



Maria Fernanda Cáceres Quijano

**Estudo da origem, composição química
e transporte de aerossóis coletados na
região oceânica do Rio de Janeiro**

Dissertação de Mestrado

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

Orientador: Prof^a. Adriana Gioda

Rio de Janeiro
Setembro de 2015



Maria Fernanda Cáceres Quijano

**Estudo da origem, composição química
e transporte de aerossóis coletados na
região oceânica do Rio de Janeiro**

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

Prof^a. Adriana Gioda

Orientadora
Departamento de Química-PUC-Rio

Prof^a. Tatiana Dillenburg Saint’Pierre

Departamento de Química-PUC-Rio

Prof. José Marcus de Oliveira Godoy

Departamento de Química-PUC-Rio

Prof. Luiz Francisco Pires Guimarães Maia

UFRJ

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico- PUC-Rio

Rio de Janeiro, 8 de setembro de 2015

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

Maria Fernanda Cáceres Quijano

Graduou-se em Química na Universidad Industrial de Santander (Bucaramanga-Colômbia) em 2012. Possui experiência em: amostragem de material particulado com amostradores de grande volume-Hi-Vol, análise químico de MP₁₀ e MP_{2,5}; análises por Cromatografia gasosa e iônica; Fez assistência de docência nos laboratórios de química geral e Bioquímica médica.

Ficha Catalográfica

Cáceres Quijano, Maria Fernanda

Estudo da origem, composição química e transporte de aerossóis coletados na região oceânica do Rio de Janeiro / Maria Fernanda Cáceres Quijano ; orientadora: Adriana Gioda. – 2015.

194 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2015.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Íons inorgânicos solúveis em água. 3. Ácidos orgânicos. 4. Metais traços. 5. Transporte de aerossóis. 6. ICP-MS. I. Gioda, Adriana. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Dedico este trabalho a meus pais, Stella e Orlando, meu motor, meu melhor exemplo, meu grande amor; a meus sobrinhos e Mauricio, pelo suporte e amor ao longo dos anos.

Agradecimentos

À Professora Adriana por me permitir fazer parte do LQA e por tudo o aprendido ao longo do meu mestrado.

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

Ao professor Luiz Maia e o equipe do LEMA por me permitir utilizar as instalações e pela ajuda brindada ao longo do meu trabalho.

Ao INEA, por fornecer as amostras e informações necessárias.

Ao INMET, pelo fornecimento dos dados meteorológicos.

À banca examinadora pelo aceitar o convite e pelas contribuições para este trabalho.

À CNPq pelo financiamento concedido para o desenvolvimento dos meus estudos e à PUC-Rio pela bolsa de isenção e por todo o suporte estrutural fornecido.

Aos meus pais, pelo apoio e amor incondicional, por estar sempre ao meu lado apesar da distância.

A minha irmã por tudo o apoio, em especial durantes estes anos, ela não deixo me sentir longe de casa.

Ao Mauricio pela paciência e pelo amor brindado ao longo de nosso relacionamento.

Ao Vinicius pela amizade, os conselhos e ajuda brindada ao longo da minha pesquisa.

Ao Carlos Massone pela ajuda brindada no R e pelas valiosas sugestões para melhorar o meu trabalho.

Aos meus amigos do laboratório pelo bons momentos e pela ajuda brindada nas longas jornadas de trabalho, em especial, a Ruan, Helga e Rafael.

À Fátima pelo carinho, ajuda brindada e por se converter em nossa mãe aqui no Brasil.

Aos meus amigos da pós-graduação: Jarol, Carlos, Jesica, Joseane, Joseany, Oliver, Luis Miguel, Wendy, Marlin e Wenndy, pelos bons momentos vividos.

Resumo

Quijano, María Fernanda Cáceres; Gioda, Adriana. **Estudo da origem, composição química e transporte de aerossóis coletados na região oceânica do Rio de Janeiro.** Rio de Janeiro, 2015. 194p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Durante o período compreendido entre junho e dezembro de 2014, foram coletadas amostras de MP_{2,5} e MP₁₀ ao longo da orla marítima do Rio de Janeiro, com a finalidade de caracterizar quimicamente as espécies presentes, identificar as possíveis fontes e avaliar a influência do oceano nas amostras. As amostras foram coletadas por um período de 24 h utilizando Hi-Vol e filtros de fibra de vidro e quartzo. A massa do material particulado (MP) foi determinada por gravimetria. Os filtros com MP foram extraídos com água e/ou HNO₃. O extrato ácido foi analisado por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado para a determinação de onze elementos. O extrato aquoso foi analisado por Cromatografia Iônica e Carbono Orgânico Total, para a determinação de íons inorgânicos e de ácidos orgânicos e carbono orgânico. As maiores concentrações de íons inorgânicos, foram obtidas para SO₄²⁻>Na⁺>NO₃⁻>Cl⁻>C₂O₄²⁻ na maioria das estações monitoradas. Em MP_{2,5} correlações acima de 0,7 foram observadas entre os íons NO₃⁻ e SO₄²⁻, além disso, estes ânions também apresentaram coeficientes de correlação significativos com o NH₄⁺, sugerindo fontes antrópicas e a formação de aerossóis secundários. Por outro lado, no MP₁₀ foi possível observar a contribuição marinha nas amostras, através das correlações fortes, entre o Na⁺, principal traçador de água de mar, com o Cl⁻, Mg²⁺ e Ca²⁺. Finalmente, através da fração mássica reconstituída se observou que as fontes naturais, representadas pelo aporte do solo e do sal marinho contribuem com cerca de 50% dos aerossóis nas duas frações, apresentando maiores porcentagens no MP₁₀, enquanto que, os aerossóis secundários predominam no MP_{2,5}.

Palavras-chave

MP₁₀; MP_{2,5}; íons inorgânicos solúveis em água; ácidos orgânicos; metais traços; transporte de aerossóis; ICP-MS; Cl; TOC.

Abstract

Quijano, María Fernanda Cáceres; Gioda, Adriana (Advisor). **Study of the origin, chemical composition and transport of aerosol collected in the oceanic region of Rio de Janeiro.** Rio de Janeiro, 2015. 194p. MSc. Dissertation – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

During the period between June and December of 2014, was collected samples of PM_{2.5} and PM₁₀ along the seafront of Rio de Janeiro, in order to chemically characterize the species present, identify the possible sources and evaluate the influence of the ocean in the samples. The samples were collected for a 24 h period using Hi-Vol and quartz and glass fiber filters. The particulate material (PM) mass was determined by gravimetry. The filters with PM were extracted with water and/or HNO₃. The acid extract was analyzed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the determination of eleven elements. The aqueous extract was analyzed by Ionic Chromatography and Total Organic Carbon, for the determination of inorganic ions and organic acids and organic carbon. The highest inorganic ions concentrations were obtained for SO₄²⁻>Na⁺>NO₃⁻>Cl⁻>C₂O₄²⁻ in most of the monitored stations. In PM_{2.5} correlations were observed above 0,7 between the ions NO₃⁻ and SO₄²⁻, furthermore, this anions also showed significant correlation coefficients with NH₄⁺, suggesting anthropogenic sources and the formation of secondary aerosols. On the other hand, in PM₁₀ was possible to observed the marine contribution in the samples, through the strong correlations, between o Na⁺, major tracer of seawater, with Cl⁻, Mg²⁺ e Ca²⁺. Finally, through the reconstituted mass fraction it was observed that the natural sources, represented by land and sea salt contributes about 50 % of the aerosol in the two fractions, showing higher percentages in the PM₁₀, while, the secondary aerosol prevail in the PM_{2.5}.

Keywords

PM₁₀; PM_{2.5}; water soluble inorganic ions; organic acids; trace metals; aerosol transport; ICP-MS; CI; TOC.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	24
1.1	Aerossóis	24
1.2	Composição química	26
1.3	Classificação e fontes de aerossóis	31
1.4	O aporte dos oceanos: aerossóis marinhos	33
1.4.1	Composição aerossóis marinhos	34
1.5	Efeitos dos aerossóis no clima	36
1.5.1	Efeitos diretos	36
1.5.2	Efeitos indiretos	38
1.6	Região de estudo: Município do Rio de Janeiro	39
1.6.1	Estudos realizados na região	41
2	OBJETIVOS	46
2.1	Objetivo Geral	46
2.2	Objetivos Específicos	46
3	PARTE EXPERIMENTAL	47
3.1	Pontos de Amostragem	47
3.2	Amostragem	48
3.2.1	INEA	49
3.2.2	Gávea, PUC-Rio	49
3.2.2.1	Calibração dos Amostradores	51
3.2.2.2	Amostragem	54
3.2.2.3	Pesagens dos Filtros	55
3.3	Tratamento dos filtros	56
3.3.1	Extração Aquosa	57
3.3.2	Extração Ácida	58
3.4	Técnicas Analíticas e condições utilizadas	58
3.4.1	Cromatografia de íons	58

3.4.1.1	Aspectos Gerais	58
3.4.1.2	Calibração, Limites de Detecção e Quantificação do método (Instrumental)	61
3.4.1.3	Limites de Detecção e Quantificação dos brancos de filtro (na amostra).	64
3.4.2	Carbono Orgânico Total (TOC)	67
3.4.2.1	Aspectos Gerais	67
3.4.2.2	Calibração, Limites de Detecção e Quantificação	69
3.4.3	Espectrometria de massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)	70
3.4.3.1	Aspectos Gerais	70
3.4.3.2	Calibração, Limites de Detecção e Quantificação do método	72
3.4.3.3	Limite de detecção e quantificação dos brancos de filtro (na amostra)	74
3.5	Dados Meteorológicos	75
3.6	Controle de Qualidade	76
4	RESULTADOS	78
4.1	Dados Meteorológicos	78
4.1.1	Temperatura	78
4.1.2	Precipitação	79
4.1.3	Direção e Velocidade dos Ventos	80
4.1.3.1	Direção e velocidade dos Ventos (Gávea PUC-Rio e Copacabana)	80
4.1.3.2	Direção e velocidade dos Ventos (Botafogo)	82
4.1.4	Origem das massas de ar	83
4.2	Controle de Qualidade	86
4.2.1	Filtros Brancos	86
4.2.1.1	Comparação da composição química dos filtros de fibra de vidro: INEA e PUC-Rio	86
4.2.1.2	Comparação da composição química dos filtros de fibra de vidro e quartzo da PUC-Rio	91
4.3	Avaliação da eficiência de extração	94

4.4 Níveis de aerossóis	95
4.4.1MP ₁₀	97
4.4.2MP _{2,5}	99
4.4.3Razão das concentrações de aerossóis MP _{2,5} /MP ₁₀	103
4.4.4Condições meteorológicas e as concentrações de aerossóis	104
4.5 Composição química da fração solúvel em água dos aerossóis	111
4.5.1Carbono Orgânico Solúvel em água (COSA)	115
4.5.2Espécies Iônicas	118
4.6 Composição química da fração ácida	137
4.6.1Fator de Enriquecimento para metais presentes em aerossóis	145
4.7 Fração mássica de composição química reconstituída	147
4.8 Influência das trajetórias nas massas de ar	151
 5 CONCLUSÕES	 156
 6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 160
 7 ANEXO I	 170
7.1 Curva Analítica para Cromatografia Iônica	170
7.2 Curva Analítica para o TOC	171
7.3 Curvas Analítica ICP-MS	172
 8 ANEXO II	 173
8.1 Resultados Aquosos por Região	173
8.2 Resultados Extratos Ácidos por Região	188

Lista de Figuras

Figura 1. Produção, crescimento e remoção de aerossóis na atmosfera (JACOB, 1999)	25
Figura 2. Composição típica dos aerossóis continentais	
Fonte: Jacob (1999)	27
Figura 3. Efeitos diretos dos aerossóis. Fonte:	
http://slideplayer.com.br/slide/367496/ . Acesso em: 7 junho 201	37
Figura 4. Efeito dos aerossóis na precipitação. Fonte:	
http://slideplayer.com.br/slide/367496/ . Acesso em: 7 junho 2015	39
Figura 5. Zonas do município de Rio de Janeiro Fonte:	
http://www.rio.rj.gov.br/dlstatic/10112/4290214/4105682/06AnexoVIDescricaoMapadaAreadePlanejamento5.pdf . Acesso em:	
7 junho 2015	40
Figura 6. Vista Panorâmica das áreas de estudo, com os pontos selecionados. Fonte: Google Earth	48
Figura 7. Amostradores instalados na Gávea PUC-Rio	50
Figura 8. Esquema do funcionamento do Hi-Vol (COÊLHO DIAS, 2012)	51
Figura 9. Procedimento de calibração (COÊLHO DIAS, 2012)	52
Figura 10. Procedimento de pesagem	56
Figura 11. Cromatógrafo de íons Dionex ICS 5000	60
Figura 12. Equipamento TOC-V CPN	68
Figura 13. ICP-MS modelo ELAN 6000 (PerkinElmer-Sciex, EUA)	71
Figura 14. Médias mensais para a temperatura observada no período de junho a dezembro de 2014 nas estações Lagoa, Urca, Copacabana, Recreio. Fonte: Portal INEA, INMET e Alerta Rio	79
Figura 15. Dados de Precipitação na estação do Forte de Copacabana ano 2013 fonte: Portal INMET	80
Figura 16. Dados de Precipitação na estação do Forte de Copacabana ano 2014. Fonte: Portal INMET	80

Figura 17. Rosa dos ventos da estação Lagoa para o período de junho a dezembro de 2014	81
Figura 18. Temperatura e Umidade Relativa das massas de ar da estação Lagoa para o período de junho a dezembro de 2014	81
Figura 19. Temperatura e umidade relativa das massas de ar da estação Urca para o período de junho a dezembro de 2014	82
Figura 20. Rosa dos ventos Urca para o período de junho a dezembro de 2014	82
Figura 21. Trajetórias de massas de ar de origem marinha. (a) Recirculação de massas de ar, (b) Massas de ar do norte do oceano Atlântico do sul e (c) Massas de ar do sul do oceano Atlântico do Sul	84
Figura 22. Trajetórias de massas de ar de origem mista. (a) Trajetória Mista-Marinha, (b) Trajetória Mista-Continental e (c) Massa de ar do Oceano Pacífico	85
Figura 23. Comparação dos íons com maiores concentrações presentes nos filtros de fibra de vidro brancos, fornecidos pelo INEA (n=4) e os utilizados na PUC-Rio (n=7)	88
Figura 24. Comparação dos íons com menores concentrações presentes nos filtros de fibra de vidro brancos, fornecidos pelo INEA (n=4) e os utilizados na PUC-Rio (n=7)	88
Figura 25. Comparação dos elementos com maiores concentrações presentes nos filtros de fibra de vidro brancos, fornecidos pelo INEA (n=4) e os utilizados na PUC-Rio (n=7)	89
Figura 26. Comparação dos elementos com menores concentrações presentes nos filtros de fibra de vidro brancos, fornecidos pelo INEA (n=4) e os utilizados na PUC-Rio (n=7)	90
Figura 27. Comparação dos íons com maiores concentrações presentes nos filtros brancos de fibra de vidro (n=7) e quartzo (n=7) utilizados na PUC-Rio	91
Figura 28. Comparação dos íons com menores concentrações presentes nos filtros brancos de fibra de vidro (n=7) e quartzo (n=7) utilizados na PUC-Rio	92

Figura 29. Comparação dos elementos com maiores concentrações presentes nos filtros brancos de fibra de vidro (n=7) e quartzo (n=7) utilizados na PUC-Rio	93
Figura 30. Comparação dos elementos com menores concentrações presentes nos filtros brancos de fibra de vidro (n=7) e quartzo (n=7) utilizados na PUC-Rio	93
Figura 31. Concentrações diárias de MP_{10} nos locais amostrados. (a) Estação Botafogo, (b) Estação Gávea PUC-Rio	98
Figura 32. Concentrações diárias de $MP_{2,5}$ nos locais amostrados. (a) Estação Gávea PUC-Rio, (b) Estação Copacabana e (c) Estação Recreio dos Bandeirantes	101
Figura 33. Influência da precipitação na concentração dos aerossóis nas estações de coleta. (a) Gávea PUC-Rio, (b) Estação Copacabana, (c) Estação Botafogo e (d) Estação Recreio dos Bandeirantes	106
Figura 34. Influência da temperatura na concentração dos aerossóis, no ponto da Gávea PUC-Rio	107
Figura 35. Influência da temperatura na concentração dos aerossóis em Copacabana	108
Figura 36. Influência da temperatura na concentração dos aerossóis em Botafogo	109
Figura 37. Influência da temperatura na concentração dos aerossóis em Recreio dos Bandeirantes	109
Figura 38. Influência da velocidade dos ventos na concentração de aerossóis. (a) Estação da Gávea PUC-Rio e (b) Estação de Botafogo	111
Figura 39. Composição da fração solúvel dos aerossóis MP_{10} (a) Estação Gávea PUC-Rio e (b) Estação Botafogo	113
Figura 40. Composição porcentual da fração solúvel em água dos aerossóis $MP_{2,5}$. (a) Estação Copacabana, (b) Estação Recreio dos Bandeirantes e (c) Gávea PUC-Rio	114
Figura 41. Gráfico <i>box plot</i> comparando as concentrações de COSA em $MP_{2,5}$ nos pontos da Gávea PUC-Rio, Copacabana e Recreio	116

Figura 42. Gráfico <i>box plot</i> comparando as concentrações de COSA em MP ₁₀ nos pontos da Gávea PUC-Rio e Botafogo	117
Figura 43. Representatividade das espécies iônicas em MP _{2,5} e MP ₁₀ na Gávea PUC-Rio	120
Figura 44. Representatividade das espécies iônicas em MP _{2,5} e MP ₁₀ nos três locais	121
Figura 45. Correlação entre os íons Na ⁺ e Mg ²⁺ presentes no MP ₁₀ , estação Botafogo	128
Figura 46. Correlação entre os íons Na ⁺ e Cl ⁻ , no MP ₁₀ , estação Gávea PUC-Rio	129
Figura 47. Correlação entre o SO ₄ ²⁻ não marinho e o íon NH ₄ ⁺ no MP _{2,5} na Gávea PUC-Rio	134
Figura 48. Correlação entre o NO ₃ ⁻ e o NH ₄ ⁺ no MP _{2,5} na Gávea PUC-Rio	135
Figura 49. Elementos minoritários para as estações de monitoramento de aerossóis MP ₁₀	140
Figura 50. Elementos minoritários para as estações de monitoramento de aerossóis MP _{2,5}	141
Figura 51. Distribuição da fração mássica das amostras de aerossóis MP ₁₀ . (a) Estação Botafogo, (b) Estação da Gávea PUC-Rio	150
Figura 52. Distribuição da fração mássica das amostras de aerossóis MP _{2,5} . (a) Estação Copacabana, (b) Estação da Gávea PUC-Rio	151
Figura 53. Distribuição das concentrações médias dos íons, de acordo as trajetórias das massas de ar. (a) Aerossóis MP _{2,5} , (b) Aerossóis MP ₁₀	153
Figura 54. Distribuição das concentrações médias dos metais, de acordo as trajetórias das massas de ar. (a) Aerossóis MP _{2,5} , (b) Aerossóis MP ₁₀	155

Lista de Tabelas

Tabela 1. Composição elementar da crosta terrestre e concentrações relativas de metais em MP ₁₀ e MP _{2.5} . Adaptado de: Loyola et al. (2012)	28
Tabela 2. Fonte e estrutura dos ácidos orgânicos carboxílicos em aerossóis atmosféricos Fonte: Zul; Rozaini (2012)	29
Tabela 3. Dados obtidos da calibração do CVV	54
Tabela 4. Condições operacionais utilizadas para análise dos extratos aquosos por Cromatografia de Íons (CI) (Thermo Scientific Dionex, ICS 5000)	60
Tabela 5. Limite de Detecção e Quantificação para ânion	63
Tabela 6. Limite de Detecção e Quantificação para Cátions	63
Tabela 7. Limites de detecção e quantificação dos ânions através dos brancos dos filtros	65
Tabela 8. Limites de detecção e quantificação dos cátions através dos brancos dos filtros	65
Tabela 9. Limites de Detecção e Quantificação dos ânions em $\mu\text{g m}^{-3}$	66
Tabela 10. Limites de Detecção e Quantificação dos cátions em $\mu\text{g m}^{-3}$	67
Tabela 11. Condições de Trabalho do TOC-V CPN (SHIMADSU)	68
Tabela 12. Limite de Detecção e Quantificação através dos brancos do filtro	70
Tabela 13. Condições de trabalho para o ICP-MS, ELAN 6000	72
Tabela 14. Limite de Detecção e Quantificação do método	73
Tabela 15. Limites de Detecção e Quantificação em ng m^{-3}	74

Tabela 16. Recuperação dos elementos presentes no material certificado SRM 1648a por ICP-MS	95
Tabela 17. Concentrações de MP_{10} e $MP_{2,5}$ para áreas urbanas na região Metropolitana de Rio de Janeiro	102
Tabela 18. Razão das concentrações $MP_{2,5}/MP_{10}$ obtidas nos filtros de Quartzo	103
Tabela 19. Razão das concentrações $MP_{2,5}/MP_{10}$ obtidas nos filtros de Fibra de Vidro	104
Tabela 20. Concentrações mínimas e máximas de COSA para os pontos de amostragem	115
Tabela 21. Resumo estatísticos das concentrações dos ânions solúveis em água para aerossóis $MP_{2,5}$ em $\mu g m^{-3}$	124
Tabela 22. Resumo estatísticos das concentrações dos ânions solúveis em água para aerossóis $MP_{2,5}$ em $ng m^{-3}$	124
Tabela 23. Resumo estatísticos das concentrações dos ânions solúveis em água para aerossóis MP_{10} em $\mu g m^{-3}$	125
Tabela 24. Resumo estatísticos das concentrações dos ânions solúveis em água para aerossóis MP_{10} em $ng m^{-3}$	125
Tabela 25. Resumo estatísticos das concentrações dos cátions solúveis em água para aerossóis $MP_{2,5}$ em $\mu g m^{-3}$	126
Tabela 26. Resumo estatísticos das concentrações dos cátions solúveis em água para aerossóis MP_{10} em $\mu g m^{-3}$	126
Tabela 27. Estimativa de íons não marinhos no MP_{10}	132
Tabela 28. Estimativas de íons não marinho no $MP_{2,5}$	132
Tabela 29. Concentrações médias dos elementos majoritários da composição química dos extratos ácidos para aerossóis MP_{10} das estações de Botafogo e Gávea PUC-Rio	139
Tabela 30. Correlação entre os metais encontrados em MP_{10} , estação Gávea PUC-Rio	144

