
16/07/2015	18	n.a.	2,129	<LD	0,208	0,076	0,300	0,023	n.a.
15/08/2015	7	n.a.	<LD	n.a.	<LD	0,022	0,079	<LD	n.a.
08/10/2015	9	n.a.	1,490	n.a.	0,167	0,053	0,166	<LD	n.a.
13/11/2015	9	n.a.	1,184	n.a.	0,119	0,056	0,274	<LD	n.a.
19/12/2015	12	n.a.	1,994	n.a.	0,202	0,065	0,726	0,025	n.a.

n.a.: não analisado; &lt;LD: abaixo do limite de detecção



**Tabela 36.** Concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras da Lagoa (MP<sub>2,5</sub>) referente ao ano de 2015 (Continuação).

Data	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CH <sub>2</sub> (COO) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
11/01/2015	n.a.	<LD	n.a.	0,006	1,348	4,631	<LD	0,712	<LD
10/02/2015	n.a.	<LD	n.a.	<LD	0,643	1,976	<LD	0,329	<LD
18/03/2015	n.a.	<LD	n.a.	0,002	3,217	3,542	0,053	0,513	<LD
11/04/2015	n.a.	<LD	n.a.	n.a.	<LD	1,169	n.a.	0,162	n.a.
11/05/2015	n.a.	<LD	n.a.	0,001	0,646	2,461	0,054	0,250	n.a.
10/06/2015	n.a.	<LD	n.a.	0,002	1,140	1,629	<LD	0,422	<LD
16/07/2015	n.a.	n.a.	n.a.	0,003	1,906	3,648	<LD	0,633	0,019
15/08/2015	n.a.	n.a.	n.a.	0,001	<LD	1,102	n.a.	0,144	n.a.
08/10/2015	n.a.	<LD	n.a.	0,003	0,893	2,041	<LD	0,336	<LD
13/11/2015	n.a.	<LD	n.a.	0,001	0,616	2,811	<LD	0,241	<LD
19/12/2015	n.a.	<LD	n.a.	0,003	2,142	3,355	<LD	0,482	<LD

n.a.: não analisado; &lt;LD: abaixo do limite de detecção

## 9.2

### Resultados dos Extratos Ácidos por Estação

**Tabela 37.** Concentrações (ng m<sup>-3</sup>) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos ácidos de amostras em Gericinó (MP<sub>10</sub>) referente ao ano de 2016.

Data	MP <sub>10</sub>	Al	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Fe	La	Mn	Ni	Pb	Sb	Ti	V	Zn
24/01/2016	70	<LD	n.a.	0,7	6,9	0,51	13,5	28,5	1957,8	4,7	24,4	2,2	8,6	4,3	1238,4	10,0	n.a.
30/01/2016	69	n.a.	n.a.	<LD	4,6	n.a.	6,6	23,2	611,1	2,6	13,0	1,0	11,7	3,3	470,4	2,5	n.a.
23/02/2016	43	n.a.	n.a.	0,2	1,2	0,08	n.a.	4,5	883,8	0,7	4,7	<LD	3,1	0,5	136,2	1,3	n.a.
29/02/2016	21	n.a.	n.a.	<LD	0,4	n.a.	<LD	3,9	<LD	0,4	<LD	<LD	0,9	<LD	<LD	<LD	n.a.
06/03/2016	40	<LD	n.a.	1,2	2,7	0,36	12,1	43,2	811,9	2,4	17,1	4,0	14,7	3,9	248,6	14,4	<LD
18/03/2016	25	n.a.	n.a.	<LD	1,2	n.a.	<LD	15,0	245,1	0,8	4,2	<LD	2,6	<LD	150,0	0,4	n.a.
29/04/2016	29	n.a.	n.a.	0,2	0,5	0,04	n.a.	27,9	480,0	0,4	2,8	0,6	2,8	0,6	48,0	3,0	n.a.
05/05/2016	33	n.a.	n.a.	<LD	1,8	n.a.	3,4	16,5	433,1	1,1	7,5	0,8	2,9	<LD	222,2	2,2	n.a.
11/05/2016	42	<LD	n.a.	0,2	0,8	0,06	n.a.	6,6	1079,9	1,1	4,4	0,7	4,0	0,5	108,7	2,5	n.a.
10/06/2016	44	<LD	n.a.	0,4	1,9	0,19	<LD	22,6	683,6	1,2	12,6	1,0	7,1	2,2	340,0	2,9	<LD
04/07/2016	70	n.a.	<LD	0,6	4,6	n.a.	<LD	48,2	636,4	3,3	13,0	1,4	23,3	5,6	392,4	4,0	n.a.
10/07/2016	69	n.a.	4113,5	0,4	2,1	n.a.	n.a.	57,7	165,2	1,5	6,8	0,7	30,3	3,3	187,5	3,9	n.a.
16/07/2016	74	n.a.	n.a.	0,8	3,7	n.a.	n.a.	9,3	463,8	1,7	13,1	1,5	8,4	2,1	261,0	4,8	n.a.
22/07/2016	29	n.a.	n.a.	0,4	1,7	n.a.	n.a.	68,8	n.a.	1,1	5,5	0,9	3,5	2,1	185,5	2,4	<LD