Tabela 31. Correlação entre os metais encontrados em MP _{2,5} , estação Gávea PUC-Rio	144
Tabela 32. Fator de enriquecimento para os metais presentes no MP ₁₀ e MP _{2,5} nas estações de coleta Botafogo e Gávea PUC-Rio	147
Tabela 33. Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras de Botafogo MP ₁₀ .	174
Tabela 34. Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras de Botafogo MP ₁₀ (Continuação)	175
Tabela 35. Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras de Copacabana MP _{2,5}	176
Tabela 36. Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras de Copacabana MP _{2,5} (Continuação)	177
Tabela 37. Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras de Recreio MP _{2,5}	178
Tabela 38. Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras de Recreio MP _{2,5} (Continuação)	179
Tabela 39. Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras da Gávea PUC-Rio MP _{2,5}	180
Tabela 40. Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras da Gávea PUC-Rio MP _{2,5} (Continuação)	182
Tabela 41. Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras da Gávea PUC-Rio MP ₁₀	184

Tabela 42. Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras da Gávea PUC-Rio MP ₁₀ (Continuação)	186
Tabela 43. Concentrações (ng m^{-3}) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos ácidos de amostras de Botafogo MP ₁₀	188
Tabela 44. Concentrações (ng m^{-3}) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos ácidos de amostras de Copacabana MP _{2,5}	189
Tabela 45. Concentrações (ng m^{-3}) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos ácidos de amostras de Recreio MP _{2,5}	190
Tabela 46. Concentrações (ng m^{-3}) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos ácidos de amostras da PUC-Rio MP _{2,5}	191
Tabela 47. Concentrações (ng m^{-3}) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos ácidos de amostras da PUC-Rio MP ₁₀	193

Lista de Equações

Equação 1. Pressão de Estagnação	53
Equação 2. Taxa de pressão de Estagnação	53
Equação 3. Vazão volumétrica em condições reais do CPV	53
Equação 4. Cálculo da vazão em condições reais do CPV	54
Equação 5. Limite de detecção instrumental para cromatografia iônica	62
Equação 6. Limite de quantificação instrumental para cromatografia iônica	62
Equação 7. Limite de detecção nas amostras	64
Equação 8. Limite de quantificação nas amostras	64
Equação 9. Limite de detecção instrumental para ICP-MS	73
Equação 10. Limite de Quantificação instrumental para ICP-MS	73
Equação 11. Cálculo da porcentagem do déficit de cloro (ZHAO; GAO, 2008)	130
Equação 12. Cálculo da contribuição não marinha (SOLURI, 2005)	132
Equação 13. Cálculo do fator de enriquecimento (LOYOLA et al., 2012)	145
Equação 14. Cálculos para a fração mássica de composição química reconstituída	148

Lista de Esquemas

Esquema 1. Troca Catiônica com ácido forte	59
Esquema 2. Troca Aniônica com base forte	59
Esquema 3. Mecanismos de formação do ácido clorídrico	129
Esquema 4. Formação de amônia através de processos de neutralização (FELIX; CARDOSO, 2004)	133

Lista de Abreviaturas

BVOCs- Biogenic Volatile Organic Compounds (compostos orgânicos voláteis biogênicos)

CI- Cromatografia Iônica

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente

COSA- Carbono Orgânico Solúvel em Água

COV- Compostos Orgânicos Voláteis

CPV- Calibrador Padrão de Vazão

CVV- Controlador Volumétrico de Vazão

D.P- Desvio Padrão

DMS- Dimethylsulphide (Sulfeto de Dimetila)

ESSE- Leste-Sudeste

E.T.- Elementos Traços

FE- Fator de Enriquecimento

HYSPLIT- Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectories

IC- Inorganic Carbon (carbono inorgânico)

ICP-AES- Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry (espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente)

ICP-MS- Inductively coupled plasma mass spectrometry (espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado)

INMET- Instituto Nacional de Meteorologia

MP_{2,5}- Material Particulado de diâmetro até 2,5 µm

MP₁₀- Material Particulado de diâmetro até 10 µm

MRC- Material de Referência Certificado

MSA- Methylsulfonic Acid (ácido metanossulfônico)

NCN- Núcleos de Condensação de Nuvens

NG- Núcleos de Gelo

NNO- Norte Nor-Oeste

OC- Organic Carbon (carbono orgânico)

OMS- Organização Mundial da Saúde

PM- Particulate Matter (material particulado)

PTS- Partículas Totais em Suspensão

SSW- su-sudoeste

SRM- Standard Reference Material (material de referência padrão)

TC- Total Carbon (carbono total)

TOC- Total Organic Carbon (carbono orgânico total)

VOCs- Volatile Organic Compounds (compostos orgânicos voláteis)

WCW- oeste-sudoeste

WSOC- Water-Soluble Organic Carbon (Carbono orgânico solúvel em água)

1

Introdução

O aumento na atividade industrial, como resultado do crescimento econômico das diferentes cidades, tem levado ao incremento das emissões de gases e partículas para a atmosfera, despertando o interesse tanto pelo ponto de vista químico quanto físico pelo estudo da poluição do ar. Os aerossóis, também chamados de material particulado, estão entre os principais poluentes atmosféricos. Estas partículas podem influenciar negativamente na saúde humana e nos ecossistemas por intervir em processos de grande importância para a natureza como, por exemplo, no ciclo das águas, do carbono e do nitrogênio, afetar o balanço energético da Terra, resultando nas mudanças climáticas. Além disso, causam, o empobrecimento da biodiversidade, aumento do efeito estufa, deterioração da camada de ozônio e na acidificação dos solos (PAOLETTI et al., 2010)

1.1

Aerossóis

Os aerossóis são suspensões líquidas relativamente estáveis constituídas por partículas sólidas ou gotículas dispersas num gás que podem alcançar diâmetros entre 10^{-9} e 10^{-4} m. Estas suspensões podem ser designadas também sob o nome de material particulado (MP, ou do inglês, Particulate Matter, PM) ou simplesmente partículas (STEINFELD, 1998). Com base em seus intervalos de tamanho estes podem se dividir em três classes: 1) ultrafinas ou núcleo de Aitken, aquelas com diâmetros menores que $0,1 \mu\text{m}$, 2) partículas finas ($\text{MP}_{2,5}$) ou de acumulação, com diâmetros aerodinâmicos menores do que $2,5 \mu\text{m}$ e 3) partículas grossas ($\text{MP}_{2,5-10}$) com diâmetros aerodinâmicos entre $2,5$ e $10 \mu\text{m}$. Cada tamanho

possui propriedades físicas e químicas diferentes e processos de emissão e remoção característicos (SOLURI, 2005).

Os aerossóis podem se originar a partir de processos de condensação dos gases e pela ação do vento sobre a superfície da terra. Partículas finas, de tamanho menor que $1\ \mu\text{m}$, são produto quase exclusivo da condensação de gases precursores como o ácido sulfúrico, amônia entre outros.

Na Figura 1 está ilustrado os processos envolvidos na produção, crescimento e eventual remoção das partículas de aerossol na atmosfera. O processo inicia com a emissão de gases precursores, que se mantêm suspensos na atmosfera e sofrem diferentes interações físicas e químicas, resultando em transformação de sua estrutura, tamanho e composição.

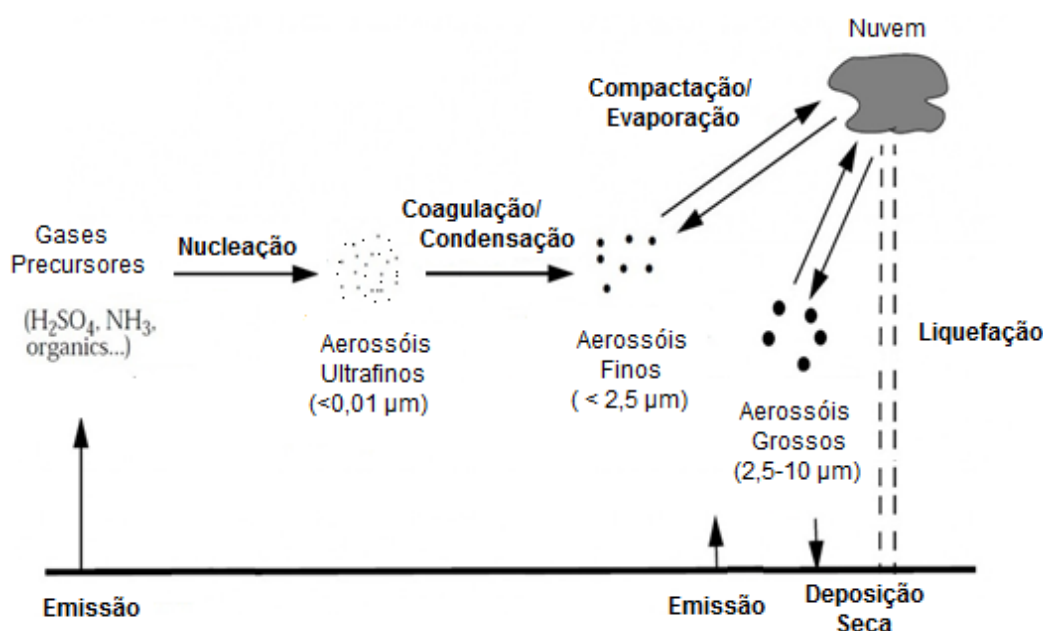


Figura 1. Produção, crescimento e remoção de aerossóis na atmosfera (JACOB, 1999)

Os gases precursores presentes na atmosfera sofrem processos de nucleação para gerar agrupamentos de moléculas gasosas conhecidas como aerossóis ultrafinos, cujos tamanhos estão na ordem de 10^{-3} e $10^{-2}\ \mu\text{m}$, podendo alcançar rapidamente tamanhos entre $0,01$ e $2,5\ \mu\text{m}$ ao sofrer processos de coagulação e condensação, produto das colisões das

partículas durante seus movimentos aleatórios. A formação de aerossóis de maior tamanho ocorre de forma mais lenta, já que as partículas são muito grandes para crescer rapidamente pela condensação dos gases e seus movimentos aleatórios são mais lentos, diminuindo as colisões e a taxa de coagulação. Os aerossóis finos gerados por meio de processos de condensação tendem a se acumular, já que são muito pequenas para se sedimentar, sendo grande parte destes removidos da atmosfera ao serem capturadas pelas gotículas de nuvem, onde experimentam processos de liquefação e finalmente são eliminados pela chuva. Entretanto, os aerossóis grossos (partículas entre 2,5 e 10 μm) são sedimentados, apresentando outra via de remoção, além da chuva, mostrando menores tempos de permanência na atmosfera (JACOB, 1999).

1.2

Composição química

Dentre os principais componentes do material particulado podem ser encontradas espécies solúveis em água, como ânions inorgânicos, compostos orgânicos, como ânions de ácidos monocarboxilados e dicarboxilados e em maior porcentagem cátions inorgânicos, como o Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{+2} e Ca^{2+} , característicos por estar presentes na crosta terrestre. Os compostos orgânicos solúveis em água (WSOC, do inglês Water-soluble organic compounds) representam entre o 10-90 % do conteúdo de carbono orgânico nos aerossóis finos, esta porcentagem varia dependendo da localização (DOMINGOS et al., 2012). A poeira mineral, os metais, metaloides e sais marinhos também fazem parte da composição do material particulado.

De acordo com seu tamanho a composição dos aerossóis pode mudar. Aerossóis de moda fina e grossa, cujos diâmetros aerodinâmicos são menores que 10 μm , estão constituídos principalmente por SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , compostos carbonáceos e sais marinhos (NaCl). Alguns elementos característicos da composição dos solos como Al, Ca, Fe, Si e Ti, também

fazem parte da sua composição. Alguns metais como Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn também estão presentes. Íons inorgânicos como SO_4^{2-} e NH_4^+ , se mostram predominantes nos aerossóis finos ($<2,5 \mu\text{m}$), ao contrário do Cl^- que é encontrado predominantemente em partículas grossas (QUEIROZ; JACOMINO; MENEZES, 2007).

Na troposfera, os aerossóis continentais têm uma composição química típica (Figura 2). Os componentes majoritários são o SO_4^{2-} (37%), o carbono orgânico (24%) e elementar (19%) e, em menor quantidade os íons inorgânicos de NO_3^- (4%) e NH_4^+ (11%). Os sulfatos e o carbono orgânico e elementar podem sofrer reações de condensação e combustão com gases como NH_3 e HNO_3 e compostos orgânicos presentes na atmosfera, modificando sua composição e gerando novos aerossóis (19%) (JACOB, 1999).

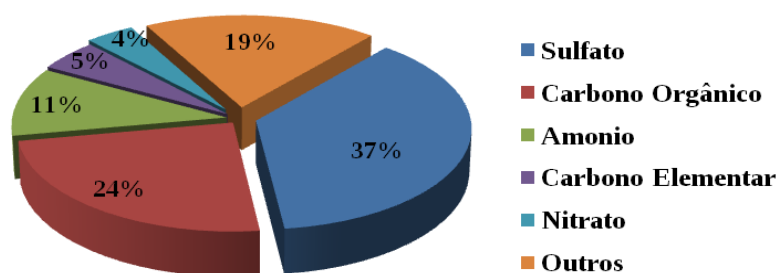


Figura 2. Composição típica dos aerossóis continentais. Fonte: Jacob (1999)

Na Tabela 1, encontra-se a composição elementar da crosta terrestre e as concentrações relativas dos metais estudados na região urbana do Rio de Janeiro. Metais como Ca, Mg, Fe e Al são elementos abundantes na crosta terrestre, entre tanto metais como Zn, Cu, Cr e V são encontrados em porcentagens menores do que 1% na natureza. Em estudos realizados por Loyola et al. (2009) sobre a composição química do MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$ foi observado que metais como Fe e Ca, provenientes da crosta, eram os mais abundantes em aerossóis MP_{10} , em contraste, metais pouco abundantes na natureza como o Cu, Zn e V estavam em maiores concentrações no $\text{MP}_{2,5}$ (LOYOLA et al., 2012).

Tabela 1. Composição elementar da crosta terrestre e concentrações relativas de metais em MP₁₀ e MP_{2.5}. Adaptado de: Loyola et al. (2012)

Metais	Concentração na crosta [ppb]	%metal na Crosta	%metal em MP ₁₀	%metal em MP _{2.5}
Ca	5,0 x 10 ⁷	22,1	55,7	14,2
Mg	2,9 x 10 ⁷	12,8	14,9	4,5
Mn	1,1 x 10 ⁶	0,5	0,3	0,9
Fe	6,3 x 10 ⁷	27,9	18,5	62,0
Zn	7,9 x 10 ⁴	<0,01	0,8	4,6
Cu	6,8 x 10 ⁴	<0,01	1,7	8,8
Cr	1,4 x 10 ⁵	<0,01	-	-
Al	8,2 x 10 ⁷	36,3	8,0	3,9
V	1,9 x 10 ⁵	<0,01	0,1	0,3

Como foi mencionado anteriormente, os compostos orgânicos solúveis em água estão presentes nos aerossóis. Os ácidos dicarboxílicos, cetocarboxílicos e α -dicarbonilos são classes importantes presentes nesta fração do material particulado, sendo produzidos por reações de oxidação fotoquímica. Estes ácidos encontram-se em todo tipo de ambiente, urbanos, naturais e marinhos, e são de grande interesse para a química da atmosfera por atuarem como núcleos de condensação (MENG et al., 2013).

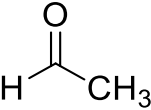
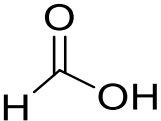
Os ácidos orgânicos presentes nos aerossóis atmosféricos podem se originar, principalmente, por emissões diretas da vegetação, pelos processos primários de queima de biomassa e emissões dos carros, por formação secundária através de conversão gás-partícula de diferentes precursores ou pela oxidação atmosférica natural de olefinas e hidrocarbonetos. Uma grande quantidade destes compostos são completamente solúvel em água, entre eles os ácidos monocarboxílicos,

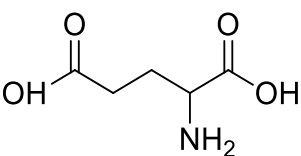
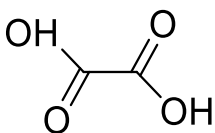
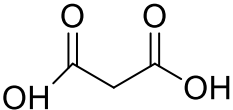
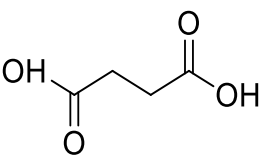
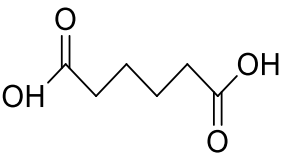
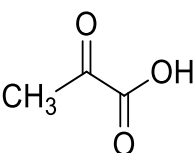
alcoóis, éteres com cadeia de até 6 carbonos; todos estes compostos são voláteis e podem ser encontrados nas partículas finas. Devido ao fato de possuir propriedades como polaridade forte, solubilidade e afinidade específica pela água, atividade superficial e higroscopicidade, os ácidos orgânicos apresentam características necessárias para atuar como núcleos de condensação de nuvens. (YU, 2000; CONG et al., 2015).

Analises por cromatografia iônica mostram que as espécies orgânicas que se encontram em fase condensada na atmosfera são, com frequência, ácidos monocarboxílicos, como o ácido fórmico e ácido acético, em maior quantidade, e ácidos dicarboxílicos, em uma menor proporção. O ácido fórmico é produzido pelas reações de oxidação de formaldeído, produto de oxidação do sulfeto de dimetila (DMS, do inglês, Dimethylsulphide) na atmosfera marinha, ou pode ser o produto da queima de biomassa, como o ácido acético (YU, 2000).

Em diferentes estudos ao longo dos anos, independente da região (urbana, continental, marítima ou remota) o ácido oxálico é o ácido dicarboxílico mais abundante, seguido do ácido succínico e do ácido malônico (KAWAMURA; SAKAGUCHI, 1999; RÖHRL; LAMMEL, 2001; SEMPÉRÉ; KAWAMURA, 2003). Algumas das fontes de ácidos orgânicos carboxílicos encontram-se na Tabela 2 (ZUL; ROZAINI, 2012).

Tabela 2. Fonte e estrutura dos ácidos orgânicos carboxílicos em aerossóis atmosféricos Fonte: Zul; Rozaini (2012)

Acido	Estrutura	Fonte
Ácido acético		Queima de combustíveis fósseis, queima de vegetação, incineração de matéria orgânica
Ácido Fórmico		Emissões veiculares, queima de matéria orgânica e vegetal.

Ácido Glutâmico		Escapamento de motor. Produto de aerossóis orgânicos secundários.
Ácido Oxálico		Escapamento de motor. Sistema Ciclohexeno-Ozônio. Plantas, fungos e bactérias, pela oxidação incompleta de hidratos de carbono.
Ácido Malônico		Queima de madeira. Escapamento de motor. Sistema Ciclohexeno-Ozônio.
Ácido Succínico		Produto de aerossóis orgânicos secundários. Queima de madeira. Escapamento de motor.
Ácido Adípico		Produto de aerossóis orgânicos secundários.
Ácido Pirúvico		Oxidação fotoquímica de isopreno liberado pelas árvores e plantas.

Alguns ácidos orgânicos, como os ceto-ácidos, podem ser removidos da atmosfera por meio de reações na fase gasosa. Devido a sua pouca estabilidade eles permanecem poucas horas na atmosfera, sofrendo decomposição através de processos de fotólise. Por outro lado, os ácidos carboxílicos podem ser removidos por reação com radicais OH ou por deposição seca e úmida, a primeira por meio de sedimentação e a segunda

através de remoção de gases e partículas por gotas de água nas nuvens (SOUZA, DE; CARVALHO, DE, 2001).

1.3

Classificação e fontes de aerossóis

Baseados nas diferentes fontes de emissão, origem e processos de formação os aerossóis podem ser classificados como primários e secundários (ALVES, 2005). Os aerossóis primários são emitidos na forma líquida ou sólida diretamente da fonte, natural ou antropogênica. As principais fontes antropogênicas estão localizadas nas zonas urbanas e industriais, sendo o produto de emissões de usinas termoeletricas, mineração e refinarias de petróleo. Nas zonas rurais as principais fontes dos aerossóis são a queima de biomassa e as emissões produto de atividades agrícolas. A indústria é a responsável pela liberação de grandes quantidades de poluentes nas diferentes etapas dos processos, os quais variam segundo a matéria prima e a tecnologia utilizada. Calcula-se que as atividades humanas e indústrias geram cerca de 60 a 80% do enxofre presente na atmosfera (CALVO et al., 2013). Dentre as atividades que produzem o maior número de poluentes estão as indústrias de fundição, mineração e cerâmica (SÁNCHEZ DE LA CAMPA et al., 2010)

Algumas fontes naturais de aerossóis primários são os mares e oceanos, desertos, solos, vulcões, vegetação, incêndios florestais e relâmpagos. Os solos áridos do Norte de África, Oriente Médio, Sul e Centro de Ásia emitem ao ano aproximadamente de 500 a 1500 Mt de poeira, emissões que exercem uma considerável influência sobre o clima e a qualidade do ar (GINOUX et al., 2004; MONKS et al., 2009).

Os oceanos são também uma fonte importante de aerossóis, eles geram partículas de sal marinho (spray) formadas pela eclosão de bolhas de ar nas cristas espumosas das ondas, gerando aerossóis de diâmetros $\geq 5 \mu\text{m}$. Devido a sua capacidade de interagir química e fisicamente com outras espécies de aerossóis e gases, podem afetar a qualidade do ar em

zonas costeiras (PIAZZOLA; TEDESCHI; DEMOISSON, 2015) e gerar fortes impactos na climatologia ao dispersar a luz e contribuir com o aumento dos núcleos de condensação de nuvens em regiões marinhas remotas, onde são desprezíveis outras fontes de material particulado (RUSSELL et al., 2002). Partículas microbianas, como as bactérias, fungos, esporas e pólen junto com as ceras cuticulares e fragmentos de folhas, são fontes primárias de aerossóis biogênicos (KOMMALAPATI; VALSARAJ, 2009).

Finalmente dentre as fontes esporádicas de aerossóis primários se encontram os vulcões, responsáveis pela emissão de partículas sólidas de enxofre e ácidos a altas temperaturas. As crateras dos vulcões emitem vapor de água, CO₂, SO₂, HCl, H₂, H₂S, HF, CO, HBr, N₂ e CH₄. Estes gases sofrem processos de oxidação na atmosfera, produzindo um número maior de compostos (CUOCO et al., 2013).

Os aerossóis secundários são resultado de reações químicas que ocorrem na atmosfera. Estes aerossóis se dividem em três grupos principais:

Aerossóis de sulfato, produzidos por reações químicas de oxidação na atmosfera a partir de precursores gasosos que levam à formação de SO₂ e H₂S. Também podem ser o resultado de processos naturais, como emissões de vulcões, processos antropogênicos, como queimadas, ou emissões biogênicas de DMS, gerado por algumas espécies de fitoplâncton no oceano. Os aerossóis de sulfato têm um papel importante no esfriamento do planeta, pois possuem a capacidade de absorver ou espalhar a radiação solar incidente, impedindo que esta alcance a superfície terrestre (PENNER, J.E. AND ANDREAE, M. AND ANNEGARN, H. AND BARRIE, L. AND FEICHTER, J. AND HEGG, D. AND JAYARAMAN, A. AND LEITSCH, R. AND MURPHY, D. AND NGANGA, J. AND PITARI, 2001).

Aerossóis de nitrato, em sua grande maioria de origem antropogênica, são gerados a partir de processos de oxidação do NO_x, em altas temperaturas (STEINFELD, 1998). O NO reage com O₃ ou com radicais

peróxidos para converter-se parcialmente em NO_2 . Este pode reagir também com OH para formar HNO_3 . Por outro lado, moléculas de NO_3 podem interagir também com NO_2 para estabelecer um equilíbrio com N_2O_5 , o qual, junto com o HNO_3 e na presença de água dá origem ao aerossol NO_3^- (YEATMAN; SPOKES; JICKELLS, 2001).

Aerossóis orgânicos, encontrados no material particulado, constituem uma grande parte da fração fina. Estes aerossóis são uma mistura complexa onde se pode encontrar n-alcanos, ácidos n-alcanóicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), álcoois, sacarídeos, entre outros que são emitidos de forma direta a partir de fontes naturais ou antropogênicas, como as emissões veiculares, queima de madeira entre outros (CHOI et al., 2015).

1.4

O aporte dos oceanos: aerossóis marinhos

Os oceanos são fontes importantes de aerossóis naturais, contribuindo nos ciclos do carbono e do nitrogênio através do intercâmbio de partículas com a atmosfera. Também ajudam na formação de aerossóis de enxofre, os quais são liberados na forma de DMS pelo fitoplâncton. Estes processos acontecem em áreas oceânicas de alta produtividade primária, onde o DMS é convertido em sulfato e sulfonato de metano, dando origem a aerossóis de tamanhos micrométricos que são liberados à atmosfera, afetando o albedo das nuvens e o clima (CLAEYS et al., 2010). A água do mar, junto com o sal marinho, é transferida à atmosfera através de bolhas de ar presentes na superfície dos oceanos. A água é evaporada e o sal, na forma de partículas, permanece suspenso na atmosfera sendo arrastado pelo vento.

Organismos fotossintéticos presentes nos oceanos emitem gases que desempenham um papel importante na química atmosférica de uma dada região. Estes gases são conhecidos como compostos orgânicos voláteis biogênicos (BVOCs, do inglês, Biogenic volatile organic compounds) e

atuam na formação do ozônio e prolongam o tempo de vida de gases como o CO e CH₃ (GANTT et al., 2009). Os compostos orgânicos voláteis (VOCs, Volatile organic compounds) reagem facilmente com radicais hidroxilas, ozônio e nitrato, aumentando a produção de O₃ quando o NO_x está presente em quantidades consideráveis. Também contribuem na formação de radicais peróxidos (RO₂) e de peroxiacetilnitrato (PAN) e outros compostos que alteram a capacidade de oxidação da atmosfera. (LIAKAKOU et al., 2007). Simulações estatísticas mostram que compostos orgânicos marinhos podem aumentar as concentrações de MP_{2,5} em cerca de 5% em algumas cidades costeiras. Este aumento é atribuído principalmente às emissões de matéria orgânica primária e, em menor proporção, às emissões de compostos orgânicos voláteis biogênicos. Aumento nas concentrações de MP_{2,5} de até 50% em zonas remotas do oceano e 25% em áreas costeiras foram observadas quando as emissões orgânicas marinhas estavam presentes (GANTT; MESKHIDZE; CARLTON, 2010).

1.4.1

Composição aerossóis marinhos

Na atmosfera marinha os aerossóis podem apresentar uma variedade de tamanhos, cujo diâmetro pode variar entre 0,02 µm a 400 µm. Partículas com diâmetros superiores a 2µm são o produto de processos mecânicos que incluem materiais derivados da crosta, intemperismo e sal marinho. Partículas menores são associadas a transições de fases e reações químicas na atmosfera, contribuindo com uma porcentagem maior aos aerossóis marinhos.

As concentrações destes aerossóis podem variar de uma região para outra. Padrões climáticos, a velocidade e direção dos ventos e os eventos de precipitação exercem forte influência. Os ventos são os responsáveis pelo transporte de longas distâncias. Entretanto, a chuva atua como um limpador, reduzindo as concentrações. Dentre as fontes naturais dos

aerossóis marinhos encontram-se o spray marinho, matérias biogênicas, fumaça de incêndios e produtos de conversão natural de gás para partículas, especialmente observadas em espécies de sulfato (PRESTON, 1992).

Segundo O'Downd et al. (2004), a composição dos aerossóis marinhos varia ao longo do ano, distinguindo-se dois períodos, em particular: um de alta atividade biológica e grandes concentrações de clorofila, característico da época de primavera e outono, e outro, de baixa atividade biológica, no inverno. Ao analisar os aerossóis coletados durante os dois períodos nomeados, eles encontraram: sais inorgânicos, carbono orgânico total (do inglês, Total Organic Carbon, TOC), carbono orgânico solúvel e carbono orgânico insolúvel em água, cujas concentrações variam de um período a outro. No período de baixa atividade biológica, 75% do total dos aerossóis corresponde ao sal marinho, 10% ao sulfato não marinho (do inglês, non-sea-salt, nss) e 15% ao TOC. Em contraste, no período de alta atividade biológica, as porcentagens mudam; a fração de TOC aumenta contribuindo com 65% da massa total dos aerossóis, as partículas de sal marinho constituem 10% e, finalmente, os sulfatos não marinhos completam a massa com 25%. Também observaram que a contribuição mais significativa de TOC encontra-se no modo fino dos aerossóis, em contraste da fração grossa, onde os principais aportes são dados pelo carbono orgânico insolúvel com 45%, e, em menor proporção, pelo carbono orgânico solúvel em água com 18% (O'DOWD et al., 2004).

Amostras de aerossóis marinhos coletados em Amsterdã por Claeys e colaboradores (2010), no verão, mostraram que o sal marinho predominou na composição dos aerossóis na fração fina e grossa, com uma porcentagem de 83 a 91% da soma total da massa dos aerossóis coletados, seguido pelo sulfato não marinho, compostos orgânicos insolúveis em água, atribuídos à biomassa marinha primária, produzida durante a florescência de fitoplâncton. A matéria orgânica solúvel em água contribuiu com, 2,8 % na fração fina dos aerossóis, sendo o ácido metanossulfônico (MSA) o componente mais abundante e os ácidos

dicarboxílicos e organosulfatos componentes minoritários, dentre este grupo de compostos (CLAEYS et al., 2010).

Outros compostos encontrados em análises de aerossóis são o ácido láctico e o ácido glicólico, hidroxiácidos de baixo peso molecular, que podem ser encontrados na fase gasosa ou como partículas na atmosfera marinha devido à presença de fitoplâncton ao longo da região oceânica. O ácido fórmico e acético também contribuem na composição destes dois aerossóis marinhos. Miyazaki e colaboradores (2014) observaram que, em períodos de maior influência biológica, o ácido láctico e acético encontram-se em maior concentração. Estas concentrações são reduzidas quase à metade em períodos de baixa influência biológica, sugerindo que a produção desses ácidos está associada com a biota marinha (MIYAZAKI; SAWANO; KAWAMURA, 2014).

1.5

Efeitos dos aerossóis no clima

Os aerossóis podem afetar o sistema climático através de mecanismos físicos, por meio de efeitos diretos ou indiretos, devido à capacidade que têm estas partículas de espalhar e absorver a radiação solar e de atuar como núcleos de condensação de nuvens (NCN) e núcleos de gelo (NG). Essas propriedades estão relacionadas com a composição química das partículas.

1.5.1

Efeitos diretos

Os aerossóis afetam de forma direta o fluxo da radiação solar na superfície através das propriedades óticas como a dispersão, absorção e emissão. Uma alteração no fluxo da energia solar leva a variações na

temperatura da atmosfera, dos oceanos e das camadas da Terra (PÖSCHL, 2005).

As mudanças na composição da atmosfera pela presença de novas substâncias naturais e antropogênicas, levam a variações no fluxo de energia da radiação solar e terrestre (Figura 3). Variações negativas produzem o resfriamento da superfície da Terra. Estas são causadas pelo espalhamento da radiação solar por parte dos aerossóis e das nuvens. Variações positivas tais como a absorção de radiação terrestre por parte dos gases responsáveis do efeito estufa (CO_2 , CH_4 , N_2O e PFC) e as nuvens, levam ao aquecimento da superfície da Terra (LOHMANN; FEICHTER, 2004).

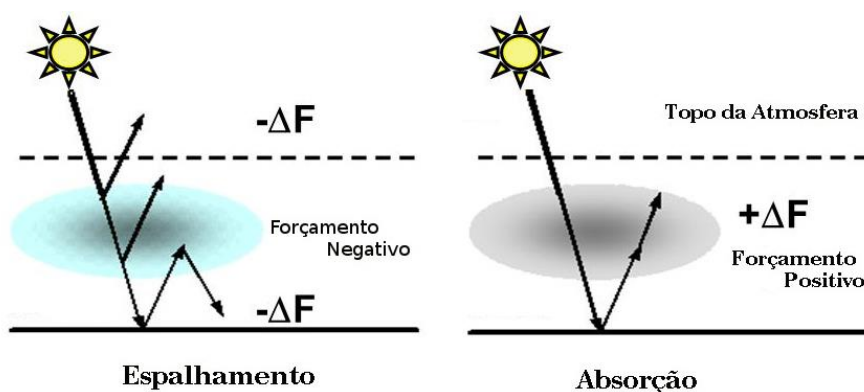


Figura 3. Efeitos diretos dos aerossóis. Fonte: <http://slideplayer.com.br/slide/367496/>. Acesso em: 7 junho 2015

As nuvens exercem também um papel importante no ciclo energético da atmosfera, atuando da seguinte forma: as mais densas, que ficam na parte baixa, têm a função de refletir a radiação solar para o espaço, enquanto as nuvens finas, que se encontram mais elevadas, permitem a passagem da radiação e bloqueiam a radiação infravermelho que é emitida pela Terra.

Propriedades tais como o tamanho, a distribuição, a forma, a composição e a dependência espectral das partículas, afetam a eficiência do espalhamento da radiação incidente ao interagir com o vapor de água

presente na atmosfera, como por exemplo, os aerossóis biogênicos. Essas partículas apresentam tamanhos muito próximos ao comprimento de onda da luz visível, sendo eficientes espalhadores (ARTAXO et al., 2006). Por outro lado, as partículas provenientes da queima de biomassa podem diminuir até 70% da radiação incidente. Essas partículas impedem o fluxo solar direto e absorvem parte da radiação, aumentando a radiação difusa e afetando os ecossistemas (KAUFMAN; NAKAJIMA, 1993; ECK, 2003).

1.5.2

Efeitos indiretos

Os aerossóis exercem uma influência no balanço radiativo terrestre através de mecanismo ou efeitos indiretos, modificando a composição das nuvens, alterando as precipitações e afetando os ciclos hidrológicos (LOHMANN; FEICHTER, 2004).

O primeiro mecanismo indireto é o *Efeito Albedo (Efeito Twomey)*. Esse efeito está relacionado com o aumento dos níveis de aerossóis na atmosfera, possivelmente de fontes antropogênicas, que tende a aumentar o número de núcleos de condensação de nuvens, provocando um aumento da radiação solar refletida. Portanto, uma quantidade menor de radiação atinge a superfície da Terra causando o resfriamento. Nuvens formadas pela mistura de água líquida e gelo são também afetadas pelos aerossóis, pois estes atuam como núcleos de gelo (NG) ao entrar em contato com gotas super-resfriadas das nuvens, iniciando o congelamento de gotículas ou atuando como núcleos de deposição (ACKERMAN et al., 2000).

Um segundo efeito indireto está relacionado com o tempo de vida da nuvem e da precipitação (Figura 4). As nuvens são formadas por cristais ou gotículas de gelo, sustentadas pelo vapor de água proveniente da evaporação de rios e lagos. Essas gotículas se chocam entre si para formar gotas de tamanho maior. Quando alcançam o peso e a altura suficientes a nuvem fica sobrecarregada e produz a chuva (ANDREAE; ROSENFELD, 2008).

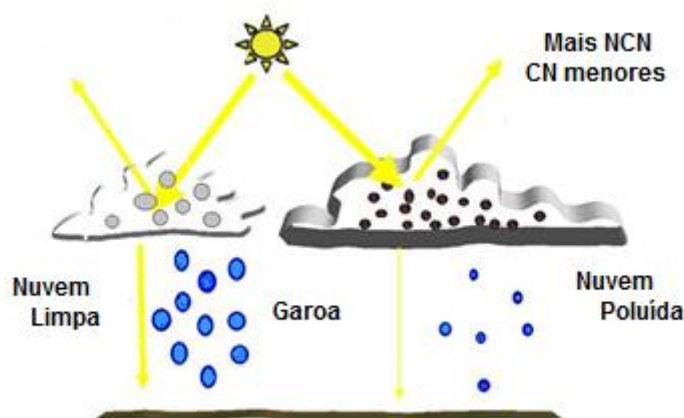


Figura 4. Efeito dos aerossóis na precipitação. Fonte: <http://slideplayer.com.br/slide/367496/>. Acesso em: 7 junho 2015

Quando o ambiente se encontra livre de poluentes, o número de NCN é menor. Estes disputam o vapor de água, crescendo rapidamente e colidindo com gotículas menores, caindo, em seguida como chuva. No caso da atmosfera se encontrar poluída, o número de NCN que disputa o vapor de água existente é maior, impedindo que as gotas aumentem seu tamanho e precipitem; as gotículas são evaporadas e a água, junto com os aerossóis, são elevadas pelas correntes de ar, sendo transportadas a outros locais (ARTAXO et al., 2006; ANDREAE; ROSENFELD, 2008).

1.6

Região de estudo: Município do Rio de Janeiro

A região metropolitana do Rio de Janeiro é uma zona que se caracteriza por uma alta atividade industrial, onde se destacam os setores da petroquímica, metalúrgica, plásticos, tintas e produtos de química fina, localizados em municípios como Duque de Caxias, Niterói, São Gonçalo, Nova Iguaçu, Belford Roxo, Seropédica e Santa Cruz (INEA, 2013). Dentro dos municípios que compõem essa região encontra-se o município do Rio de Janeiro, dividido em 160 bairros agrupados em quatro zonas (Figura 5): oeste, norte, central e sul, com uma população de 6.453.682 em uma área de 1.197,463 km² (PERFEITURA DO RIO DE JANEIRO, 2015).



Figura 5. Zonas do município de Rio de Janeiro Fonte: <http://www.rio.rj.gov.br/dlstatic/10112/4290214/4105682/06.AnexoVIDescricaoMapadaAreadePlanejamento5.pdf>. Acesso em: 7 junho 2015

Três dos quatro pontos de amostragem estão localizados na zona sul, que cobre uma área de 43,87 Km² e está formada por 18 bairros: Botafogo, Catete, Copacabana, Cosme Velho, Flamengo, Gávea, Glória, Humaitá, Ipanema, Jardim Botânico, Lagoa, Laranjeiras, Leblon, Leme, Rocinha, São Conrado, Urca e Vidigal. Esta zona está localizada entre o Maciço da Tijuca, o Oceano Atlântico e a Baía de Guanabara e se caracteriza por altas declividades nas encostas sul e sudeste do Maciço e por praias formadas pela acumulação de sedimentos marinhos (PERFEITURA DO RIO DE JANEIRO, 2015).

Um último ponto de amostragem encontra-se na zona oeste do município, que integra 36 bairros e conta com uma população de 2.614.728 de habitantes, representando 41,36% da população total do município do Rio de Janeiro. A zona oeste caracteriza-se por ter uma forte atividade econômica, com a participação dos distritos industriais de Campo Grande, Palmares, Paciência e Santa cruz (INSTITUTO RIO, 2015)

1.6.1

Estudos realizados na região

Campanhas de monitoramento de poluentes atmosféricos para determinar a qualidade do ar e desenvolver projetos de controle para diminuição dos impactos ambientais, foram implantados no estado do Rio de Janeiro desde o ano de 1967, pela antiga Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA), com a instalação de estações semiautomáticas de amostragem de poluentes. A partir de 2007, as campanhas de monitoramento de poluentes atmosféricos foram assumidas pelo Instituto Estadual do ambiente (INEA), dividindo o estado do Rio de Janeiro em quatro áreas de estudos: Região Metropolitana, Região do Médio Paraíba, Região do Norte Fluminense e a Região Serrana.

Atualmente, o INEA conta com 116 estações semi-automáticas responsáveis pela coleta de material particulado e 58 estações automáticas, encarregadas de realizar medições contínuas de poluentes como NO_x, CO, SO₂, O₃, HC, COV, partículas de PTS, MP₁₀ e MP_{2.5} e fornecer informações meteorológicas. Estas estações encontram-se distribuídas ao longo das 4 regiões de estudo (INEA,2015).

Além do INEA a cidade do Rio de Janeiro conta com uma rede de monitoramento própria, criada em 1996 pela secretaria Municipal de Meio Ambiente, cujas atividades foram reativadas no ano de 2008 através do convênio efetuado pela Prefeitura da cidade de Rio de Janeiro e a PETROBRAS com a criação do programa Monitor-Ar. Esta rede conta com um total de oito estações fixas automáticas para monitoramento de partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio, hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio, assim como, parâmetros meteorológicos como, temperatura, umidade relativa, direção e velocidade do vento. As estações encontram-se localizadas nos bairros de São Cristóvão, Copacabana, Centro, Irajá, Bangu, Campo Grande, Tijuca e Pedra de Guaratiba (PREFEITURA DO RIO DE JANEIRO, 2013).

Estudos de caracterização química de material particulado têm sido realizados no estado do Rio de Janeiro nos últimos 10 anos. No entanto, poucos estudos são realizados exclusivamente nas zonas costeiras. Soluri et al. (2005) através da caracterização química das frações grossa (MP_{10}) e fina ($MP_{2,5}$) de material particulado, identificou as principais fontes e processos de formação de aerossóis que contribuem para a atmosfera da cidade do Rio de Janeiro. Nesse trabalho filtros com material particulado, coletado durante um ano (2003-2004), em dez diferentes pontos distribuídos ao redor da cidade (Gávea, Honório Gurgel, Jacarepaguá, Campo Grande, Tijuca, Ilha do Fundão, Guaratiba, Recreio dos bandeirantes, Santa Cruz e Realengo) foram analisados por duas técnicas analíticas. As concentrações de íons inorgânicos como, NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} foram determinadas por cromatografia iônica (CI). Por outro lado metais como Al, Fe e Ti foram quantificados por ICP-MS. No trabalho foi observado que os íons SO_4^{2-} e NH_4^+ apresentam maiores concentrações no material particulado fino, enquanto o NO_3^- , Cl^- e Na^+ se encontram majoritariamente nas partículas grossas. Além disso, concluiu-se que a principal fonte de material particulado grosso era de origem natural como a ressuspensão do solo e o sal marinho. Por outro lado, o material particulado fino foi em grande parte, produto da queima de combustíveis fósseis, responsáveis pelos aerossóis secundários e carbono elementar (SOLURI, 2005).