28/07/2016	31	n.a.	<LD	0,2	1,5	n.a.	n.a.	20,9	<LD	0,9	4,7	0,6	2,9	1,8	153,9	1,8	n.a.
09/08/2016	46	<LD	<LD	0,2	2,3	n.a.	<LD	13,1	645,9	1,3	8,4	1,5	3,2	1,7	229,6	5,1	<LD
15/08/2016	99	n.a.	n.a.	0,4	1,3	n.a.	n.a.	5,1	n.a.	1,0	9,3	0,6	5,0	2,0	125,4	2,3	n.a.
21/08/2016	25	n.a.	<LD	<LD	0,3	n.a.	n.a.	7,2	<LD	0,7	2,0	0,7	1,0	<LD	39,9	1,4	<LD
27/08/2016	53	n.a.	n.a.	1,6	2,0	n.a.	n.a.	29,6	279,0	1,0	7,8	0,8	4,7	3,1	207,4	2,0	n.a.
02/09/2016	34	n.a.	n.a.	0,2	0,7	n.a.	n.a.	16,9	<LD	0,7	4,2	1,3	2,8	1,1	103,2	5,0	n.a.
08/09/2016	24	<LD	<LD	0,2	1,1	n.a.	<LD	31,0	859,5	0,8	5,3	1,0	2,1	1,2	136,4	2,3	<LD
14/09/2016	47	n.a.	n.a.	0,2	2,4	n.a.	n.a.	39,8	126,4	1,4	11,7	0,9	4,1	6,3	123,4	2,8	n.a.
20/09/2016	19	<LD	<LD	<LD	0,7	n.a.	n.a.	15,4	117,8	0,4	2,4	0,9	0,9	<LD	64,7	1,5	<LD
26/09/2016	18	n.a.	n.a.	<LD	0,3	n.a.	n.a.	23,6	107,5	0,4	2,3	0,7	0,9	<LD	59,0	1,1	n.a.
14/10/2016	27	<LD	<LD	0,3	1,5	n.a.	<LD	61,6	n.a.	1,1	6,8	1,6	2,2	1,6	165,5	3,1	<LD
20/10/2016	41	n.a.	n.a.	0,2	2,1	n.a.	n.a.	15,9	165,9	1,1	8,1	1,1	4,3	1,1	233,7	4,3	n.a.
01/11/2016	34	n.a.	<LD	0,2	1,7	n.a.	n.a.	30,0	<LD	1,1	6,5	0,7	3,6	2,2	168,2	2,1	n.a.
25/11/2016	30	n.a.	n.a.	<LD	0,7	n.a.	2,5	18,6	268,9	0,4	4,4	0,8	1,5	<LD	88,2	1,8	n.a.

n.a.: não analisado; <LD: abaixo do limite de detecção

**Tabela 38.** Concentrações (ng m<sup>-3</sup>) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos ácidos de amostras em Botafogo (MP<sub>10</sub>) referente ao ano de 2016.

Data	MP <sub>10</sub>	Al	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Fe	La	Mn	Ni	Pb	Sb	Ti	V	Zn
18/01/2016	26	n.a.	n.a.	<LD	0,3	n.a.	<LD	36,5	160,9	<LD	1,6	<LD	0,6	<LD	18,9	0,3	n.a.
24/01/2016	29	<LD	n.a.	0,1	<LD	<LD	n.a.	176,9	<LD	<LD	<LD	0,5	0,7	<LD	<LD	2,4	<LD
17/02/2016	23	n.a.	n.a.	<LD	0,3	n.a.	<LD	14,0	88,6	0,3	<LD	<LD	2,4	<LD	24,2	0,7	n.a.
23/02/2016	48	<LD	n.a.	0,1	<LD	<LD	n.a.	166,8	162,7	<LD	2,1	<LD	0,8	<LD	56,2	1,2	<LD
06/03/2016	47	n.a.	n.a.	0,4	1,0	0,28	<LD	139,7	1269,4	1,1	11,0	3,0	4,9	0,9	518,4	12,1	n.a.
18/03/2016	41	n.a.	n.a.	<LD	0,7	n.a.	<LD	23,1	72,3	0,3	3,0	<LD	1,0	<LD	92,1	0,7	n.a.
23/04/2016	54	n.a.	n.a.	0,3	<LD	0,05	n.a.	7,0	<LD	1,3	3,1	0,5	3,7	0,4	44,2	1,1	n.a.
29/04/2016	35	n.a.	n.a.	<LD	0,7	n.a.	<LD	20,9	199,6	0,7	3,5	<LD	4,3	<LD	52,5	1,1	n.a.
11/05/2016	38	<LD	n.a.	0,3	0,7	0,11	<LD	95,6	885,7	1,6	6,5	1,8	4,3	0,7	88,9	5,9	<LD
29/05/2016	33	n.a.	n.a.	<LD	0,4	n.a.	1,7	20,1	233,3	1,1	2,8	0,8	2,6	<LD	43,1	2,6	n.a.
10/06/2016	37	n.a.	n.a.	0,6	1,2	0,16	13,2	28,2	784,2	0,8	10,9	1,6	10,9	1,3	220,9	3,1	n.a.
04/07/2016	29	n.a.	n.a.	0,2	1,4	n.a.	<LD	32,0	28,4	1,1	7,4	1,3	3,3	1,1	135,7	4,1	n.a.
10/07/2016	61	n.a.	n.a.	0,4	1,3	n.a.	n.a.	15,3	135,4	1,0	6,3	2,1	5,0	3,1	119,9	10,1	n.a.
16/07/2016	68	<LD	<LD	0,6	2,5	n.a.	<LD	43,3	320,8	1,5	10,3	2,5	7,1	1,1	227,6	10,5	n.a.
22/07/2016	27	n.a.	<LD	0,4	0,7	n.a.	n.a.	36,3	258,4	0,4	4,0	0,9	6,6	2,7	83,0	2,6	n.a.
28/07/2016	25	<LD	<LD	<LD	0,7	n.a.	<LD	39,7	174,3	0,7	5,4	0,9	0,7	1,1	89,3	2,6	<LD
03/08/2016	34	n.a.	n.a.	<LD	0,7	n.a.	n.a.	39,0	125,0	0,4	3,3	0,7	0,6	<LD	67,1	1,4	n.a.
09/08/2016	39	56857,1	7900,2	0,4	3,5	<LD	40,9	89,7	1157,8	2,6	41,5	4,5	3,9	8,8	555,8	12,9	14871