Com a finalidade de avaliar como as características geográficas afetam as concentrações de PTS, Sella et al. (2006) analisaram filtros coletados no período de um ano (2004-2005), na região costeira do Rio de Janeiro, no município de Niterói. Dois pontos com características geográficas diferentes foram selecionados: 1) localizado em frente ao mar e, 2) numa rodovia com alto fluxo veicular. Nas amostras coletadas foram identificados por ICP-AES metais, tais como Ca, Mo, Mn, Ti, V, Zn e K. Os resultados obtidos mostraram que as concentrações mínima e máxima de PTS para o ponto 1 foram de $23,1 \mu g m^{-3}$ e $659 \mu g m^{-3}$, respectivamente. Concentrações menores de PTS foram encontradas para o ponto 2, sendo: $24,5 \mu g m^{-3}$ para a concentração mínima e $55,6 \mu g m^{-3}$ para a concentração

máxima. As concentrações altas em locais com influências marítimas foram explicadas pelo fato dos aerossóis marinhos possuírem um diâmetro aerodinâmico maior. Quanto aos metais, o V foi o elemento com maior concentração, em especial no ponto 1. As concentrações elevadas deste metal foram obtidas como resultado do fenômeno de ressurgência, em episódios de ventos fortes do Nordeste. Finalmente, através de análise de componentes principais (do inglês, principal component analysis, PCA) foi identificado para o ponto 1 fontes de aerossóis continental e marinha e para o ponto 2 as emissões veiculares foram a principal fonte de metais para a atmosfera (SELLA et al., 2006).

Trabalhos mais recentes têm buscado avaliar os efeitos do clima na concentração de material particulado. Para avaliar esse impacto, do Nascimento et al. (2010) analisaram a presença de P, Mn, S, Pb, Sr, através da técnica de fluorescência de raios X, em amostras de PTS coletadas no período seco e chuvoso durante o ano 2002 em Ilha Grande, Rio de Janeiro. Os resultados obtidos mostraram concentrações médias de PTS de 27 ng m^{-3} , 11 ng m^{-3} , 159 ng m^{-3} e 4.3 ng m^{-3} para P, Mn, S, Pb e Sr, respectivamente. Os resultados mostraram que não existe variação significativa entre os dois períodos, com exceção do S, cuja concentração é 60% maior na estação seca em comparação com a estação chuvosa, devido a queima de biomassa e presença de aerossóis marinhos. Também observaram que elementos como Pb, Mn e P tem como fonte principais emissões urbanas e industriais (do NASCIMENTO, et al., 2011).

O grupo de pesquisa do Laboratório de Química Atmosférica da PUC-Rio tem desenvolvido trabalhos de pesquisa sobre o tema. Gioda et al. (2010) estudou a composição de material particulado MP_{10} de amostras coletados entre outubro do 2008 e setembro do 2009 em locais urbanos, industriais e rurais do Rio de Janeiro. As amostras foram tratadas e analisadas por Cromatografia de íons (CI) para determinação de ânions (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) e cátions (Na^+ , K^+ , Mg^{+2} e Ca^{2+}). Outras análises realizadas foram para, quantificação de Carbono orgânico solúvel em água (COSA), pela técnica do TOC e finalmente, determinação de metais (Al, Cd, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb, V, Ti e Si) por ICP-MS. As concentrações médias

de MP_{10} encontradas foram de $34 \mu g m^{-3}$, $47 \mu g m^{-3}$ e $71 \mu g m^{-3}$ para locais rurais, urbanas e industriais, respectivamente. Também observaram um aumento da concentração de material particulado nos meses de maio a setembro, atribuído à estagnação das massas de ar, e consequentemente aumento do tempo de residência dos aerossóis. Nesse período, os casos de hospitalização por doenças respiratórias foram maiores, sendo associados com a exposição de poluente atmosféricos, mostrando possíveis conexões entre os aerossóis e a deterioração da saúde (GIODA et al., 2011). Outro estudo, desenvolvido por Mateus et al. (2013), foi para avaliar a composição de material particulado na região metropolitana do Rio de Janeiro. Em seu trabalho foram analisadas amostras coletadas na região industrial de Santa Cruz e na área rural de Seropédica durante os meses de agosto de 2010 a julho de 2011, utilizando as técnicas analíticas de cromatografia de íons, ICP-MS e ICP-OES. No trabalho foram encontradas concentrações menores de PTS na área rural e concentrações muito próximas de $MP_{2,5}$ nas duas áreas estudadas. Este comportamento foi explicado com base ao tamanho de partículas; partículas de menor tamanho podem ser transportadas facilmente às longas distâncias, enquanto a partículas com maior tamanho são depositadas em lugares próximos das fontes de emissão. As concentrações médias anuais para PTS encontradas foram $63,1 \mu g m^{-3}$ e $34 \mu g m^{-3}$ para os dois pontos de amostragens localizados na região industrial e $41,4 \mu g m^{-3}$ para a área rural. Por outro lado concentrações de $12,4 \mu g m^{-3}$, $12,1 \mu g m^{-3}$ e $7,4 \mu g m^{-3}$ foram encontradas para $MP_{2,5}$ para os dois pontos na região industrial e para o ponto na área rural (MATEUS et al., 2013).

Estudo de caracterização química de aerossóis no Rio de Janeiro é relativamente recente, e em sua grande maioria se centram na determinação da concentração média deste, sendo ainda poucas as pesquisas feitas para determinar os diferentes elementos que compõem o material particulado e as implicações que estes têm na saúde e no meio ambiente. A maior parte dos trabalhos se concentraram na análise de material particulado emitido, especialmente, nas zonas industriais, áreas caracterizadas por altos níveis de emissões, com a finalidade de levar a um

maior controle e promover políticas ambientais que ajudem a regular os poluentes emitidos.

O Rio de Janeiro possui um litoral extenso, mas são poucas as informações que se têm da influência e do aporte do oceano na emissão e formação de aerossóis. A finalidade deste trabalho, além de obter informações sobre os constituintes dos aerossóis e suas concentrações, busca entender qual é o papel do transporte continente-oceano na composição destes e como estas partículas podem contribuir com as mudanças climáticas.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Estudar a composição química e a concentração de material particulado coletado na orla marítima da zona sul (Botafogo, Copacabana e Gávea) e oeste (Recreio dos Bandeirantes) do Rio de Janeiro, identificar possíveis fontes e avaliar o transporte continente-oceano e de longas distâncias.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar a concentração em massa de MP_{10} e $MP_{2,5}$ e os níveis na atmosfera, empregando análise gravimétrica.
- Quantificar os níveis dos íons inorgânicos (F^- , NO_2^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} , Li^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ e Ca^{2+}) e ácidos orgânicos ($CH_2(COO)_2^{2-}$, $(C_2O_4)^{2-}$, $CHOO^-$, $C_2H_3O_2^-$) solúveis em água, associados ao material particulado, por cromatografia de íons.
- Quantificar metais (Al, Zn, Fe, Cu, Cr, Pb, V, Ni, Ti, Mn e Cd) presente no MP, através de extração ácida e análise por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).
- Avaliar a influência antropogênicas, estação do ano e transporte de longa distância na composição química das amostras, utilizando ferramentas estatísticas, trajetórias e dados meteorológicos.

3 Parte Experimental

3.1 Pontos de Amostragem

A região metropolitana no Rio de Janeiro é considerada, segundo o relatório do INEA 2015, como a segunda região com a maior concentração de população, veículos e indústrias do Brasil, gerando grandes quantidades de poluentes, contribuindo com o aumento da poluição ambiental. Na atualidade, esta região conta com 30 estações semi-automáticas de monitoramento da qualidade do ar a cargo do INEA; dos quais foram escolhidos três pontos de amostragem de material particulado para o presente estudo. Os pontos selecionados próximos à costa foram Recreio dos Bandeirantes, Botafogo e Copacabana. No **Recreio dos Bandeirantes** (-22,989947°, -43,414546°) o ponto selecionado está localizado na avenida Salvador Allende, a uma distância aproximada de 3,1 Km do litoral. Esta zona caracteriza-se por ter uma quantidade mínima de edificações, uma extensa área de árvores, e um fluxo veicular de moderado a leve ao longo da semana. A estação de **Botafogo** (-22,953125°, -43,176123°) está localizada na Avenida Venceslau Braz e a estação de **Copacabana** (-22,96741054°, -43,18724182°) na Rua Tonelero. Os últimos dois pontos de amostragem encontram-se localizados a uma distância aproximada de 0,5 Km e 0,8 Km da praia de Botafogo e Copacabana, respectivamente. Estas duas estações de monitoramento se caracterizam por estarem localizadas em áreas residenciais com uma grande quantidade de edificações e um intenso fluxo de veículos leves e pesados, principalmente ônibus.

Com a finalidade de observar claramente a influência do transporte Continente-Oceano do material particulado, um quarto ponto de amostragem foi escolhido: **Gávea, PUC-Rio** (-22,9788226°, -43,2332492°): Este ponto não faz parte da rede de monitoramento do INEA. O amostrador

foi instalado no prédio Cardeal Leme, no teto do Decanato da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Este ponto está localizado na Avenida Padre Leonel Franca a 2.0 km da praia do Leblon, e a poucos metros das obras da Linha 4 do metrô. Os pontos de amostragem estão apresentados na Figura 6.

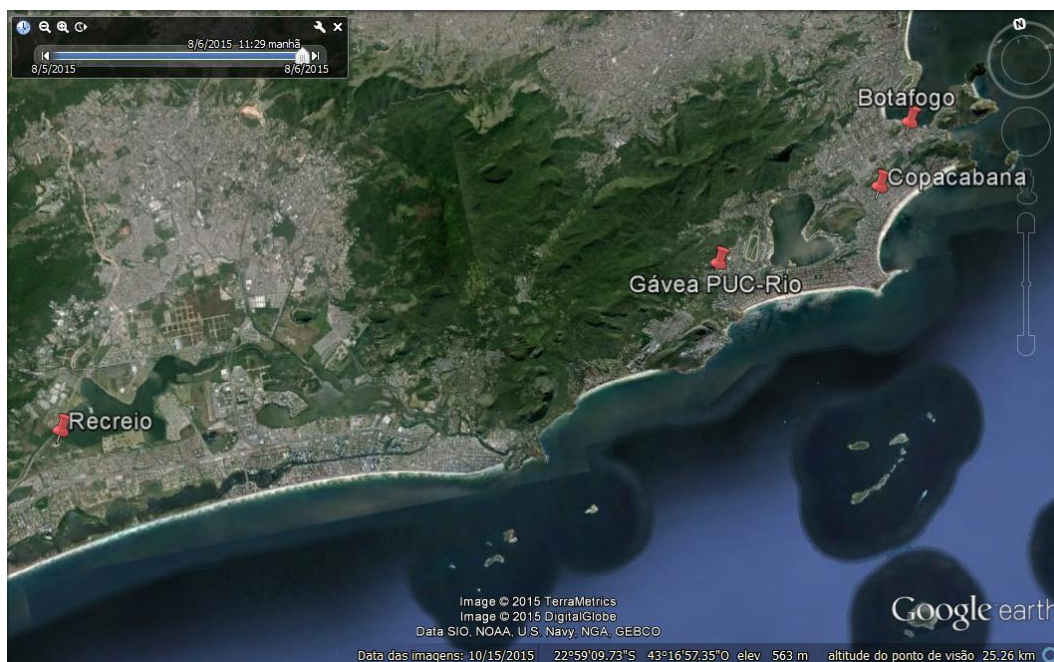


Figura 6. Vista Panorâmica das áreas de estudo, com os pontos selecionados. Fonte: Google Earth

3.2 Amostragem

As amostras de material particulado fino ($MP_{2,5}$) e grosso (MP_{10}) das estações de Recreio, Botafogo e Copacabana foram coletadas pelo INEA, enquanto que as amostras do ponto Decanato, PUC-Rio, foram coletadas pelos alunos do grupo de pesquisa do Laboratório de Química Atmosférica, conforme as normas ABNT-NBR 9547/86 (MP_{10}) e ABNT-NBR 13412/95 ($MP_{2,5}$).

3.2.1

INEA

As amostras fornecidas pelo INEA foram coletadas em amostradores de grande volume (AGV), da Energetica, por um período de 24 horas, a cada seis dias, empregando filtros fibra de vidro (Millipore) e vazão média de 1,16 metros cúbicos por minuto. Durante o período compreendido entre os meses de junho a dezembro de 2014 foram coletadas 14 amostras de MP₁₀ e 28 amostras de MP_{2,5}. Os filtros identificados e classificados pelos meses de amostragem foram armazenados a uma temperatura de -22 °C até 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. A massa do material particulado armazenada no filtro de fibra de vidro foi obtida por análise gravimétrica, fazendo as pesagens dos filtros antes e após a coleta, com ajuda de uma balança analítica (Mettler, Suíça $\pm 0,0002$ g). Os dados das concentrações do material particulado MP₁₀ e MP_{2,5} foram obtidos empregando a massa pesada e os dados de vazão e tempo de amostragem.

3.2.2

Gávea, PUC-Rio

As coletas de MP neste local foram realizadas com amostradores de grandes volumes da TISCH Environmental, USA, Hi-Vol modelo TE 6080 para partículas de tamanho inferior ou igual a 2.5 micra e um Hi-Vol modelo TE 6001 para material de tamanho inferior ou igual a 10.0 micra. Os equipamentos foram instalados no teto do prédio do Decanato da PUC-Rio. O prédio conta com 12 andares, alcançando uma altura aproximada de 39 m do solo. Os equipamentos foram localizados acima de uma base a 1 m de altura do teto, com uma distância de 2,0 m entre eles, para evitar qualquer interferência (Figura 7).



Figura 7. Amostradores instalados na Gávea PUC-Rio

Os Hi-Vol, ou amostradores de grandes volumes, são equipamentos capazes de aspirar uma quantidade determinada do ar ambiente por meio de uma bomba de vácuo. O ar é filtrado e as partículas depositadas no filtro. O tempo de amostragem é de 24 h, com vazão em torno a 1,13 metros cúbicos por minuto. A geometria da cabeça de separação, localizada na parte superior do amostrador, permite a segregação de partículas com diâmetros aerodinâmico menor ou igual a 2.5 micra para o Hi-Vol TE 6080 e partículas menores ou iguais a 10.0 micra para o Hi-Vol TE6001. As partículas foram coletadas em filtro de fibra de vidro e Quartzo.

O ar do ambiente entra através da cabeça de separação e é levado a uma zona de amortecimento (Figura 8), onde é direcionado para uma zona de fracionamento e impactação, onde as partículas de tamanhos superiores impactam em um anel poroso, que contém um óleo especial, ficando retidas nela. As partículas que conseguem atravessar são depositadas finalmente no filtro alojado no porta filtro do amostrador.

Para garantir uma vazão operacional constante ao longo da amostragem, os Hi-Vol tem um controlador volumétrico de vazão (CVV) do tipo tubo Venturi, fornecido com um moto-aspirador, responsável pelo vácuo no CVV. O controle da vazão é o resultado do estrangulamento e aceleração do fluxo de ar através do Venturi. Em algum ponto, a corrente de ar alcança uma velocidade próxima à velocidade do som, obtendo-se uma vazão próxima da crítica, pouco afetada por alterações da temperatura, pressão ou perda de carga no filtro ao longo da amostragem, sempre e quanto haja vácuo suficiente na unidade (COÊLHO DIAS, 2012).

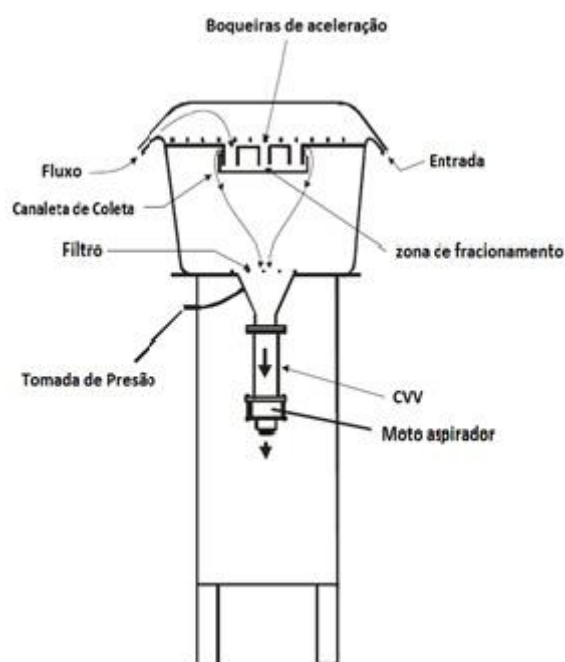


Figura 8. Esquema do funcionamento do Hi-Vol (COÊLHO DIAS, 2012)

3.2.2.1

Calibração dos Amostradores

Os equipamentos foram calibrados empregando o kit de calibração fornecido pela TISCH Environmental, constituído por um calibrador padrão de vazão (CPV) de orifício variável, dois manômetros de coluna d'água e uma placa adaptadora. Foi preciso calibrar o CVV para garantir que a vazão real (Q_r) se mantivesse em $1,13 \pm 7\%$.

A relação de calibração foi feita empregando-se o CPV previamente calibrado pela TISCH Enviromental, o qual possui uma curva de calibração da forma da equação da reta, $Y = 1,6472X + 0,0135$ e coeficiente de correlação igual a 1,00. O CPV foi instalado ao amostrador através de uma placa adaptadora e conectado a um dos manômetros na saída do calibrador. Um segundo manômetro foi conectado à tomada de pressão de estagnação, localizada na parte lateral do corpo do amostrador (Figura 9); uma vez conectados os manômetros, foi ligado o aparelho e aquecido até atingir o equilíbrio térmico. Em seguida, obteve-se os dados da pressão diferencial do filtro (dH_f), dado pelo manômetro conectado no corpo do amostrador, e a pressão diferencial do calibrador (dH_c), dada pelo manômetro do CPV. Os diferenciais de pressão foram obtidos através da soma dos valores “para acima” e “para baixo” observado nos manômetros. Uma vez recompilados os valores, os aparelhos foram desligados. O procedimento foi repetido cinco vezes variando a abertura do orifício do CPV.

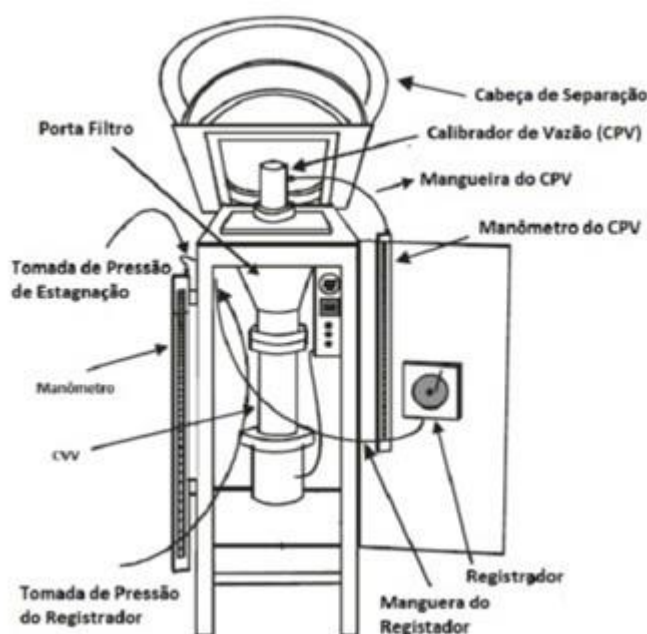


Figura 9. Procedimento de calibração (COÊLHO DIAS, 2012)

Os valores das pressões diferenciais, medidos em centímetros, para cada abertura do orifício do CPV, foram transformados em mmHg para se

obter os valores da pressão de Estagnação e sua taxa através das Equações 1 e 2, respectivamente, sendo P_2 (pressão atmosférica durante a calibração) igual a 768,06 mmHg,

$$P_0 = P_2 - dH_f$$

Equação 1. Pressão de Estagnação

$$\frac{P_0}{P_2} = \left(1 - \frac{dH_f}{P_2}\right)$$

Equação 2. Taxa de pressão de Estagnação

Para obter a reta de calibração e a vazão do amostrador calculou-se a vazão em condições reais do CPV para cada diferencial de pressão através da Equação 3, onde T_2 e P_2 correspondem à temperatura e pressão durante o processo de calibração, a_1 e b_1 representam o coeficiente angular e o intercepto, quando $y = 0$, da curva de calibração do CPV, fornecidos pela TISCH Enviromental, e finalmente dH_c é a perda de carga através do orifício do manômetro que está conectado ao CPV. As condições de temperatura e pressão utilizados durante o procedimento foram 292 K e 768,06 mmHg, respectivamente.

$$Q_r(\text{CPV}) = \frac{1}{a_1} \left[\sqrt{dH_c \left(\frac{T_2}{P_2} \right) - b_1} \right]$$

Equação 3. Vazão volumétrica em condições reais do CPV

Finalmente, construiu-se um gráfico x versus y onde os valores de x foram o resultado da relação entre $Q_r(\text{CPV})$ e a raiz quadrada da temperatura ambiente e os valores de y estavam dados pela taxa de pressão de estagnação de cada um das aberturas do calibrador padrão de vazão (CPV). Através de regressão linear, empregando o método dos mínimos quadrados, foram obtidas as equações de calibração, a partir das

quais foram calculados os valores de vazão operacional dos amostradores, Q_r , por meio da Equação 4. O valor da vazão do amostrador é uma função da temperatura ambiente e da taxa de pressão de estagnação. Os valores de a e b estão dados pelo coeficiente angular e o intercepto, quando $y = 0$, da nova relação de calibração obtida anteriormente.

$$Q_r = \frac{1}{a_2} \left(\frac{P_0}{P_m} - b_2 \right) \sqrt{T_m}$$

Equação 4. Cálculo da vazão em condições reais do CPV

Os dados relativos a calibração dos Hi-Vols, encontram-se compilados na Tabela 3.

Tabela 3. Dados obtidos da calibração do CVV

	Hi- Vol MP _{2.5}	Hi-Vol MP ₁₀
Equação da Curva de calibração	$Y = 7,0575x + 0,5094$	$Y = 7,9377 + 0,4555$
Coeficiente de correlação	0,9961	0,9958
Vazão Operacional [m ³ /min]	1,0808	1,0672

3.2.2.2

Amostragem

As coletas de material particulado MP_{2.5} e MP₁₀ foram feitas empregando filtros de dois diferentes tipos: filtros de fibra de vidro e de microfibras de Quartzo QMA. Ambos filtros da marca Whatman, retangulares com dimensões de 20,32 cm de largura por 25,4 cm de comprimento,

catalogo No. 1820-866 e 1851-865 e lote No. 9491364 e 9600922, respectivamente.

As amostragens foram realizadas às segundas e quintas feiras, ao longo dos meses de agosto a novembro de 2014, por um período de 24h e com uma vazão média de 1,09 metros cúbicos por minuto para os filtros de fibra de vidro e de 1,07 metros cúbicos por minutos para os filtros de microfibra de quartzo. Ao final do período de amostragem foi coletado um total de 56 amostras, das quais 37 foram amostradas em filtros de fibra de vidro e 22 em filtros de microfibra de Quartzo. Os dados meteorológicos de pressão e temperatura necessários para a amostragem foram gerados na estação semi-automática do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), localizada no Forte do Copacabana.

Uma vez finalizados as amostragens, os filtros foram retirados dos amostradores utilizando pinças envolvidas com Teflon, para evitar contaminação, e depositados em envelopes fechado e rotulados, que foram armazenados a uma temperatura de -22 °C até pesagem e extração.

3.2.2.3

Pesagens dos Filtros

Com a finalidade de eliminar qualquer composto orgânico que pudesse interferir nos resultados das análises, os filtros foram submetidos ao pré-tratamento térmico antes da pesagem. Os filtros de fibra de vidro e quartzo foram levados a mufla, a uma temperatura de 600 °C e 450 °C, respectivamente, por um período de aproximadamente 12 horas.

Os filtros foram pesados antes e depois da coleta em uma balança analítica (Gehaka, AG200, $\pm 0,0005$) isolada em uma sala com condições controladas de temperaturas (inferior a 25 ± 2 °C) e umidade relativa (32 ± 5 %) cumprindo às indicações estabelecidas no protocolo da EPA (método IO-3.1), para seleção, preparação e extração de material particulado do filtro (US EPA, 1999).

Os filtros, com e sem amostra, foram acondicionados por um período de 24 horas em dessecadores separados, com temperatura e umidade relativa controladas, para replicar as condições de armazenamento ao longo do procedimento. Uma vez acondicionados, os filtros foram levados à balança com ajuda de uma pinça de Teflon, para eliminar qualquer contaminação, e foram pesados. Após as pesagens os filtros foram guardados novamente no dessecador (Figura 10)

O procedimento foi repetido durante três dias consecutivos no mesmo horário, procurando-se ter condições ambientais similares. Os pesos obtidos nas diferentes medições foram avaliados; aqueles que apresentaram um desvio padrão superior ao 0,0002 g foram submetidos a uma nova pesagem durante três dias seguintes.



Figura 10. Procedimento de pesagem

3.3 Tratamento dos filtros

Com a finalidade de caracterizar e determinar a composição química do material particulado coletado foram aplicadas duas metodologias: extração aquosa e ácida. Tais metodologias foram desenvolvidas em trabalhos anteriores realizados pelo Laboratório de Química Atmosférica da

Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro (GIODA et al., 2011; MATEUS et al., 2013).

3.3.1

Extração Aquosa

Antes de iniciar o processo de extração buscou-se garantir um ambiente higiênico, com o mínimo de impurezas que pudessem interferir nos resultados das análises. Por isso, o manuseio dos filtros foi feito com ajuda de luvas de látex sem pó e pinças revestidas de Teflon dentro de uma capela de fluxo laminar, previamente limpa com álcool etílico, em gel, e forrada com papel.

Uma vez higienizado o ambiente de trabalho iniciou-se o processo de extração. Com ajuda de tesouras de Teflon cortou-se uma tira retangular de filtro de área aproximada de 86,36 cm² para as amostras e 43,18 cm² para o branco e pesou-se em uma balança analítica (Shimadzu do Brasil, Brasil \pm 0,0002 g). 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), logo se adicionou 20,0 mL de água ultrapura do dia, com ajuda de um dispensador. Para uma extração mais uniforme, 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 através de uma membrana de acetato de celulose com porosidade de 0,45 μ m (Chromafil@xtra, filtro em acetato de celulose) com auxílio de uma seringa sem agulha, para eliminar o material insolúvel. O extrato aquoso resultante foi analisado por cromatografia de íons para determinar os principais cátions (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+}), ânions (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) e ácidos orgânicos (CHOO^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e $\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$).

Para a determinação de Carbono Orgânico Total foi repetido o procedimento anterior empregando-se tiras retangulares menores de filtro de área aproximada de 58,5 cm² para amostra e branco e adicionou-se um

volume maior de água ultrapura (50,0 mL) do dia. O extrato aquoso obtido foi analisado por TOC.

3.3.2

Extração Ácida

Com a finalidade de determinar a quantidade de metais presente no material particulado coletado, cortou-se uma tira retangular de filtro de área igual à empregada para as análises de íons. O filtro foi extraído com 5,0 mL de ácido nítrico bidestilado (PUC-Rio) a uma temperatura próxima aos 100 °C por um período de 2 horas. Em seguida, os extratos ácidos foram resfriados a temperatura ambiente e diluídos pela adição de 45,0 mL de água ultrapura (Millipore, EUA). O extrato resultante foi centrifugado por 4 minutos a uma velocidade de 2000 RPM para facilitar a separação do material insolúvel. O sobrenadante foi transferido para tubos de polietileno de 15,0 mL (Sarstedt, graduados e com fundo cônico) e, posteriormente, foram analisados por ICP-MS.

3.4

Técnicas Analíticas e condições utilizadas

3.4.1

Cromatografia de íons

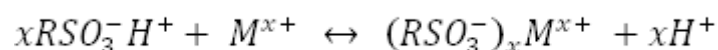
3.4.1.1

Aspectos Gerais

Os métodos cromatográficos são ferramentas através das quais por meio de processos Físico-Químicos, se consegue a separação, identificação e determinação de componentes químicos em misturas complexas. Nas separações cromatográficas a amostra se move junto à fase móvel através da fase estacionária com a qual é imiscível. A

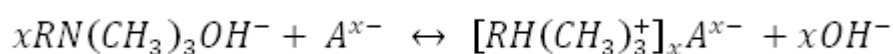
separação é função da velocidade de migração entre os componentes, determinada pela afinidade do analito por cada uma das fases (SKOOG et al., 2005).

A cromatografia de íons, também conhecida como cromatografia de troca iônica, faz parte da subclassificação da cromatografia chamada Cromatografia Líquida, na qual a fase móvel é um solvente líquido que contém a amostra na forma de uma mistura de solutos e a fase estacionária é um sólido feito com resinas ou trocadores iônicos (catiônicos ou aniônicos), construídos a partir de polímeros de estireno divinil-benzeno ou sílicas funcionalizadas (KLEIN, 2004). No processo de troca iônica os íons presos em um sólido poroso insolúvel são trocados por íons presentes na solução, que é levada ao contato com o sólido. O sólido ou resina de troca iônica apresenta sítios ativos de acordo com a sua natureza catiônica ou aniônica. Os sítios ativos mais comuns nas resinas de troca catiônica são os grupos de ácido sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}^+$), um ácido forte, e os grupos de ácido carboxílico ($-\text{COO}^-\text{H}^+$), um ácido fraco. Os trocadores aniônicos contêm grupos amino terciários ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$), uma base forte ou grupos amino primários ($-\text{NH}_3^+\text{OH}^-$), uma base fraca. A troca catiônica é ilustrada no Esquema 1, onde o M^{x+} representa o cátion e R, a parte da molécula da resina que contém o grupo ácido sulfônico (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2008).



Esquema 1. Troca Catiônica com ácido forte

O equilíbrio análogo envolvendo um trocador aniônico tipo base forte se observa no Esquema 2, onde o A^{x-} representa o ânion.



Esquema 2. Troca Aniônica com base forte

Para este trabalho foi utilizado o Cromatógrafo de Íons Dionex ICS 5000 da Thermo Scientific Brasil (Figura 11). As condições operacionais do sistema de cátions e ânions são listadas na Tabela 4.

Tabela 4. Condições operacionais utilizadas para análise dos extratos aquosos por Cromatografia de Íons (CI) (Thermo Scientific Dionex, ICS 5000)

	Cátions	Ânions
Coluna	Dionex Ion Pac CS 12A	Dionex Ion Pac AS19
Pre-Coluna	Dionex Ion Pac CG12A	Dionex Ion Pac AG19
Eluente	Ácido Metanossulfônico (CH ₃ SO ₂ OH)	Hidróxido de Potássio (KOH)
Vazão do Sistema (máxima)	0,300 mL/min	0,300 mL/min
Pressão do Sistema	200-3000 psi	200-3000 psi
Volume de Injeção	10 µL	10 µL
Detector	Supressor de Condutividade	Supressor de Condutividade
Amostrador	AS-AP Autosampler	AS-AP Autosampler



Figura 11. Cromatógrafo de íons Dionex ICS 5000

3.4.1.2

Calibração, Limites de Detecção e Quantificação do método (Instrumental)

Foram preparadas duas curvas analíticas, uma para ânions e outra para cátions. Para o sistema de ânions foram utilizados padrões de F^- , NO_2^- , Br^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- e Cl^- de concentração 1000 mg L^{-1} (Sigma-Aldrich, Brasil) e padrões de ácidos orgânicos que se encontravam em estado sólido. O preparo das soluções padrão de $CHOO^-$, CH_3COO^- , $CH_2(COO)_2^{2-}$ e $C_2O_4^{2-}$, foi realizada a partir de pesagem de 0,0590 g, 0,0497 g, 0,500 g e 0,0534 g dos ácidos, respectivamente, e adição de água ultrapura para obter concentrações de $1198,20\text{ mg L}^{-1}$, $1004,48\text{ mg L}^{-1}$, $1010,56\text{ mg L}^{-1}$ e $1081,14\text{ mg L}^{-1}$, para cada um dos ácidos orgânicos. O preparo da curva analítica foi feito em dois grupos: íons minoritários (F^- , $CHOO^-$, CH_3COO^- , NO_2^- , Br^- , $CH_2(COO)_2^{2-}$ e PO_4^{3-}) e íons majoritários (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- e $C_2O_4^{2-}$). As soluções dos íons minoritários foram diluídas com água ultrapura até alcançar uma concentração de 100 mg L^{-1} e os íons majoritários até uma concentração de 1000 mg L^{-1} . A partir destas soluções foi preparada uma solução de concentração final de 100 mg L^{-1} (íons majoritários) e $7,5\text{ mg L}^{-1}$ (íons minoritários), solução que foi empregada para o preparo dos três últimos pontos da curva analítica. A partir da solução anterior através de diluição foi preparada uma solução de 25 mg L^{-1} (íons majoritários) e $1,88\text{ mg L}^{-1}$ (íons minoritários), a partir da qual foram preparados os cinco primeiros pontos da curva.

Para o sistema de cátions foram empregados padrões de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , íons majoritários, Mg^{2+} , NH_4^+ e Li^+ , íons minoritários, de concentração de 1000 mg L^{-1} (Sigma Aldrich, Brasil). Seguindo o mesmo raciocínio que para o sistema de ânions foi preparada uma solução de concentração de 250 mg L^{-1} (íons majoritários) e $33,4\text{ mg L}^{-1}$ (íons minoritários). A solução foi empregada para o preparo dos últimos três pontos da curva analítica. Para os primeiros cinco pontos da curva, a solução preparada anteriormente foi diluída com água ultrapura até alcançar uma concentração de 50 mg L^{-1} (íons majoritários) e $7,48\text{ mg L}^{-1}$ (íons minoritários).

A calibração realizada foi do tipo externa, adotando o modelo estatístico linear do método dos mínimos quadrados tipo $y = ax + c$. A curva analítica foi construída de 0,2 a 40 mg L⁻¹ para ânions e de 0,75 a 40 mg L⁻¹ para cátions, estas concentrações são dadas com respeito aos íons majoritários os quais conservam uma proporção de 13,3 com respeito aos íons minoritários.

Para este trabalho os limites de detecção (LD) foram calculados utilizando os desvios padrões dos valores de resposta (S_{y1j}), obtidos para o nível inferior de concentração da curva analítica (x_1), conforme Equação 5, onde y_m corresponde à média dos valores de resposta (SOLURI, 2005).

$$LD = \frac{3,3(S_{y1j} \times x_1)}{y_m}$$

Equação 5. Limite de detecção instrumental para cromatografia iônica

Os limites de quantificação (LQ) foram calculados a partir do limite de detecção por meio da Equação 6.

$$LQ = 3 \times LD$$

Equação 6. Limite de quantificação instrumental para cromatografia iônica

Os valores calculados do limite de detecção e quantificação do método (Instrumentais) para cada um dos íons são apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5. Limite de Detecção e Quantificação para ânions

	X_1 [$\mu\text{g L}^{-1}$]	Y_m [$\mu\text{g L}^{-1}$]	S_{y1}	LD [$\mu\text{g L}^{-1}$]	LQ [$\mu\text{g L}^{-1}$]
Fluoreto	37	35	0,88	3,12	9,36
Formiato	179	164	36	130	390
Acetato	150	158	13	40	120
Cloreto	500	388	22	92	276
Nitrito	150	158	11	33	99
Brometo	150	146	11	36	108
Nitrato	500	502	30	99	297
Sulfato	500	948	28	49	147
Malonato	151	168	31	91	273
Oxalato	504	295	42	236	708
Fosfato	150	131	10	38	114

Tabela 6. Limite de Detecção e Quantificação para Cátions

	X_1 [$\mu\text{g L}^{-1}$]	Y_m [$\mu\text{g L}^{-1}$]	S_{y1}	LD [$\mu\text{g L}^{-1}$]	LQ [$\mu\text{g L}^{-1}$]
Lítio	187	180	3,43	12	36
Sódio	1400	1358	25	85	255
Amônia	187	167	4,02	15	45
Potássio	1400	1372	23	78	234
Magnésio	187	196	2,49	7,84	24
Cálcio	1400	1392	45	150	450

Os limites de detecção e quantificação apresentados nas tabelas foram calculados com base nos resultados obtidos em condições

cromatográficas específicas (Tabela 4) para o método em estudo. Para o presente trabalho, os limites de detecção e quantificação para as amostras de material particulado foram avaliados posteriormente através do emprego de brancos de filtros dos diferentes materiais estudados.

3.4.1.3

Limites de Detecção e Quantificação dos brancos de filtro (na amostra)

Os limites de detecção e quantificação empregados para avaliar os dados experimentais obtidos por cromatografia iônica, foram o resultado da análise dos brancos dos filtros, além das limitações da técnica.

Filtros brancos, de quartzo e fibra de vidro, foram analisados. Íons como o NH_4^+ , NO_2^- , Br^- e $\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$, não foram encontrados nos filtros brancos analisados. Os limites de detecção e quantificação (Tabelas 7 e 8) foram calculados utilizando as Equações 7 e 8, respectivamente. Onde \bar{x} e S representam a média e o desvio padrão de dez réplicas dos brancos dos filtros.

$$LD = \bar{x} + 3S$$

Equação 7. Limite de detecção nas amostras

$$LQ = \bar{x} + 10S$$

Equação 8. Limite de quantificação nas amostras

Tabela 7. Limites de detecção e quantificação dos ânions através dos brancos dos filtros

	Filtros INEA		Filtros de Fibra de Vidro		Filtros de Quartzo	
	LD [µg L ⁻¹]	LQ [µg L ⁻¹]	LD [µg L ⁻¹]	LQ [µg L ⁻¹]	LD [µg L ⁻¹]	LQ [µg L ⁻¹]
Fluoreto	361	566	381	535	13	17
Formiato	3506	6259	1874	2997	1080	1759
Acetato	434	687	188	251	227	384
Cloreto	7274	12714	4196	9274	303	497
Nitrito	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Brometo	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Nitrato	431	936	1056	2840	530	1386
Sulfato	461	500	395	537	453	491
Malonato	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Oxalato	142	195	163	235	131	208
Fosfato	84	158	161	315	8156	12852

Tabela 8. Limites de detecção e quantificação dos cátions através dos brancos dos filtros

	Filtros INEA		Filtros de Fibra de Vidro		Filtros de Quartzo	
	LD [µg L ⁻¹]	LQ [µg L ⁻¹]	LD [µg L ⁻¹]	LQ [µg L ⁻¹]	LD [µg L ⁻¹]	LQ [µg L ⁻¹]
Lítio	10,7	11,4	6,94	8,39	10,9	11,6
Sódio	9405	15100	5614	11068	5649	9108
Amônio	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Potássio	290	437	421	791	120	150
Magnésio	67	85	65	92	272	487
Cálcio	242	501	1214	3191	1379	2763

Os valores obtidos em unidades de $\mu\text{g L}^{-1}$ foram convertidos a unidades de $\mu\text{g m}^{-3}$. Para tal, foi preciso levar em consideração o volume final de abertura de 20 mL e a média do volume de ar amostrado (1548 m^3 e 1666 m^3 para as amostras PUC-Rio e INEA, respectivamente), além de multiplicar pela massa total do filtro. Para os analitos não detectados nas análises dos brancos, os limites de detecção e quantificação foram os determinados para a Técnica Cromatográfica (Tabelas 5 e 6).

Assim, os limites de detecção e quantificação utilizados para avaliar os dados experimentais estão apresentados nas Tabelas 9 e 10.

Tabela 9. Limites de Detecção e Quantificação dos ânions em $\mu\text{g m}^{-3}$

	Filtros INEA		Filtros de Fibra de Vidro		Filtros de Quartzo	
	LD [$\mu\text{g m}^{-3}$]	LQ [$\mu\text{g m}^{-3}$]	LD [$\mu\text{g m}^{-3}$]	LQ [$\mu\text{g m}^{-3}$]	LD [$\mu\text{g m}^{-3}$]	LQ [$\mu\text{g m}^{-3}$]
Fluoreto	0,045	0,058	0,060	0,082	0,002	0,003
Formiato	0,430	0,671	0,294	0,454	0,167	0,250
Acetato	0,057	0,081	0,030	0,038	0,037	0,061
Cloreto	0,924	1,413	0,721	1,544	0,051	0,084
Nitrito	0,004	0,012	0,003	0,009	0,004	0,013
Brometo	0,003	0,010	0,006	0,018	0,005	0,015
Nitrato	0,059	0,131	0,168	0,451	0,077	0,214
Sulfato	0,076	0,104	0,066	0,018	0,086	0,117
Malonato	0,006	0,018	0,015	0,044	0,008	0,024
Oxalato	0,024	0,041	0,027	0,040	0,024	0,041
Fosfato	0,012	0,024	0,025	0,047	1,377	2,192

Tabela 10. Limites de Detecção e Quantificação dos cátions em $\mu\text{g m}^{-3}$.

	Filtros INEA		Filtros de Fibra de Vidro		Filtros de Quartzo	
	LD [$\mu\text{g m}^{-3}$]	LQ [$\mu\text{g m}^{-3}$]	LD [$\mu\text{g m}^{-3}$]	LQ [$\mu\text{g m}^{-3}$]	LD [$\mu\text{g m}^{-3}$]	LQ [$\mu\text{g m}^{-3}$]
Lítio	0,002	0,003	0,001	0,002	0,002	0,004
Sódio	1,195	1,667	0,918	1,822	0,961	2,412
Amônio	0,001	0,004	0,002	0,007	0,002	0,006
Potássio	0,039	0,053	0,069	0,132	0,021	0,036
Magnésio	0,008	0,012	0,011	0,016	0,048	0,125
Cálcio	0,024	0,053	0,193	0,506	0,239	0,656

3.4.2

Carbono Orgânico Total (TOC)

3.4.2.1

Aspectos Gerais

As medições de TOC podem ser feitas de duas formas, direta e indireta. A análise consiste em converter todas as diferentes formas de carbono na forma simples de dióxido de carbono (CO_2), detectando e quantificando o gás resultante. Pelo método direto o carbono inorgânico inicialmente é removido por meio de tratamento ácido, transformando este na forma de carbonatos que reagem facilmente no meio ácido para converter-se em CO_2 . O gás produzido é arrastado por um gás inerte, o qual é quantificado posteriormente por detectores específicos. Após acidificação e remoção do carbono inorgânico o carbono orgânico não volatilizado, presente na amostra, é submetido a processos térmicos de oxidação para se converter em CO_2 , o qual é arrastado por um gás inerte para finalmente ser detectado e quantificado. No método indireto, a determinação de carbono orgânico é dado pela subtração do carbono inorgânico do conteúdo total de carbono, determinado isoladamente na

amostra, *Carbono orgânico* = *Carbono total* - *Carbono Inorgânico* (CLEMENTINO; NETO; ALENCAR, 2008).

Neste trabalho foi empregado o equipamento TOC-V CPN (SHIMADZU), Figura 12. As condições de trabalho são mostradas na Tabela 11.