21/08/2016	19	<LD	<LD	<LD	0,4	n.a.	n.a.	27,8	110,1	0,4	1,7	1,1	0,9	<LD	25,2	3,3	n.a.
27/08/2016	52	n.a.	n.a.	0,2	1,4	n.a.	<LD	68,1	302,5	0,7	6,1	1,1	7,6	9,8	145,9	3,2	n.a.
02/09/2016	36	n.a.	n.a.	0,2	0,3	n.a.	n.a.	31,3	<LD	0,3	2,2	1,0	1,4	1,0	42,0	3,9	n.a.
08/09/2016	24	<LD	<LD	<LD	1,0	n.a.	<LD	109,1	640,6	0,7	10,7	1,5	1,6	1,1	126,3	3,8	<LD
14/09/2016	43	n.a.	n.a.	0,2	2,0	n.a.	<LD	28,0	502,2	1,4	10,9	1,3	1,7	1,1	190,8	3,1	n.a.
20/09/2016	23	n.a.	<LD	<LD	0,3	n.a.	n.a.	26,5	n.a.	0,3	3,0	0,6	0,8	<LD	50,1	1,3	n.a.
26/09/2016	15	n.a.	n.a.	<LD	0,5	n.a.	n.a.	41,9	n.a.	0,4	3,2	0,9	0,8	1,1	53,8	1,2	n.a.
08/10/2016	26	<LD	1357,2	0,2	1,3	n.a.	<LD	119,4	294,2	1,3	8,2	2,9	2,6	7,0	149,1	8,9	<LD
20/10/2016	38	n.a.	n.a.	0,2	1,3	n.a.	n.a.	36,3	<LD	0,7	5,3	1,2	2,6	1,0	110,9	4,7	n.a.
08/11/2016	24	n.a.	n.a.	<LD	0,3	n.a.	<LD	45,7	97,6	0,3	1,3	<LD	0,4	<LD	20,9	1,0	n.a.
13/11/2016	8	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	<LD	17,3	<LD	<LD	<LD	<LD	0,2	<LD	n.a.	<LD	n.a.
07/12/2016	37	<LD	n.a.	<LD	0,5	n.a.	5,9	256,3	300,6	0,5	3,8	1,5	1,9	<LD	59,9	2,6	<LD

n.a.: não analisado; <LD: abaixo do limite de detecção

**Tabela 39.** Concentrações (ng m<sup>-3</sup>) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos ácidos de amostras de Copacabana (MP<sub>2,5</sub>) referente ao ano de 2016.

Data	MP <sub>2,5</sub>	Al	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Fe	La	Mn	Ni	Pb	Sb	Ti	V	Zn
18/03/2016	8	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	<LD	11,9	n.a.	<LD	n.a.	<LD	0,4	<LD	n.a.	<LD	n.a.
04/07/2016	23	n.a.	n.a.	0,3	0,5	n.a.	<LD	176,6	168,4	0,6	2,6	1,7	6,5	<LD	50,8	3,3	n.a.
10/07/2016	29	n.a.	n.a.	0,5	0,4	n.a.	n.a.	61,2	136,8	0,4	2,8	2,7	5,4	1,2	28,0	11,5	n.a.
22/07/2016	20	n.a.	<LD	<LD	<LD	n.a.	n.a.	64,6	n.a.	<LD	<LD	1,6	2,2	<LD	<LD	5,2	<LD
28/07/2016	6	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	n.a.	23,9	n.a.	<LD	<LD	0,4	0,8	<LD	<LD	0,7	n.a.
21/08/2016	23	n.a.	n.a.	0,2	<LD	n.a.	n.a.	25,3	n.a.	<LD	<LD	1,2	1,2	<LD	n.a.	3,3	n.a.
27/08/2016	28	n.a.	n.a.	0,3	0,5	n.a.	n.a.	53,4	n.a.	0,6	<LD	2,1	2,0	1,7	<LD	7,2	<LD
02/09/2016	11	n.a.	<LD	<LD	<LD	n.a.	n.a.	47,3	<LD	<LD	<LD	0,9	1,1	<LD	<LD	3,0	n.a.
08/09/2016	4	n.a.	n.a.	<LD	0,3	n.a.	n.a.	55,4	<LD	0,4	<LD	0,7	0,9	<LD	<LD	1,1	n.a.
20/09/2016	3	n.a.	<LD	<LD	0,3	n.a.	n.a.	12,1	<LD	<LD	<LD	0,2	1,3	<LD	<LD	0,3	n.a.
26/09/2016	3	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	n.a.	13,6	n.a.	<LD	n.a.	0,2	1,7	<LD	n.a.	<LD	n.a.
14/10/2016	14	n.a.	n.a.	0,2	<LD	n.a.	n.a.	13,3	n.a.	<LD	<LD	1,1	1,0	<LD	<LD	2,8	n.a.
20/10/2016	12	n.a.	n.a.	<LD	0,4	n.a.	n.a.	34,7	<LD	<LD	<LD	0,9	1,8	1,1	<LD	3,3	n.a.
07/11/2016	4	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	n.a.	8,0	n.a.	<LD	<LD	0,7	0,9	<LD	<LD	1,1	n.a.
13/11/2016	8	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	<LD	5,1	n.a.	<LD	n.a.	<LD	0,5	<LD	n.a.	0,5	n.a.
01/12/2016	5	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	<LD	17,4	n.a.	<LD	n.a.	<LD	0,6	<LD	n.a.	0,4	n.a.
07/12/2016	4	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	<LD	10,1	<LD	<LD	<LD	<LD	0,8	<LD	n.a.	2,0	n.a.

n.a.: não analisado; &lt;LD: abaixo do limite de detecção.

**Tabela 40.** Concentrações (ng m<sup>-3</sup>) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos ácidos de amostras da Lagoa (MP<sub>2,5</sub>) referente ao ano de 2016.