Figura 12. Equipamento TOC-V CPN

Tabela 11. Condições de Trabalho do TOC-V CPN (SHIMADSU)

Princípio de medição	Combustão catalítica a 680 °C
Faixa de medição	0 a 3000 mg L ⁻¹
Limite de detecção	4,0 µg L ⁻¹
Tempo de análise	Aproximadamente 3 min
Introdução da amostra	Injeção automática
Volume da amostra	50 µL
Pré -tratamento para IC	Adição automática do HCl 2,0 mol L ⁻¹
Gás de Transporte	Cilindro de gás de O ₂ alto grau de pureza
Pressão do gás	300-600KPa

3.4.2.2

Calibração, Limites de Detecção e Quantificação

Foram preparadas duas curvas analíticas para a determinação de carbono orgânico total: Uma curva de carbono inorgânico a partir de bicarbonato de sódio (Sodium Hydrogen Carbonate/Sodium Carbonate Anhydrous- Nacalai Tesque) de 1000 mg L⁻¹ de concentração, e uma de carbono total, empregando um padrão de concentração de 1000 mg L⁻¹ de biftalato de potássio (Potassium Hidrogen Phthalate- Nacalai Tesque).

Para o padrão de carbono inorgânico dissolveu-se 35,0 g de bicarbonato de sódio junto com 4,41 g de carbonato de sódio, secos previamente por um período de 2 h a uma temperatura de 280 °C em mufla e esfriados em dessecador. Posteriormente foram avolumados com água ultrapura até alcançar 1,0 L. Para o padrão de carbono total foi preparado 1,0 L de solução com água ultrapura a partir de 2,125 g de biftalato de potássio, seco previamente em mufla a uma temperatura de 105 -120 °C por 1 h e resfriado no dessecador (SILVA AMARAL, 2010).

A partir das soluções padrão de TC e IC foram preparadas as soluções para a curva analítica cujas concentrações variam de 25 a 100 mg L⁻¹. Os limites de detecção e quantificação utilizados para avaliar os dados experimentais foram determinados utilizando os brancos dos filtros utilizados no trabalho, o volume de extração (50 mL), as condições de amostragem e a massa total do filtro.

Os limites de detecção e quantificação para esta técnica foram calculados através das Equações 7 e 8, estes valores estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Limite de Detecção e Quantificação através dos brancos do filtro.

	Filtros INEA		Filtros de Fibra de Vidro		Filtros de Quartzo	
	LD [$\mu\text{g m}^{-3}$]	LQ [$\mu\text{g m}^{-3}$]	LD [$\mu\text{g m}^{-3}$]	LQ [$\mu\text{g m}^{-3}$]	LD [$\mu\text{g m}^{-3}$]	LQ [$\mu\text{g m}^{-3}$]
TC	0,79	1,13	0,79	1,41	0,89	0,30
IC	0,33	0,50	0,32	0,57	1,40	0,42

3.4.3

Espectrometria de massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

3.4.3.1

Aspectos Gerais

A Espectrometria de Massa é uma técnica, cujo princípio básico é gerar íons em fase gasosa, que são separados de acordo com sua relação massa (m) / carga (z). O ICP-MS converteu-se nos últimos anos em uma técnica amplamente utilizada, devido a seus baixos limites de detecção para a maioria dos elementos, alto grau de seletividade e boa precisão e exatidão. Outra vantagem da técnica é que permite trabalhar com matrizes complexas gerando o mínimo de interferências (SKOOG et al., 2008).

O ICP-MS combina as altas temperaturas da fonte do ICP com um espectrômetro de massas. A fonte do plasma do ICP converte os átomos dos elementos presentes na amostra em íons que são separados e detectados pelo espectrômetro de massa. A amostra ingressa ao plasma do ICP na forma de aerossol até chegar à tocha onde é dessolvatada completamente, convertendo os elementos da amostra em átomos gasosos para depois ser ionizados pelo plasma. Os íons formados são íons carregados positivamente (M^{+1} ou M^{+2}), explicando a dificuldade que apresenta o ICP-MS para determinar elementos como o Cl, I, F entre outros. Uma vez os elementos são ionizados são levados ao espectrômetro

de massa através dos cones de interface por meio de uma corrente de argônio. Os íons provenientes do ICP (carregados positivamente) são focados pelas lentes do sistema eletrostático que também apresentam cargas positivas, colimando o feixe de íons e concentrando-os dentro da entrada do espectrômetro de massas. Uma vez dentro os íons são separados de acordo com sua relação massa/carga com ajuda de um filtro de quadrupolo formado por quatro cilindros metálicos sobre os quais são aplicados campos eletromagnéticos determinando a trajetória percorrida pelos íons (MONTASER, 1998; SILVA AMARAL, 2010)

Por esta técnica foram analisados metais como: Al, Zn, Fe, Cu, Cr, Pb, V, Ni, Ti, Mn e Cd, empregando o ICP-MS modelo ELAN 6000 (PerkinElmer-Sciex, EUA) (Figura 13). As condições experimentais encontram-se na Tabela 13.



Figura 13. ICP-MS modelo ELAN 6000 (PerkinElmer-Sciex, EUA)

Tabela 13. Condições de trabalho para o ICP-MS, ELAN 6000

Potência de radio frequência	130 W
Fluxo de argônio do plasma	15,0 L min ⁻¹
Fluxo auxiliar	1,0 L min ⁻¹
Fluxo de argônio de nebulização	1,06 Lmin ⁻¹
Modo de Leitura	Peak Hopping
Varreduras/leituras	1
Leituras/replicas	1
Número de replicas	3

3.4.3.2

Calibração, Limites de Detecção e Quantificação do método

As soluções foram preparadas utilizando as soluções de estoque a 2% volume a volume de ácido nítrico: Perkin Elmer 29 com concentração de 1000 µg L⁻¹ (Perkin Elmer 29: 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, Ti). Solução padrão de 10 mg L⁻¹ (Perkin Elmer: Fe, Ca, K, Mg, Na). Padrão Perkin Elmer 17 com concentração de 1000 µg L⁻¹ (Perkin Elmer 17: Ce, Dy, Er, Eu, Gd, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Th, Tm, Y, Yb, Ho, Tb), solução Perkin Elmer 12 de concentração 1000 µg L⁻¹ (Perkin Elmer 12: B, Ge, Mo, Nb, P, Re, Si, Ta, Ti, W, Zr, S), Solução padrão de Au de concentração 500 µg L⁻¹ e soluções padrões de Sn, Hg, Ti e Sb, cada uma de concentração de 1000 µg L⁻¹. As concentrações da curva analítica para os metais analisados variam de 10 µg L⁻¹ a 80 µg L⁻¹, e o padrão interno de calibração foi uma solução de 40 µg L⁻¹ de concentração de Rh a 1% de HNO₃. Para evitar precipitação dos padrões, uma vez que a matriz da curva é aquosa foi adicionado 500 µL de HNO₃.

Os limites de detecção e quantificação instrumentais (do método) para os metais analisados foram determinados a partir da leitura de 10 brancos de ácido nítrico. Os limites foram calculados empregando as Equações 9

e 10, respectivamente, onde s representa o desvio padrão dos brancos e a é a inclinação da curva, obtida aplicando a correção do padrão interno (MILLER; MILLER, 2002). Os valores das massas e os limites de detecção e quantificação estão apresentados na Tabela 14.

$$LD = \frac{3 * S}{a}$$

Equação 9. Limite de detecção instrumental para ICP-MS.

$$LQ = 3,3LD$$

Equação 10. Limite de Quantificação instrumental para ICP-MS.

Tabela 14. Limite de Detecção e Quantificação do método

Elemento	Massa	LD [$\mu\text{g L}^{-1}$]	LQ [$\mu\text{g L}^{-1}$]
Al	27	10,3	34,3
Ti	47	0,15	0,52
V	51	0,10	0,35
Cr	53	0,44	1,47
Mn	55	0,23	0,78
Fe	57	22,4	74,5
Ni	60	0,05	0,16
Cu	65	0,16	0,53
Zn	66	0,76	2,53
Cd	114	0,01	0,04
Pb	208	0,02	0,08
Ca	44	84,1	280

3.4.3.3

Limite de detecção e quantificação dos brancos de filtro (na amostra)

Os limites de detecção e quantificação utilizados para avaliar os resultados experimentais obtidos por ICP-MS foram o resultados do análise de 10 alíquotas de filtros brancos de cada um dos materiais utilizados no presente trabalho. Para o cálculo destes valores foram utilizadas as Equações 7 e 8.

As concentrações obtidas, em unidades de $\mu\text{g L}^{-1}$, foram expressados em unidade de ng m^{-3} (Tabela 15), aplicando as condições de amostragem e levando a consideração o volume final de extração (50 mL) e a média do volume de ar amostrado (1548 m^3 e 1666 m^3 para as amostras PUC-Rio e INEA, respectivamente), além de multiplicar por a massa total do filtro.

Tabela 15. Limites de Detecção e Quantificação em ng m^{-3} .

Elemento	Filtros INEA		Filtros de Fibra de Vidro		Filtros de Quartzo	
	LD [ng m^{-3}]	LQ [ng m^{-3}]	LD [ng m^{-3}]	LQ [ng m^{-3}]	LD [ng m^{-3}]	LQ [ng m^{-3}]
Al	5441	13391	275	467	17,93	28,10
Ti	1,58	3,41	0,62	1,02	0,81	1,31
V	0,11	0,34	0,11	0,29	0,05	0,13
Cr	3,08	6,90	1,05	1,98	1,64	2,29
Mn	1,72	4,87	2,42	5,63	1,04	2,42
Fe	112	269	16,83	28,03	14,19	28,82
Ni	0,79	1,97	0,35	0,83	0,48	0,87
Cu	4,17	9,97	0,33	0,76	1,18	3,15
Zn	8512	20380	311	486	7,55	15,19
Cd	0,02	0,06	0,01	0,03	0,01	0,02
Pb	0,57	1,25	0,13	0,18	0,19	0,37
Ca	2289	5605	218	416	515	904

3.5 Dados Meteorológicos

Variáveis meteorológicas como temperatura, direção e velocidade dos ventos concernentes à estação da Gávea e Botafogo foram fornecidos pela INEA e as variáveis referentes à estação Copacabana (temperatura e umidade relativa) pelo INMET. Os dados de temperatura para a estação do Recreio foram fornecidos pelo Sistema de Alerta Rio da Prefeitura do Rio de Janeiro. Os dados meteorológicos pertencem a estações próximas aos pontos de amostragem, localizadas: no Heliporto da Lagoa Rodrigo Freitas (-22,58281690°, -43,13035098°), na Urca (-22,955324°, -43,175882°), na Barra/Riocentro (-22,98129°, -43,40508°) e no Forte de Copacabana (-22,98129°, -43,40508°), a uma distância aproximada de 2, 0.7, 1.8 e 3 Km das estações Gávea, Botafogo, Recreio dos Bandeirantes e Copacabana, respectivamente.

Outra variável monitorada foi a precipitação acumulada, os dados desta variável durante o período de amostragem para as estações de Botafogo, Copacabana, Recreio e Gávea foram fornecidos pelas estações da Urca (-22,955833°, -43,16667°), Copacabana (-22,986389°, -43,189444°), Barra/Riocentro (-22,98129°, -43,40508°) e Rosinha (-22,985833°, -43,245°), respectivamente. Estações que fazem parte do Sistema de Alerta Rio, localizadas a uma distância menor a 3 Km de cada um dos pontos de amostragem.

Os gráficos dos dados meteorológicos de temperatura e umidade e as rosas dos ventos das massas de ar apresentadas neste trabalho, foram realizadas fazendo uso do Software livre RStudio.

Finalmente, utilizando o modelo Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectories (HYSPLIT), um sistema completo que permite o cálculo das trajetórias de partículas simples presentes no ar, processos de dispersão e simulações complexas de deposição destas partículas, foram estimadas as trajetórias das massas de ar para cada uma das datas de coleta e os quatro dias anteriores, em períodos de 6 h, com a finalidade de obter informações sobre as possíveis fontes dos aerossóis para cada um

dos locais estudados. O modelo foi executado de forma interativa, acessando através do website NOAA ARL (Air Resources Laboratory).

3.6

Controle de Qualidade

Com a finalidade de verificar e determinar possíveis contaminações na composição química do filtro e nos processos de coleta, manipulação e extração, foram analisados filtros brancos em paralelo com as amostras. Devido aos poucos filtros brancos disponibilizados pelo INEA foram feitas apenas quatro extrações do mesmo filtro para cada batelada de amostras. Para os filtros utilizados na amostragem da PUC- Rio foram realizadas sete extrações para os filtros de fibra de vidro e Quartzo, cuidando sempre que os filtros utilizados fossem da mesma caixa e lote dos filtros empregados na amostragem. Uma vez obtidos os resultados dos brancos foi empregado o teste de Grubbs para eliminar qualquer valor aberrante que possa afetar na determinação da composição dos filtros. Uma vez aplicado o teste foi calculada a média das espécies medidas no filtro branco e subtraída das concentrações das amostras.

Foi também realizado um controle da água ultrapura e do ácido utilizados nas diferentes extrações. Em cada um dos equipamentos empregados na análise dos extratos aquosos, foi analisada a água filtrada com membranas de 0,45 e água sem filtrar para detectar a presença de possíveis contaminantes. Também foi analisado o ácido empregado na extração ácida em cada batelada para detectar a presença de metais que possam contaminar as amostras. Para garantir a reprodutibilidade da extração e a homogeneidade do material no filtro, a cada quinze amostras foram feitas duplicatas de extração e leitura em cada um dos equipamentos empregados.

Em cada técnica analítica, a precisão e exatidão dos instrumentos foram monitoradas através do emprego de soluções padrão, analisadas a cada quinze amostras. Diferenças maiores que 10% entre os valores

determinaram a releitura ou a preparação de uma nova curva para Cl e ICP-MS.

Finalmente, foi determinada a eficiência da extração assim como a exatidão da técnica espectroscópica, através do emprego de material de referência certificado (MRC) para o material particulado (NIST, SRM 1648a—Urban Dust). Para cada uma das análises foi repetido o processo de extração dos filtros utilizando 0,01 g de material de referência.

4 RESULTADOS

4.1 Dados Meteorológicos

4.1.1 Temperatura

As médias mensais de temperatura para as estações monitoradas, Figura 14, variaram entre 21,0 °C e 27,6 °C. Foram observadas temperaturas médias mensais semelhantes nos meses de junho e julho, para as quatro estações monitoradas, alcançando médias de 22,6 e 21,3 °C, respectivamente. Temperaturas mais elevadas foram observados nos meses de outubro e novembro, oscilando entre os 23,1 e 25,5 °C, com uma variação de 1 °C entre os dois meses, para cada uma das estações estudadas. Recreio apresentou a maior temperatura no mês de novembro. No mês de dezembro foram observadas as temperaturas mais altas do período monitorado, 27,0 °C, 26,5 °C, 25,2 °C e 27,6 °C para as estações da Lagoa, Urca, Copacabana e Recreio dos Bandeirantes, respectivamente.

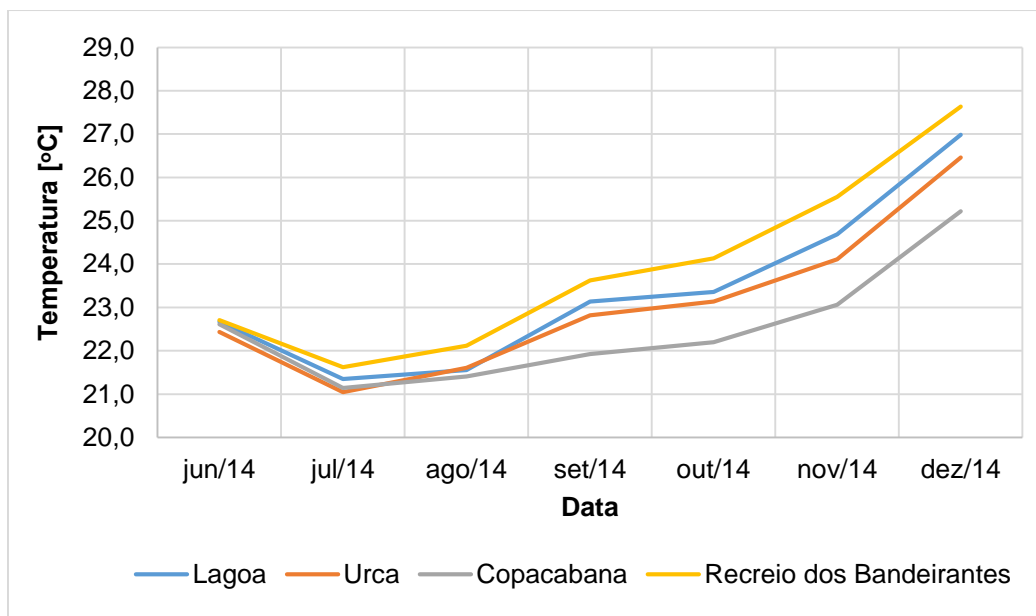


Figura 14. Médias mensais para a temperatura observada no período de junho a dezembro de 2014 nas estações Lagoa, Urca, Copacabana, Recreio. Fonte: Portal INEA, INMET e Alerta Rio

4.1.2

Precipitação

Os dados de precipitação foram registrados para a estação de Copacabana. A variação da precipitação apresentada nos dados registrados para o ano 2014, Figura 16, evidenciaram um comportamento de menor ocorrências de chuvas comparado ao ano 2013, Figura 15. Também se pode observar que o padrão de incidência de chuvas mudou de um ano para outro. Em 2013 os maiores níveis de precipitação foram registrados nos meses de dezembro a fevereiro, correspondentes à estação de primavera-verão, sendo um período sazonal úmido. Situação contrária foi evidenciada no ano 2014, onde os maiores níveis de precipitação e incidência de chuvas foram observados nos meses de maio e julho. Durante o período de amostragem (junho-dezembro), o total de precipitação acumulada foi de 453 mm, sendo os índices nos meses de junho, julho, agosto e novembro de 64 mm, 189 mm e 54 mm e 53 mm, respectivamente.

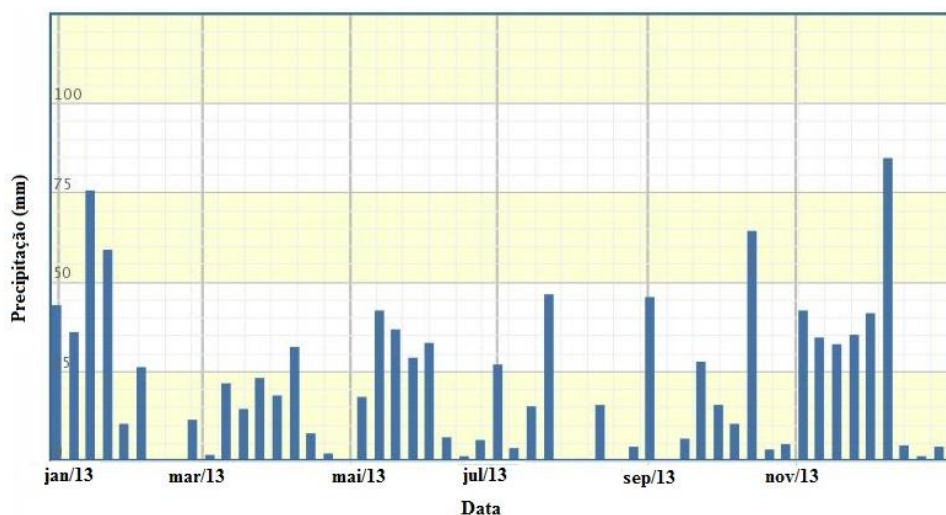


Figura 15. Dados de Precipitação na estação do Forte de Copacabana ano 2013 fonte: Portal INMET

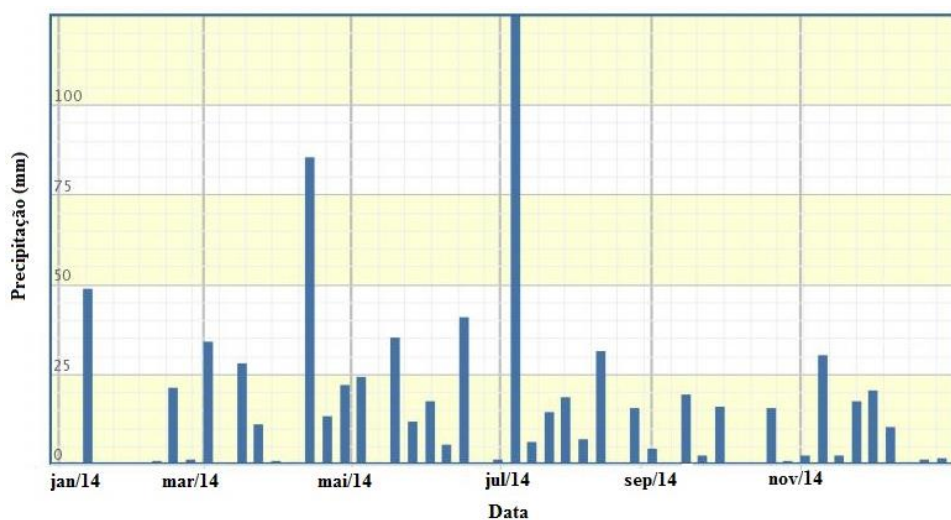


Figura 16. Dados de Precipitação na estação do Forte de Copacabana ano 2014. Fonte: Portal INMET

4.1.3

Direção e Velocidade dos Ventos

4.1.3.1

Direção e velocidade dos Ventos (Gávea PUC-Rio e Copacabana)

De acordo a Figura 17, a distribuição percentual da direção dos ventos apresentou maior porcentagem em sentido norte-noroeste (NNO) (14%), norte (N) (12%) e leste-sudeste (ESE) (12%) com velocidades

compreendidas entre 0 e 4 m s⁻¹ e 0 e 6 m s⁻¹ para os dois últimos pontos. Os ventos provenientes do NNO e do N apresentam temperaturas que oscilam entre os 26 e 30 °C, com umidade relativa baixa, entretanto as massas de ar provenientes do ESE são ventos com maior umidade relativa, entre 55 e 70% e temperaturas inferiores a 26 °C (Figura 18).

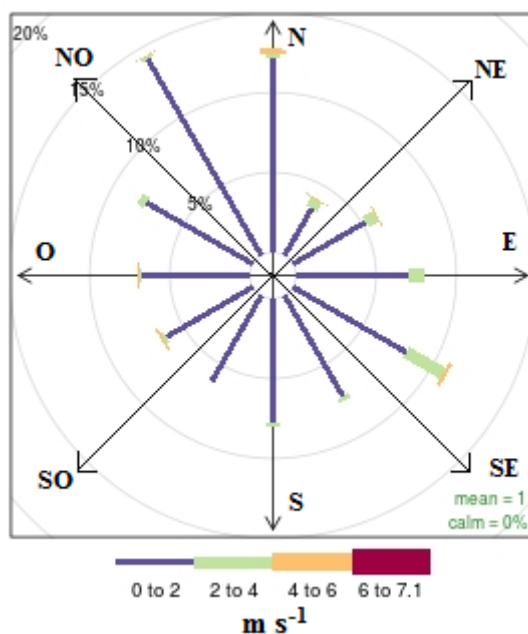


Figura 17. Rosa dos ventos da estação Lagoa para o período de junho a dezembro de 2014

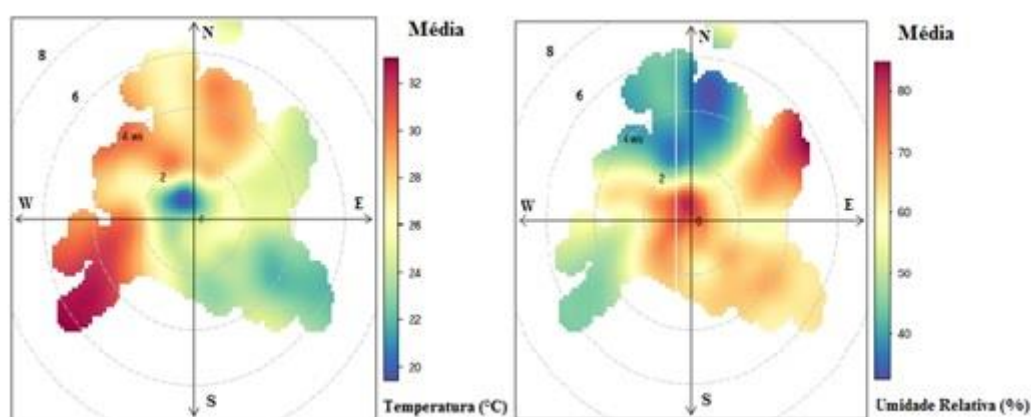


Figura 18. Temperatura e Umidade Relativa das massas de ar da estação Lagoa para o período de junho a dezembro de 2014

4.1.3.2

Direção e velocidade dos Ventos (Botafogo)

A estação Botafogo apresentou ventos predominantes com temperaturas entre os 24 e 28 °C e umidade relativa entre 70 e 80% na direção sul-sudoeste (SSE) e oeste-sudoeste (OSO), cujas velocidades estão compreendidas entre 2 e 6 m s⁻¹ (Figura 19 e 20).

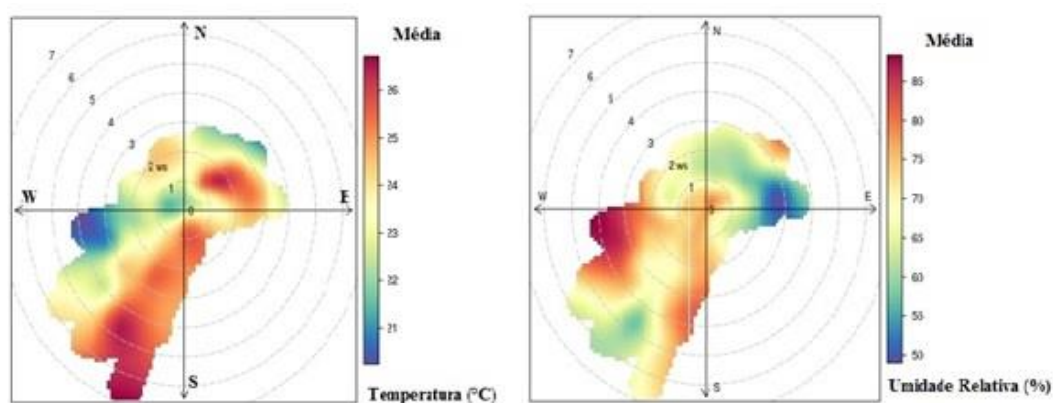


Figura 19. Temperatura e umidade relativa das massas de ar da estação Urca para o período de junho a dezembro de 2014

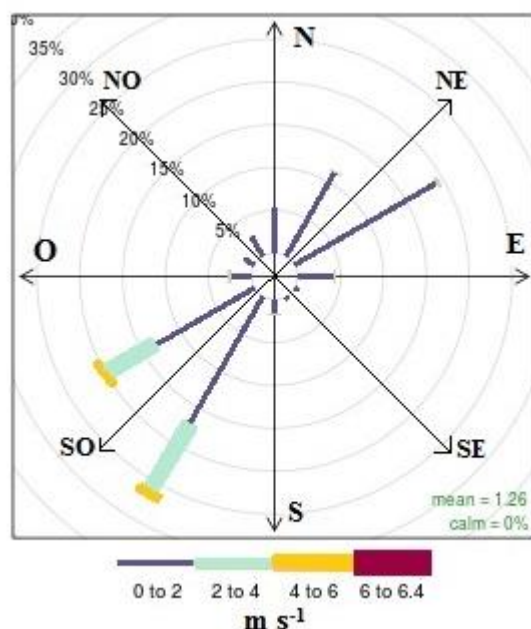


Figura 20. Rosa dos ventos Urca para o período de junho a dezembro de 2014

4.1.4

Origem das massas de ar

As trajetórias estimadas durante o período de amostragem foram classificadas em dois diferentes tipos: Correntes Marinhas (Figura 21) e Correntes Mistas (Figura 22). As correntes marinhas observadas durante o período compreendido pelos meses de junho a dezembro se originam no oceano Atlântico do sul, onde pode-se observar três diferentes trajetos: um trajeto de recirculação (Figura 21a), um que provem no norte do oceano (Figura 21b) e um que provem no sul do oceano (Figura 21c).

Por outro lado dentre as correntes mistas se observaram dois tipos de trajetórias: uma onde a maior parte das massas de ar é de origem marinha (Figura 22a) e outra onde as massas de ar são de origem continental (Figura 22b). Durante o período estudado foi observada uma única trajetória com origem no oceano Pacífico (Figura 22c).

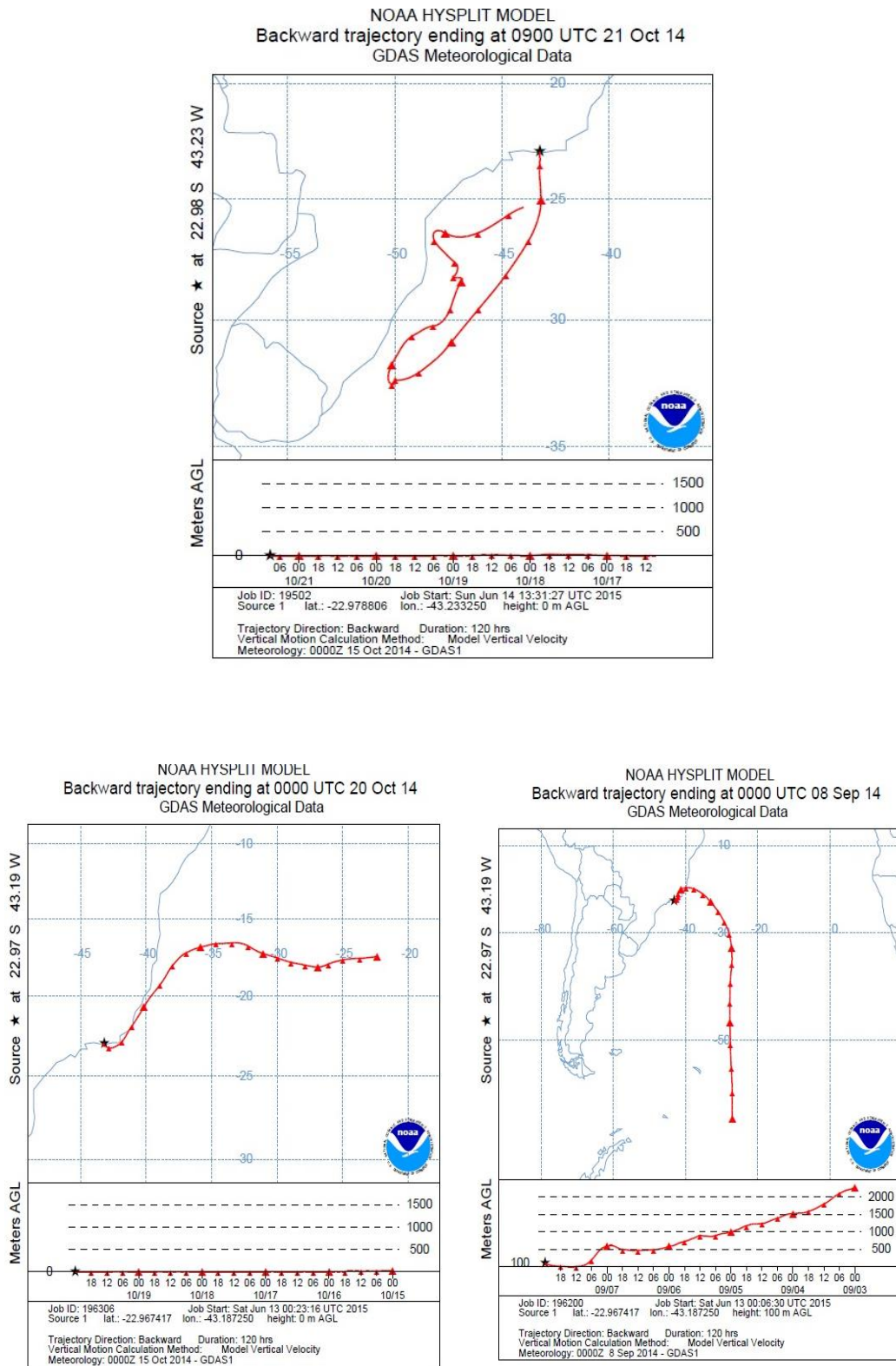
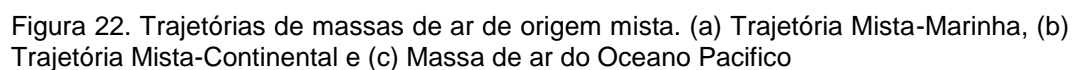
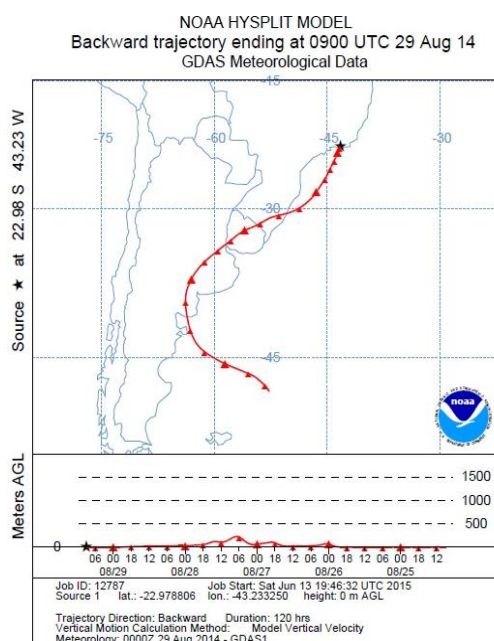


Figura 21. Trajetórias de massas de ar de origem marinha. (a) Recirculação de massas de ar, (b) Massas de ar do norte do oceano Atlântico do sul e (c) Massas de ar do sul do oceano Atlântico do Sul



4.2

Controle de Qualidade

Análises de amostras de água ultrapura, com e sem filtração, por cromatografia iônica mostraram ausência de íons F^- , NO_2^- , Br^- , $CH_2(COO)_2^{2-}$, PO_4^{3-} , Li^+ e NH_4^+ . Os íons restantes apresentaram baixas concentrações, a maioria abaixo do limite de quantificação com uma relação sinal/ruído menor que 10. Amostras de água ultrapura sem filtrar também foram analisadas por TOC, obteve-se concentrações médias de $0,50 \pm 0,35 \text{ mg L}^{-1}$ para TC e $0,70 \pm 0,07 \text{ mg L}^{-1}$ para IC, concentrações que se encontram acima do limite de quantificação.

O ácido nítrico bidestilado utilizado ao longo do trabalho também foi analisado para garantir sua qualidade. As análises por ICP-MS deram como resultados baixas concentrações para todos os elementos monitorados (Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ca, Cd, Pb e Ti). Elementos como o Mn e Cd não foram detectados no ácido. Os metais que apresentaram as concentrações mais altas foram o Al, Fe e Zn com concentrações médias de $0,05 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$, $0,08 \pm 0,13 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,02 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ respectivamente.

4.2.1

Filtros Brancos

4.2.1.1

Comparação da composição química dos filtros de fibra de vidro: INEA e PUC-Rio

Ao fazer as análises dos filtros brancos para os extratos aquosos e ácidos foi observado que certos íons e metais estavam presentes em concentrações consideráveis na composição dos mesmos. No caso da extração aquosa, íons como $CHOO^-$, Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ e $C_2O_4^{2-}$ foram detectados nos filtros brancos em maior proporção com relação aos outros íons, e em concentrações significativas. Também foi observado que íons como NO_2^- , Br^- , $CH_2(COO)_2^{2-}$ e NH_4^+ não estavam presentes nos filtros

brancos. Por outro lado, nos extratos ácidos, os elementos que apresentaram o mesmo comportamento foram Al, Zn e Ca e em menor concentração o Fe. A presença destes metais está relacionado com os processos de fabricação. De acordo com o fabricante estes filtros apresentam em sua composição química elementos como Fe, Ni, Mn, Cr, Pb, Zn, Cd e Cu. Também é importante ressaltar que um manuseio incorreto ou condições ruins de transporte ou armazenamento dos filtros podem deteriorar a qualidade destes.

Com a finalidade de corroborar a qualidade dos filtros brancos de fibra de vidro que são fornecidos pelo INEA e os utilizados em nosso laboratório na PUC-Rio, foram comparados os resultados dos elementos e íons presentes em ambos. As Figuras 23 e 24 mostram as concentrações dos íons presentes nos filtros brancos fornecidos pela INEA e os utilizados na PUC-Rio. Nestas figuras se pode observar que íons como CH_3COO^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Na^+ e Li^+ se encontram em maiores concentrações nos filtros fornecidos pela INEA, em contraste, íons como Ca^{2+} , K^{2+} e PO_4^{3-} estão nos filtros da PUC-Rio.

Diferenças significativas de concentração entre os filtros estudados foram encontradas, com variações de quase o dobro para os íons Na^+ , Ca^{2+} , CHOO^- , CH_3COO^- e Cl^- . As concentrações médias e os desvios padrões (D.P) para estes íons nos filtros na INEA foram: $590 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $33 \mu\text{g g}^{-1}$), $10 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $6 \mu\text{g g}^{-1}$), $28 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $9,92 \mu\text{g g}^{-1}$), $195 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $95 \mu\text{g g}^{-1}$) e $425 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $34 \mu\text{g g}^{-1}$), respectivamente. Por outro lado, os valores encontrados para estes íons nos filtros da PUC-Rio foram: $306 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $74 \mu\text{g g}^{-1}$), $34 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $26 \mu\text{g g}^{-1}$), $9 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $0,56 \mu\text{g g}^{-1}$), $78 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $9 \mu\text{g g}^{-1}$), $112 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $40 \mu\text{g g}^{-1}$), respectivamente.

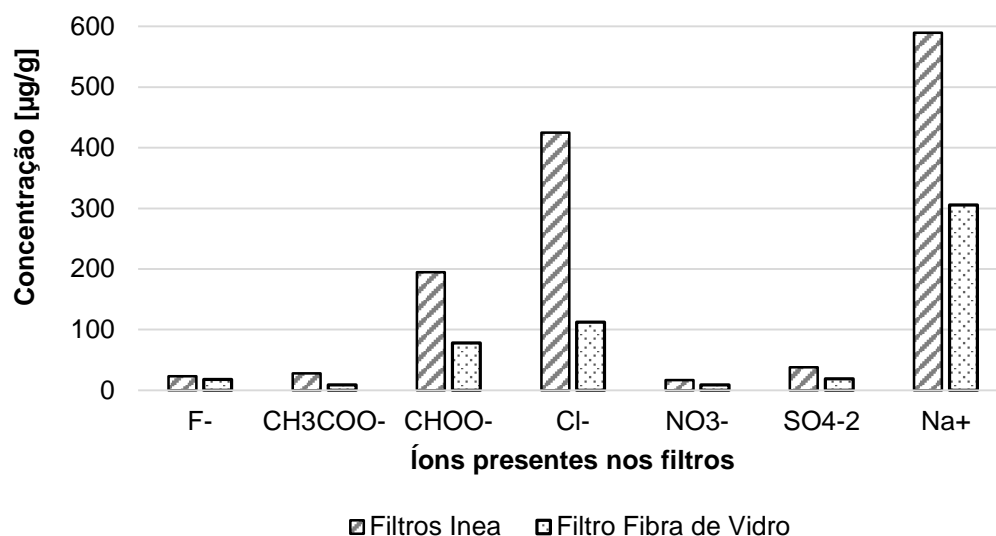


Figura 23. Comparação dos íons com maiores concentrações presentes nos filtros de fibra de vidro brancos, fornecidos pelo INEA (n=4) e os utilizados na PUC-Rio (n=7)

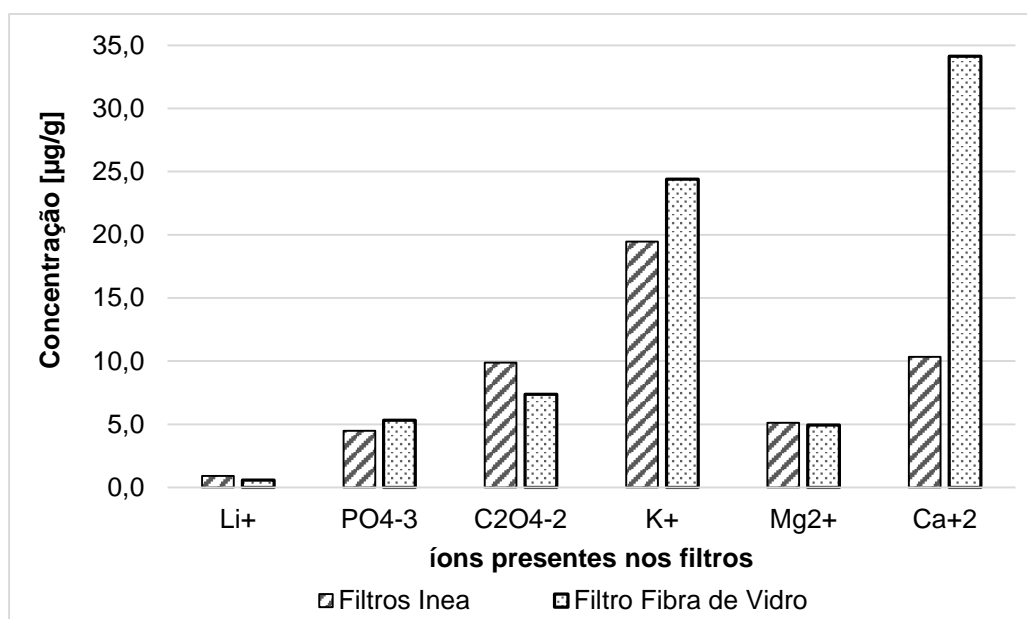


Figura 24. Comparação dos íons com menores concentrações presentes nos filtros de fibra de vidro brancos, fornecidos pelo INEA (n=4) e os utilizados na PUC-Rio (n=7)

As Figuras 25 e 26 mostra as concentrações comparativas dos metais encontrados nos filtros brancos, fornecidos pela INEA e os utilizados na PUC-Rio. Elementos como Al, Ca, Fe, Cr, Ni, Cu, Pb e Ti apresentaram maiores concentrações nos filtros fornecidos pelo INEA, enquanto que, o

Mn foi o único elemento observado em maior concentração nos filtros da PUC-Rio. Elementos como o V e o Cd foram encontrados em quantidades mínimas. Concentrações médias de $0,005 \mu\text{g g}^{-1}$ e $0,011 \mu\text{g g}^{-1}$ para o V e $0,003 \mu\text{g g}^{-1}$ e $0,001 \mu\text{g g}^{-1}$ para os filtros fornecidos pela INEA e a PUC-Rio, respectivamente, foram registradas.

As variações mais significativas entre os dois filtros foram observadas em metais como Al, Zn, Ca e Cu onde as médias de concentração e os desvios padrões para estes elementos nos filtros da INEA foram: $1243 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $318 \mu\text{g g}^{-1}$), $2101 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $365 \mu\text{g g}^{-1}$), $532 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $156 \mu\text{g g}^{-1}$) e $1,05 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $0,33 \mu\text{g g}^{-1}$), respectivamente. Por outro lado as concentrações para estes elementos nos filtros da PUC-Rio foram: $92 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $20 \mu\text{g g}^{-1}$), $139 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $17 \mu\text{g g}^{-1}$), $89 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $30 \mu\text{g g}^{-1}$) e $0,09 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $0,05 \mu\text{g g}^{-1}$), respectivamente. Valores altos de desvio padrão encontrados nos resultados são devido a que a composição do filtro não é homogeneia, variando de uma porção para outra.