Data	MP <sub>2,5</sub>	Al	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Fe	La	Mn	Ni	Pb	Sb	Ti	V	Zn
12/01/2016	8	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	2,4	3,1	<LD	<LD	2,1	2,8	0,8	<LD	<LD	0,7	n.a.
24/01/2016	6	<LD	n.a.	0,1	n.a.	<LD	n.a.	<LD	n.a.	n.a.	n.a.	0,5	1,1	<LD	n.a.	2,0	<LD
16/02/2016	9	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	<LD	2,7	n.a.	<LD	<LD	<LD	1,1	<LD	n.a.	0,7	n.a.
17/02/2016	10	<LD	n.a.	0,3	<LD	0,06	7,0	8,4	<LD	<LD	3,6	1,3	3,9	0,4	<LD	1,7	n.a.
23/02/2016	7	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	<LD	3,1	n.a.	<LD	<LD	0,8	0,6	<LD	n.a.	0,7	n.a.
12/03/2016	13	<LD	n.a.	0,1	n.a.	<LD	n.a.	3,2	n.a.	n.a.	<LD	1,7	0,9	<LD	n.a.	1,2	<LD
30/03/2016	15	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	<LD	10,7	n.a.	<LD	<LD	1,0	1,8	<LD	n.a.	1,7	n.a.
05/04/2016	18	<LD	n.a.	0,2	1,1	0,16	13,8	51,0	584,3	0,8	7,7	2,5	2,2	0,6	161,3	6,6	<LD
11/04/2016	14	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	<LD	8,2	<LD	<LD	<LD	0,8	0,8	<LD	n.a.	1,1	n.a.
11/05/2016	15	<LD	n.a.	0,2	0,5	0,08	12,2	63,1	302,3	1,4	5,4	2,1	4,8	1,1	50,3	5,3	<LD
17/05/2016	11	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	<LD	9,7	n.a.	<LD	<LD	<LD	0,4	<LD	n.a.	<LD	n.a.
04/06/2016	8	<LD	<LD	0,1	<LD	0,05	8,5	28,3	147,9	<LD	2,6	0,8	1,5	<LD	<LD	1,7	<LD
10/06/2016	12	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	<LD	15,8	<LD	<LD	<LD	<LD	1,5	<LD	n.a.	0,3	n.a.
04/07/2016	15	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	n.a.	8,3	n.a.	<LD	<LD	0,4	1,3	1,1	<LD	1,1	n.a.
21/08/2016	28	n.a.	n.a.	0,2	0,4	n.a.	n.a.	17,5	<LD	0,4	3,1	2,5	3,6	1,2	25,4	3,7	n.a.
08/10/2016	7	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	n.a.	18,4	<LD	<LD	<LD	0,7	1,3	<LD	9,5	2,2	n.a.
20/10/2016	16	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	n.a.	9,0	n.a.	<LD	<LD	0,9	0,9	<LD	<LD	1,8	n.a.
01/11/2016	9	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	n.a.	10,4	n.a.	<LD	<LD	0,5	0,9	<LD	<LD	1,5	n.a.

07/11/2016	6	n.a.	<LD	<LD	<LD	n.a.	n.a.	5,2	n.a.	<LD	n.a.	0,4	0,4	<LD	<LD	1,0	n.a.
01/12/2016	5	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	<LD	14,9	<LD	<LD	<LD	1,1	0,4	<LD	n.a.	<LD	n.a.
07/12/2016	6	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	<LD	39,8	n.a.	<LD	<LD	1,5	1,1	<LD	n.a.	1,8	n.a.

---

n.a.: não analisado; <LD: abaixo do limite de detecção



**Tabela 41.** Concentrações (ng m<sup>-3</sup>) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos ácidos de amostras da Lagoa (MP<sub>2,5</sub>) referente ao ano de 2015.

Data	MP <sub>2,5</sub>	Al	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Fe	La	Mn	Ni	Pb	Sb	Ti	V	Zn
11/01/2015	18	<LD	n.a.	0,2	n.a.	0,1	10,9	10,5	<LD	<LD	1,9	4,7	2,2	<LD	<LD	3,9	<LD
23/01/2015	11	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	<LD	2,8	n.a.	<LD	<LD	0,7	0,7	<LD	n.a.	0,8	n.a.
10/02/2015	9	n.a.	n.a.	<0,1	n.a.	n.a.	n.a.	2,3	n.a.	n.a.	<LD	<LD	0,7	n.a.	n.a.	0,4	n.a.
06/03/2015	11	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	<LD	3,1	n.a.	<LD	<LD	0,9	0,9	<LD	<LD	1,0	n.a.
18/03/2015	31	<LD	n.a.	0,1	0,5	0,1	n.a.	11,4	1067,1	<LD	3,1	0,8	0,9	<LD	125,4	2,9	<LD
11/04/2015	5	<LD	n.a.	<LD	n.a.	n.a.	n.a.	2,8	n.a.	n.a.	n.a.	0,6	<LD	n.a.	n.a.	1,1	<LD
29/04/2015	7	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	<LD	10,4	<LD	<LD	<LD	<LD	0,9	<LD	<LD	0,7	n.a.
11/05/2015	10	<LD	n.a.	0,1	n.a.	<LD	n.a.	5,9	n.a.	<LD	<LD	<LD	1,3	<LD	<LD	1,1	<LD
23/05/2015	11	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	<LD	7,1	<LD	<LD	<LD	0,8	1,3	<LD	<LD	0,7	n.a.
22/06/2015	11	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	<LD	8,9	<LD	0,4	1,5	1,7	3,5	<LD	<LD	3,6	n.a.
16/07/2015	18	<LD	n.a.	0,2	n.a.	<0,1	n.a.	4,0	<LD	n.a.	1,3	1,3	3,3	0,6	<LD	2,7	<LD
03/08/2015	13	n.a.	n.a.	<LD	0,4	n.a.	9,5	21,5	138,7	0,4	3,8	1,8	3,6	<LD	31,8	1,9	n.a.
15/08/2015	7	<LD	n.a.	0,2	n.a.	n.a.	n.a.	1,9	n.a.	n.a.	n.a.	<LD	0,8	n.a.	n.a.	<LD	<LD
21/08/2015	6	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	<LD	21,4	n.a.	<LD	<LD	0,8	0,2	<LD	n.a.	0,4	n.a.
26/09/2015	13	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	<LD	4,4	<LD	<LD	<LD	0,9	1,4	<LD	<LD	1,2	n.a.
08/10/2015	9	<LD	n.a.	<0,1	n.a.	n.a.	n.a.	8,7	n.a.	n.a.	<LD	<LD	1,0	n.a.	n.a.	0,5	<LD
14/10/2015	20	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	3,3	42,7	<LD	<LD	1,5	3,5	3,0	<LD	<LD	1,4	n.a.
13/11/2015	9	<LD	n.a.	0,1	<LD	0,1	8,3	9,6	151,5	<LD	3,2	1,5	1,4	0,5	50,7	4,0	<LD

19/11/2015	17	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	<LD	7,7	<LD	0,4	<LD	0,6	2,3	<LD	<LD	0,8	n.a.
19/12/2015	12	n.a.	n.a.	0,2	n.a.	0,1	<LD	9,7	<LD	0,4	1,8	3,0	3,4	0,6	<LD	4,2	n.a.
31/12/2015	23	n.a.	n.a.	<LD	<LD	n.a.	3,5	5,2	<LD	<LD	1,3	3,0	0,9	<LD	<LD	1,1	n.a.

n.a.: não analisado; <LD: abaixo do limite de detecção

## 10

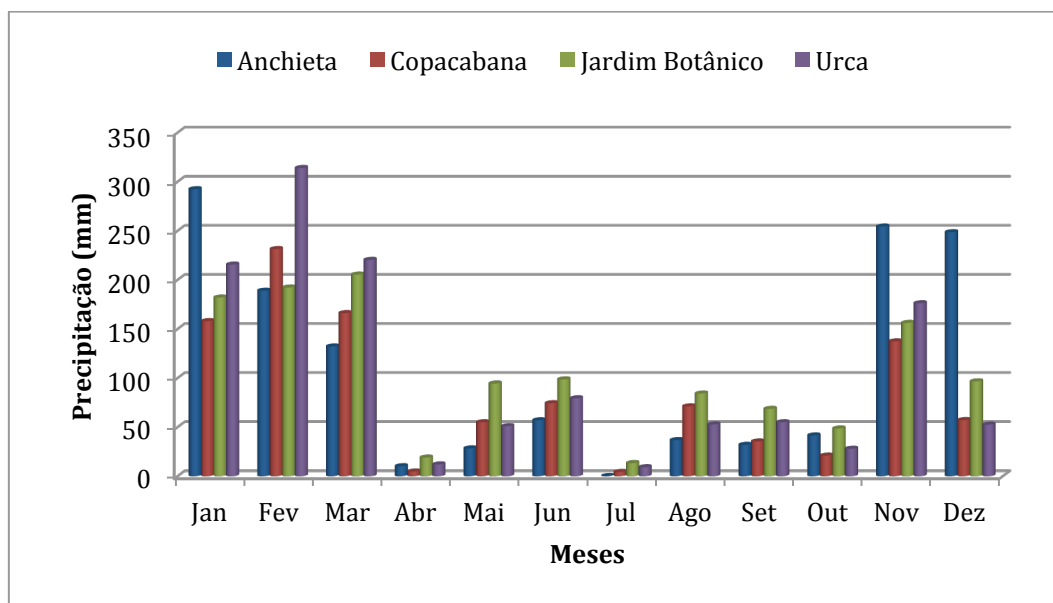
### Anexo III

Abaixo são apresentados as condições meteorológicas (precipitação, temperatura e velocidade do ventos) do ano de 2016, nas regiões próximas aos pontos de coleta de MP<sub>2,5</sub> e MP<sub>10</sub>, deste trabalho.

#### 10.1

##### Precipitação Mensal

Durante o período de amostragem, o total anual de precipitação acumulada foi de 1323 mm, 1016 mm, 1259 mm e 1266 mm para as estações de Anchieta, Copacabana, Jardim Botânico e Urca, respectivamente. O total precipitado distribui-se entre os meses de maior temperatura, durante o período de primavera e verão, que são o período sazonal úmido (PSU). Ao contrário, observa-se um período mais seco relacionado aos meses de outono e inverno, que correspondem um período sazonal seco (PSS).

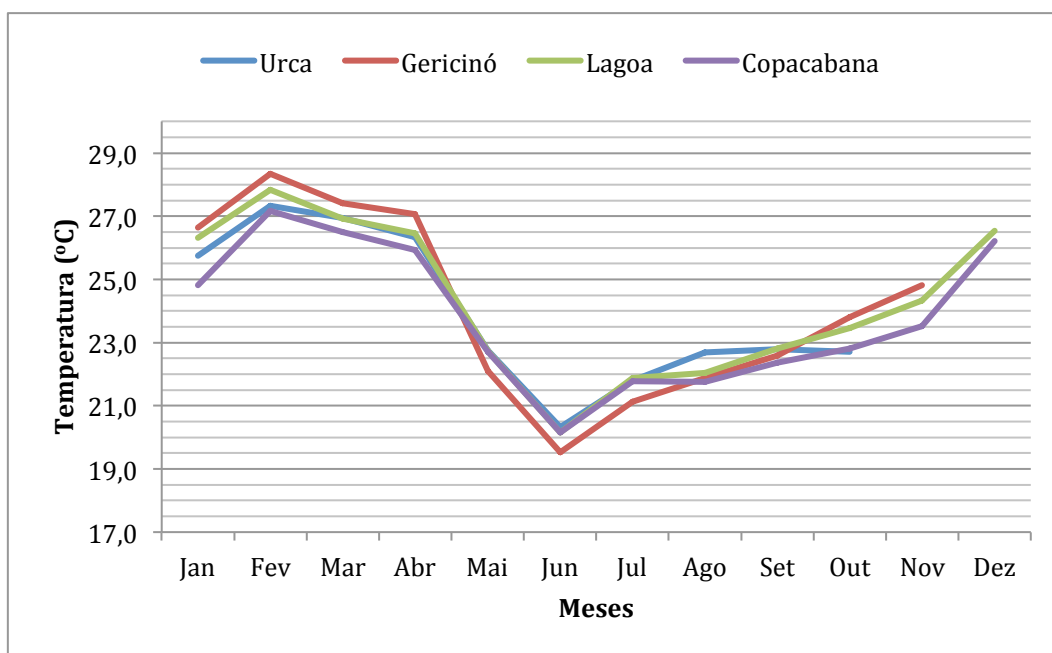


**Figura 39.** Precipitação mensal acumulada para as estações de Anchieta, Copacabana, Jardim Botânico e Urca no ano de 2016. Fonte: Sistema Alerta Rio.

## 10.2

### Temperatura Média Mensal

As médias mensais de temperaturas para as estações monitoradas variaram entre 19,5 °C e 28,3 °C. Para o período de primavera-verão não houve variação significativa entre a média na temperatura das quatro estações monitoradas alcançando uma temperatura mínima no mês de outubro, oscilando entre 22,7 °C e 23,8 °C. Semelhantemente, foram observadas temperaturas médias mensais parecidas no período de outono-inverno, sendo as menos elevadas observadas nos meses de junho e julho, oscilando entre 19,5 °C e 21,9 °C, com uma variação aproximada de 1,5 °C entre os dois meses, para cada uma das estações. Lagoa foi a estação que apresentou maior temperatura no mês de julho, enquanto que Gericinó foi o que apresentou menor temperatura em junho. No dia 10 de fevereiro foram observadas as temperaturas mais altas do período monitorado no ano de 2016, com 30,6 °C, 31,5 °C, 31,3 °C e 30,2 °C para as estações da Urca, Gericinó, Lagoa e Copacabana, respectivamente. As temperaturas mais baixas puderam ser observadas no dia 13 de junho, com 17,8 °C e 17,7 °C para as estações da Urca e Copacabana, e no dia 22 de agosto com 16,6 °C e 17,3 °C em Gericinó e Lagoa, respectivamente.

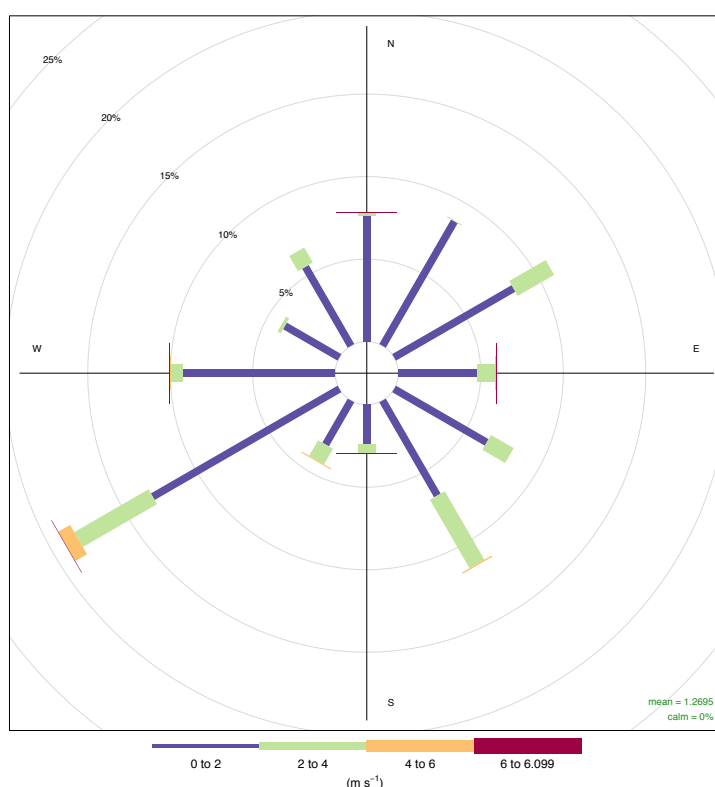


**Figura 40.** Médias mensais para temperatura observada no ano de 2016 nas estações Urca, Gericinó, Lagoa e Copacabana. Fonte: Portal INEA e INMET.

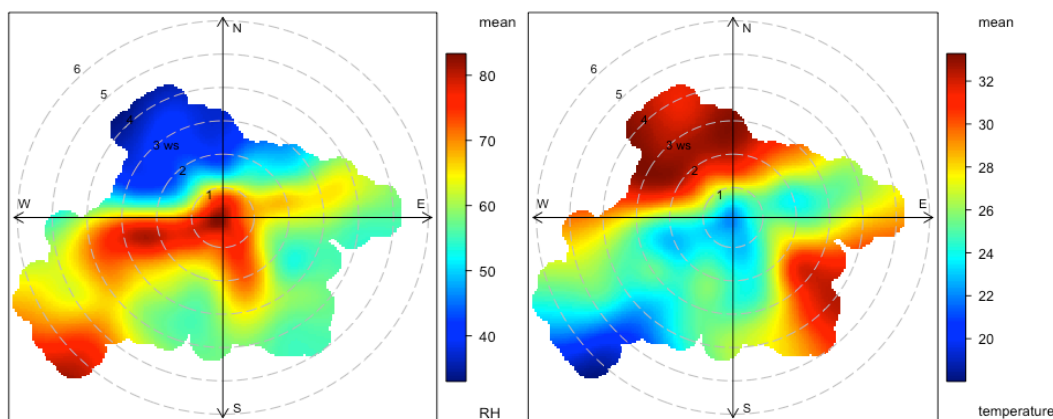
### 10.3

#### Velocidade dos Ventos por Estação (Rosa dos Ventos)

As análises de direção e velocidade do vento são apresentadas no formato de rosas dos ventos. A região de Gericinó apresentou predominância de ventos nas direções oeste-sudoeste (WSW), sul-sudeste (SSE) e leste-nordeste (ENE) com velocidades compreendidas entre 0 a 6 m s<sup>-1</sup> (Figura 39). Os ventos provenientes de WSW apresentam temperaturas que oscilam entre 22 e 26 °C, com umidade relativa alta, entre 60 e 80%. Entretanto, as massas de ar provenientes do SSE são ventos com maior temperatura, entre 30 e 32 °C (Figura 40).

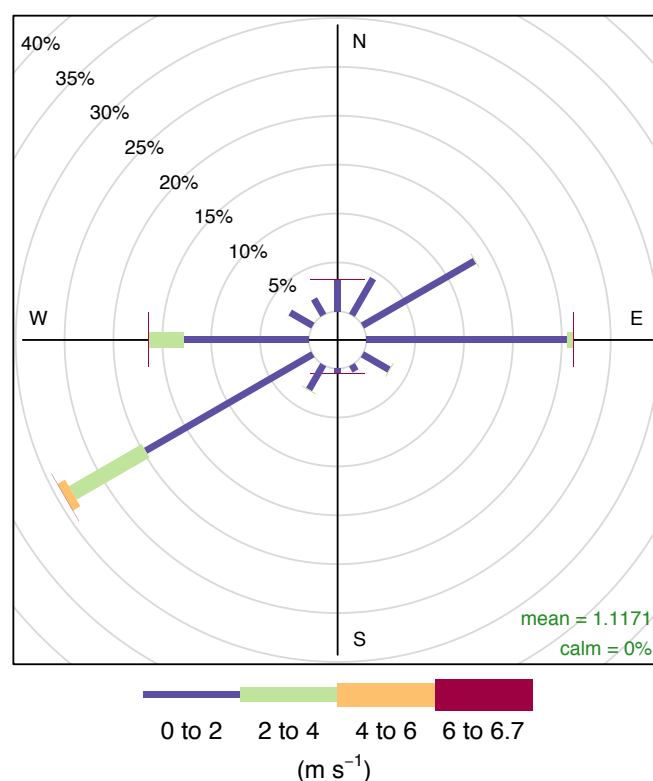


**Figura 41.** Rosa dos ventos da região de Gericinó para o período de janeiro a dezembro de 2016.

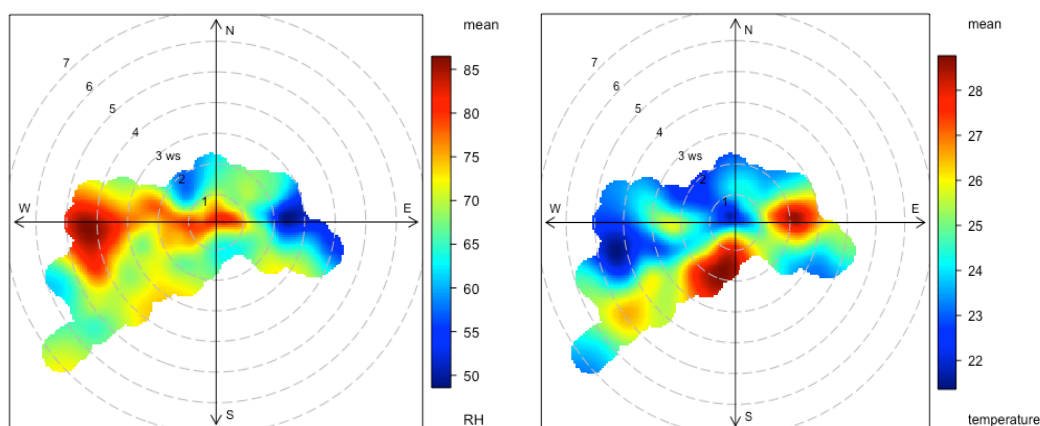


**Figura 42.** Temperatura e Umidade Relativa das massas de ar da região de Gericinó para o período de janeiro a dezembro de 2016. RH: umidade relativa.

A estação meteorológica da Urca está cerca de 0,7 Km do ponto de coleta das amostras presente em Botafogo. Essa região apresentou maior distribuição porcentual no sentido oeste-sudoeste (WSW) e direção leste (E), com velocidades compreendidas entre 0 e 6  $\text{m s}^{-1}$  e 0 e 4  $\text{m s}^{-1}$ , respectivamente (Figura 41).

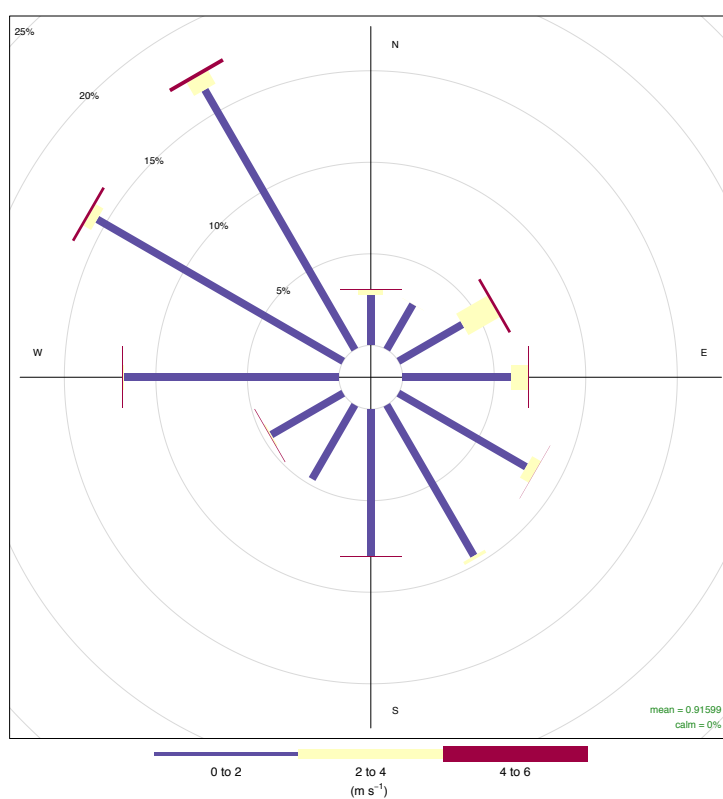


**Figura 43.** Rosa dos ventos da região da Urca para o período de janeiro a dezembro de 2016.



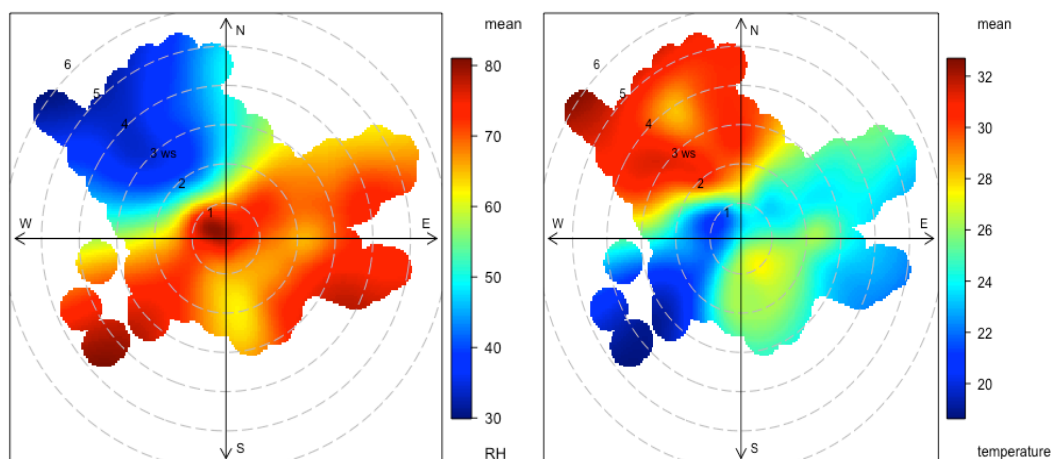
**Figura 44.** Temperatura e Umidade Relativa das massas de ar da região da Urca para o período de janeiro a dezembro de 2016. RH: umidade relativa.

A região da Lagoa apresentou ventos predominantes da direção norte-noroeste (NNW), oeste-noroeste (WNW) e oeste (W), cujas velocidades estão compreendidas entre 0 e 6 m s<sup>-1</sup> (Figura 43). Essa predominância na direção noroeste, possivelmente é devido a brisa terrestre.



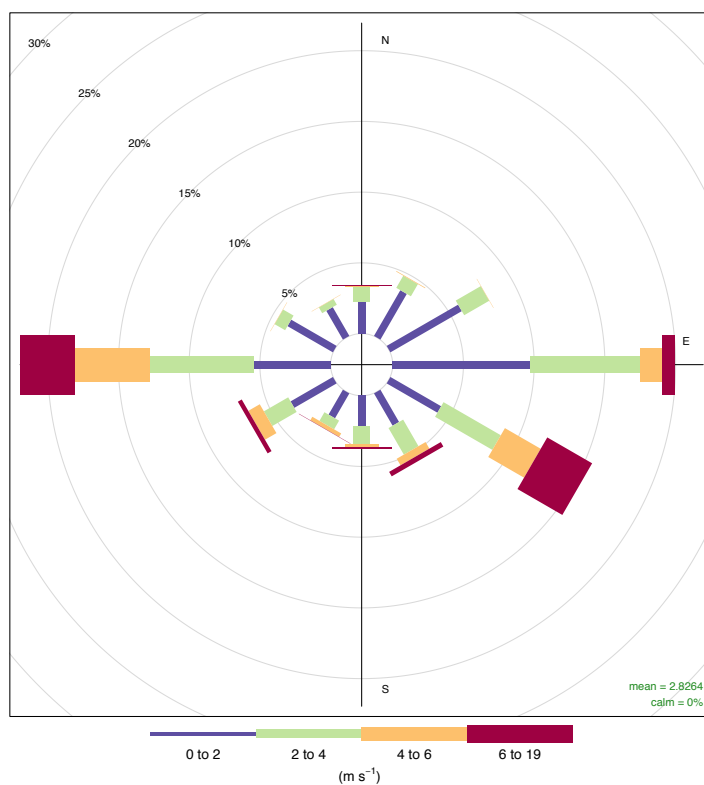
**Figura 45.** Rosa dos ventos da região da Lagoa para o período de janeiro a dezembro de 2016.



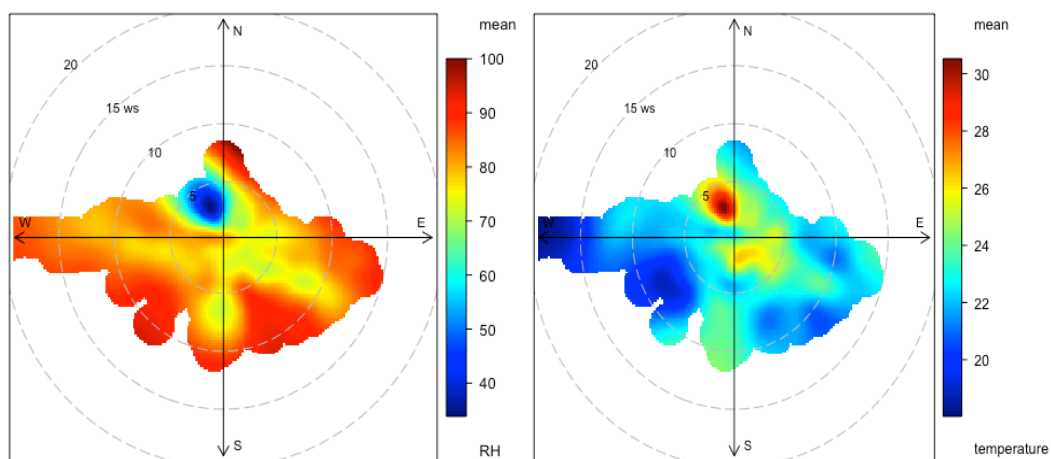


**Figura 46.** Temperatura e Umidade Relativa das massas de ar da região da Lagoa para o período de janeiro a dezembro de 2016. RH: umidade relativa.

Em Copacabana, a estação meteorológica está cerca de 3,4 km de distância do ponto de coleta das amostras. Essa região apresentou predominância de ventos, com temperaturas entre 18 e 24 °C e umidade relativa entre 73 e 90%, na direção oeste (W), leste (E) e leste-sudeste (ESE), cujas velocidades estão compreendidas entre 0 e 19 m s<sup>-1</sup> (Figura 45).



**Figura 47.** Rosa dos ventos da região de Copacabana para o período de janeiro a dezembro de 2016.



**Figura 48.** Temperatura e Umidade Relativa das massas de ar da região de Copacabana para o período de janeiro a dezembro de 2016. RH: umidade relativa.