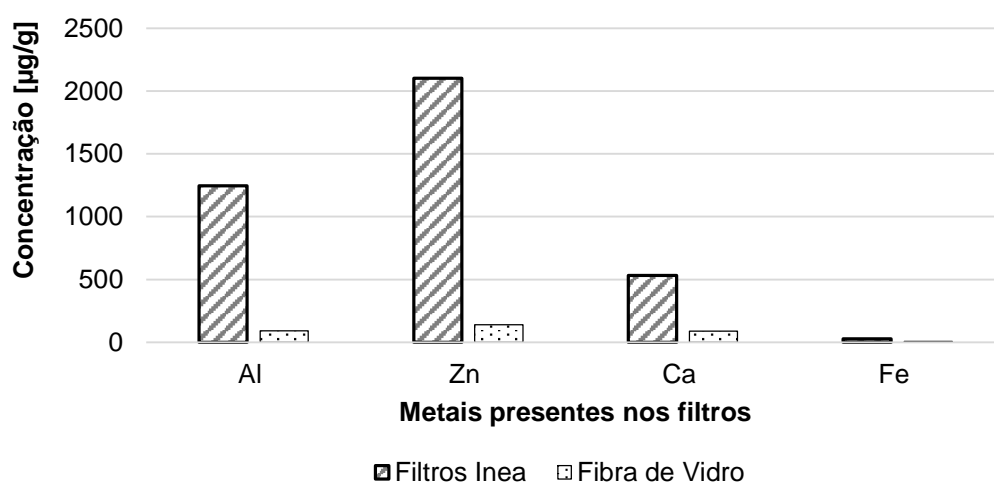


Figura 25. Comparação dos elementos com maiores concentrações presentes nos filtros de fibra de vidro brancos, fornecidos pelo INEA (n=4) e os utilizados na PUC-Rio (n=7)

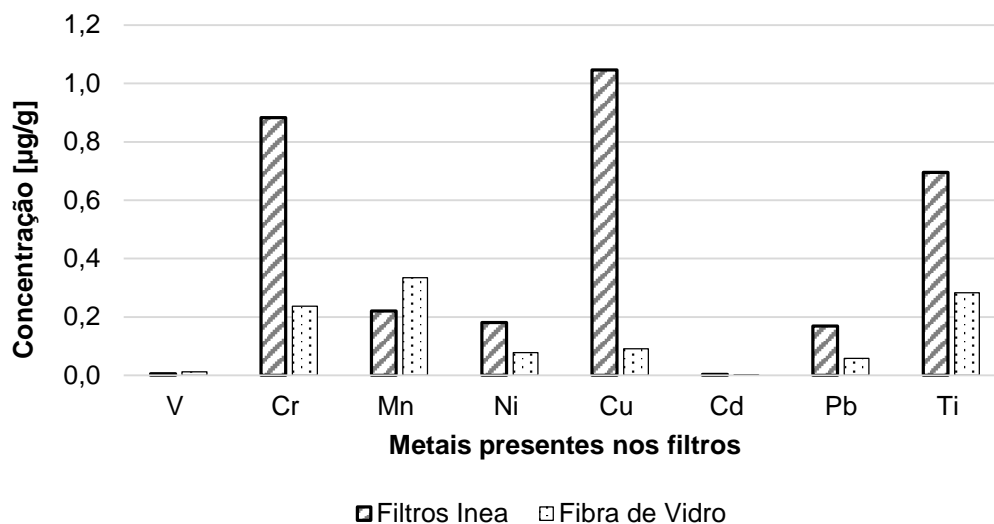


Figura 26. Comparação dos elementos com menores concentrações presentes nos filtros de fibra de vidro brancos, fornecidos pelo INEA (n=4) e os utilizados na PUC-Rio (n=7)

Finalmente para determinar se as concentrações de cada um dos analitos estudados nos filtros brancos são estatisticamente equivalentes e determinar se existem diferenças significativas entre os filtros utilizados no trabalho, foi aplicado um teste-t. Os resultados obtidos para um nível de confiança do 95% mostraram que para metais como Al, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb e íons como Na^+ , F^- , CHOO^- , CH_3COO^- , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} as concentrações obtidas para cada um dos filtros apresentam diferenças significativas, em contraste, metais como Mn, V e íons como Li, K, Mg, Ca, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e PO_4^{3-} , são estatisticamente equivalentes.

Após análise dos brancos foram eliminados aqueles valores considerados anômalos, estes foram determinados mediante a aplicação do teste de Grubbs. Finalmente o valor descontado das amostras foi a média dos valores que não foram considerados anômalos.

4.2.1.2

Comparação da composição química dos filtros de fibra de vidro e quartzo da PUC-Rio

Na amostragem realizada na Gávea PUC-Rio foram utilizados filtros de fibra de vidro e quartzo. Com a finalidade de comparar a influência do tipo de material empregado na determinação dos analitos estudados neste trabalho, foram comparadas as concentrações médias obtidas pelas diferentes técnicas nos dois tipos de filtros.

Os resultados das análises por cromatografia iônica (Figuras 27 e 28) mostraram que íons como NH_4^+ , NO_2^- , Br^- e $\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$ não estavam presentes em nenhum dos dois materiais estudados, fibra de vidro e quartzo. Também se observou que íons como CHOO^- , Na^+ , Cl^- , F^- , NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, K^+ e Ca^{2+} se encontravam em menor concentração nos filtros de quartzo, em contraste, íons como PO_4^{3-} , SO_4^{2-} e Mg^{2+} apresentavam menores concentrações nos filtros de fibra de vidro.

Por outro lado íons como CH_3COO^- e Li^+ apresentavam concentrações semelhantes nos dois materiais, com médias de concentração de: $9,0 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $0,56 \mu\text{g g}^{-1}$) e $0,59 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $0,03 \mu\text{g g}^{-1}$), respectivamente, para os filtros de fibra de vidro. Entre tanto as médias de concentração obtidas para estes mesmos íons nos filtros de quartzo foram: $7,87 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $1,26 \mu\text{g g}^{-1}$) e $0,86 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $0,04 \mu\text{g g}^{-1}$), respectivamente.

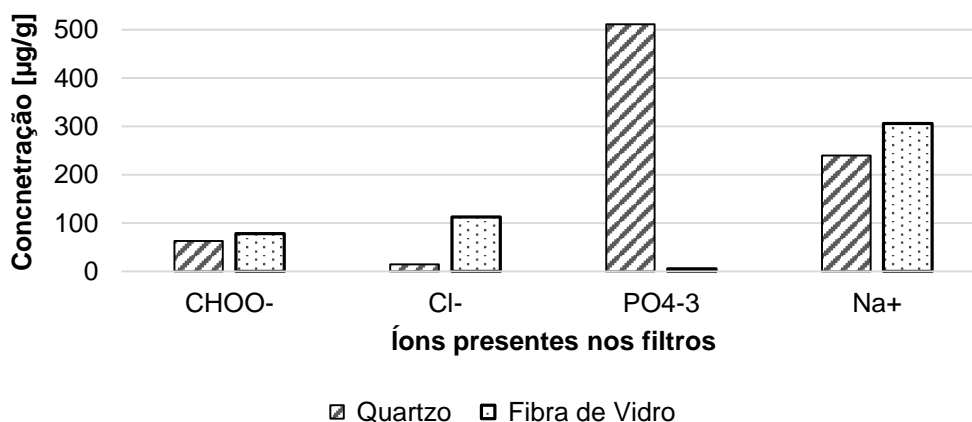


Figura 27. Comparação dos íons com maiores concentrações presentes nos filtros brancos de fibra de vidro (n=7) e quartzo (n=7) utilizados na PUC-Rio

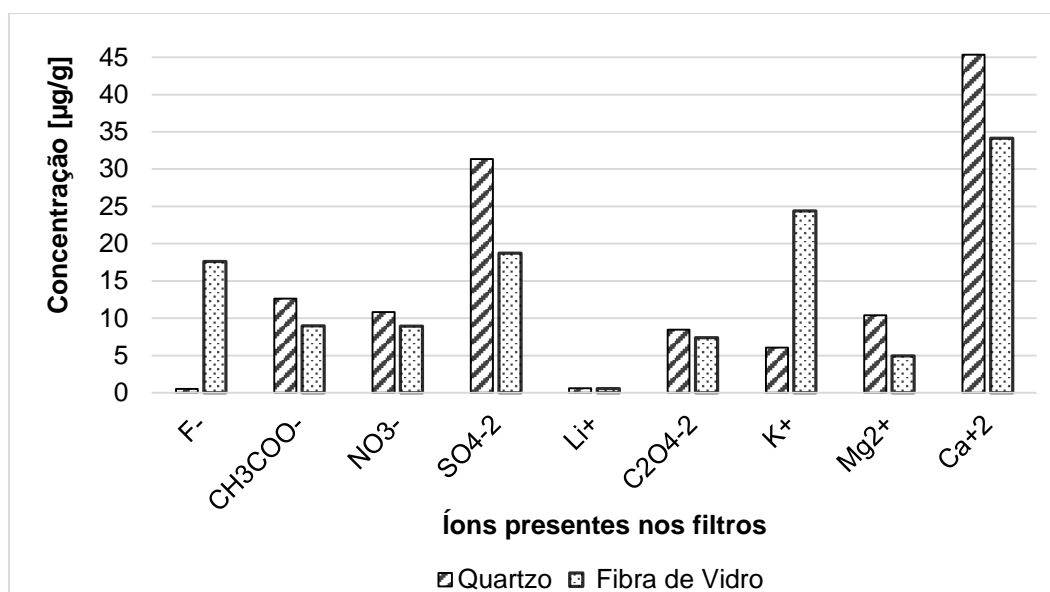


Figura 28. Comparação dos íons com menores concentrações presentes nos filtros brancos de fibra de vidro (n=7) e quartzo (n=7) utilizados na PUC-Rio

As Figuras 29 e 30 comparam concentrações obtidas nos filtros brancos por ICP-MS. Metais como V e Cd não foram detectados nos filtros de quartzo e apresentavam baixas concentrações nos filtros de fibra de vidro, com médias de $0,01 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $0,01 \mu\text{g g}^{-1}$) para o V e $0,001 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $0,001 \mu\text{g g}^{-1}$) para o Cd.

Os resultados por ICP-MS dos brancos mostravam que metais como Al, Zn, Fe e Mn se encontravam em menor concentração nos filtros de quartzo, por outro lado, os metais que apresentavam as menores concentrações nos filtros de fibra de vidro foram o Ca, Cr, Ni, Cu e Ti. Também se observou que elementos como Fe e Pb apresentavam concentrações próximas nos dois materiais com médias de concentração de $6,86 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $1,70 \mu\text{g g}^{-1}$) e $4,77 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $3,05 \mu\text{g g}^{-1}$) para o Fe no filtro de fibra de vidro e quartzo, respectivamente. Para o Pb as concentrações médias encontradas para o filtro de fibra de vidro e quartzo foi de $0,06 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $0,01 \mu\text{g g}^{-1}$) e $0,06 \mu\text{g g}^{-1}$ (D.P: $0,02 \mu\text{g g}^{-1}$), respectivamente.

Com a finalidade de determinar se o emprego de qualquer dos materiais dos filtros, quartzo e fibra de vidro, davam resultados equivalentes para os analitos estudados, foi aplicado novamente o teste-t. Os resultados do Teste para 95% de confiança mostravam que, as concentrações encontradas nos dois materiais para metais como Mn, Pb e íons como $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Ca^{2+} , CH_3COO^- , CHOO^- , Na^+ e Li^+ , são equivalente, em contraste, as concentrações de metais como Al, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Ti, Ca e íons como K^+ , Mg^{2+} , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} apresentam diferenças significativas para os dois materiais.

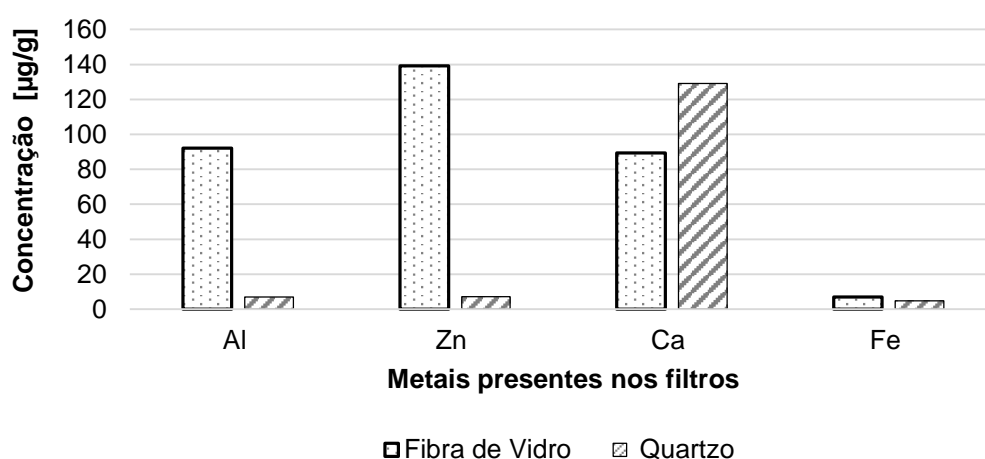


Figura 29. Comparação dos elementos com maiores concentrações presentes nos filtros brancos de fibra de vidro (n=7) e quartzo (n=7) utilizados na PUC-Rio

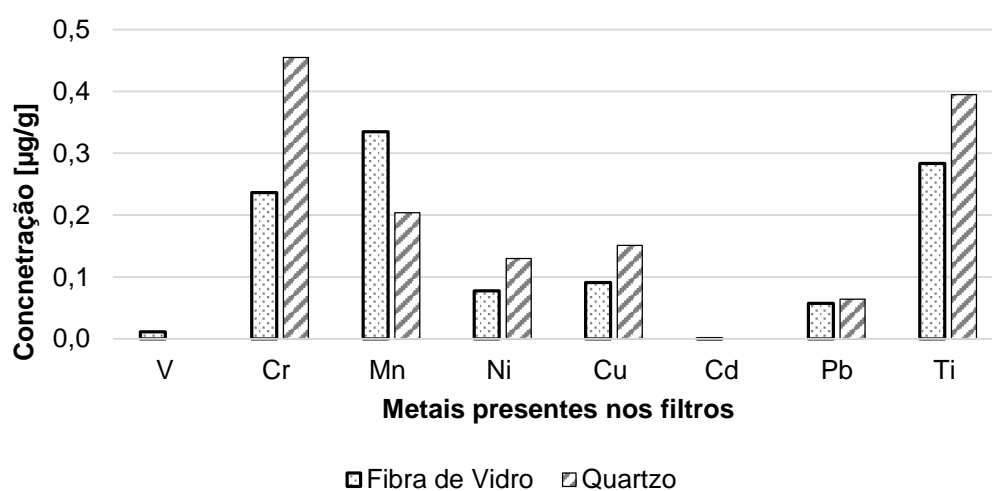


Figura 30. Comparação dos elementos com menores concentrações presentes nos filtros brancos de fibra de vidro (n=7) e quartzo (n=7) utilizados na PUC-Rio

Finalmente ao observar os resultados obtidos com os brancos dos filtros de fibra de vidro e quartzo pode-se inferir que devido as baixas concentrações que apresentam para a maioria dos metais e íons analisados o filtro de fibra de quartzo é o mais adequado para amostragens de material particulado. No entanto, os filtros de fibra de vidro são mais baratos e mais recomendados para determinar a massa de material particulado.

4.3

Avaliação da eficiência de extração

Com a finalidade de ter um controle do método de extração ácida do material particulado foi feito, em paralelo, com as amostras, a extração do SRM 1648a - Urban Particular Matter, material de referência que apresenta dentre seus componentes todos os elementos que se encontram presentes de maneira natural no material particulado coletados em zonas urbanas, permitindo avaliar a eficácia do processo de extração.

As análises do SRM 1648a foram realizadas somente por ICP-MS, pois não se tem um padrão certificado para os íons presentes no material particulado (Tabela 16). As porcentagens de recuperação para os metais traços analisados variaram de 9% (Ti) a 92% (Zn). Altos valores nas porcentagens do RSD são, provavelmente, devido às diluições que tem que ser realizadas para o emprego da técnica. Os elementos que apresentaram as menores recuperações foram o Al (13%), Ti (9%) e Cr (15%). Este comportamento pode ser indicativo da necessidade de utilizar métodos de extração mais vigorosos. Por outro lado, em ICP-MS o Ti tem como interferente o Ca o qual é encontrado em grandes quantidades no material de referência, sua concentração é de $58400 \pm 1900 \text{ mg Kg}^{-1}$, diminuindo a porcentagem de recuperação deste metal no material de referência. Metais como V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb e Ca apresentaram porcentagens de recuperação acima do 50%, indicando que a metodologia é adequada, pois apesar de não ser uma extração total permite uma extração eficiente da

maioria dos metais presentes no material particulado, estudados neste trabalho.

Tabela 16. Recuperação dos elementos presentes no material certificado SRM 1648a por ICP-MS

Elemento	Valor certificado [mg Kg ⁻¹]	Valor experimental [mg Kg ⁻¹]	RSD [%]	Recuperação[%]
Al	34300 ± 133	4496 ± 2026	45	13
Ti	4021 ± 86	367 ± 39	11	9
V	127 ± 11	72 ± 7,7	11	57
Cr	402 ± 17	61 ± 11	19	15
Mn	790 ± 44	506 ± 78	15	64
Fe	39200 ± 2100	23753 ± 9622	40	61
Ni	81,1 ± 6,8	59 ± 7,3	12	72
Cu	610 ± 86	446 ± 81	18	73
Zn	4800 ± 270	4417 ± 927	21	92
Cd	73,7 ± 2,3	60 ± 3,7	6,2	81
Pb	6550 ± 330	5850 ± 260	4,5	89
Ca	58400 ± 1900	45378 ± 10630	23	78

4.4

Níveis de aerossóis

Segundo a Organização Panamericana da Saúde (OPS), cerca de 100 milhões de pessoas no continente americano são expostas a níveis de contaminação acima do estipulado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) sendo as crianças, idosos e pessoas com problemas de saúde prévios os mais afetados, causando, pelo menos 35.000 mortes prematuras

ao ano nas zonas urbanas. (CALIDAD DEL AIRE (EXTERIOR) Y SALUD, 2014)

A OMS desenvolve e produz diretrizes que recomenda limites máximos de exposição para os principais poluentes atmosféricos, estes servem como referência para outros países, para que estes estabeleçam padrões próprios de qualidade de ar segundo suas necessidades. A legislação brasileira a partir do ano de 1990, através do CONAMA, estabeleceu padrões primários e secundários de qualidade de ar para partículas totais em suspensão (PTS) e partículas inaláveis (MP_{10}) e alguns compostos gasosos como NO_2 , SO_2 , CO e O_3 (CONAMA, 1990). Estes padrões seguem em vigor até o dia de hoje, sem terem sido modificados. Atualmente, a legislação brasileira não tem estabelecidos limites de exposição para $MP_{2,5}$, similar ao que acontece em outros países de América Latina, como Costa Rica, Jamaica, Nicarágua, Panamá e Venezuela. Países como Honduras, Paraguai, Guatemala e Uruguai não possuem padrões de referência de qualidade do ar para nenhum tipo de poluente (GREEN; SÁNCHEZ, 2013).

Países da América Latina como Chile, Costa Rica, Equador, Salvador, Nicarágua, Peru, Venezuela e Republica Dominicana apresentam os mesmos valores para padrões de qualidade do ar de material particulado MP_{10} , sendo estes valores iguais aos estabelecidos pela legislação brasileira ($150 \mu g m^{-3}$ para 24 h e $50 \mu g m^{-3}$ por ano). Ao comparar os valores estabelecidos na América Latina com os padrões recomendados pela OMS para MP_{10} ($20 \mu g m^{-3}$ por ano e $50 \mu g m^{-3}$ para 24 h) e $MP_{2,5}$ ($10 \mu g m^{-3}$ para tempo de exposição de 1 ano e $25 \mu g m^{-3}$ para o período de 24h) observa-se que os níveis estabelecidos nos diferentes países estão muito acima aos sugeridos. Por esta razão é importante revisar estes valores e estabelecer políticas ambientais mais rígidas.

4.4.1

MP₁₀

As concentrações diárias encontradas para MP₁₀ estão apresentadas no Anexo II. Os dois locais monitorados para aerossóis de diâmetro aerodinâmico de até 10 µm foi o Botafogo e na Gávea PUC-Rio. Para o período compreendido entre os meses de junho a dezembro, período estudado para a estação Botafogo, encontrou-se uma concentração mínima de 18,06 µg m⁻³ e máxima de 62,62 µg m⁻³. A concentração média semestral foi de 31,69 µg m⁻³ (D.P:12,13 µg m⁻³) para um número total de 14 amostras. Para a Gávea PUC-Rio a concentração mínima encontrada, para o período de estudo de agosto a novembro, foi de 6,78 µg m⁻³ e a máxima alcançada foi de 71,22 µg m⁻³, sendo a concentração média de 29,50 µg m⁻³ (D.P: 16,02 µg m⁻³), com um total de 27 amostras.

As concentrações diárias de MP₁₀ encontradas foram comparadas com padrões de qualidade do ar nacionais e internacionais. Para as duas estações as concentrações ficaram a baixo do padrão estabelecido pelo CONAMA (150 µg m⁻³). Ao fazer essa mesma comparação com respeito aos padrões internacionais, adotando como referência o nível estabelecido pela OMS para períodos de 24h (50 µg m⁻³), pode-se observar que Botafogo (Figura 31a) ultrapassou uma vez o limite, em meados do mês de outubro, enquanto na Gávea (Figura 31b) o limite foi violado 4 vezes.

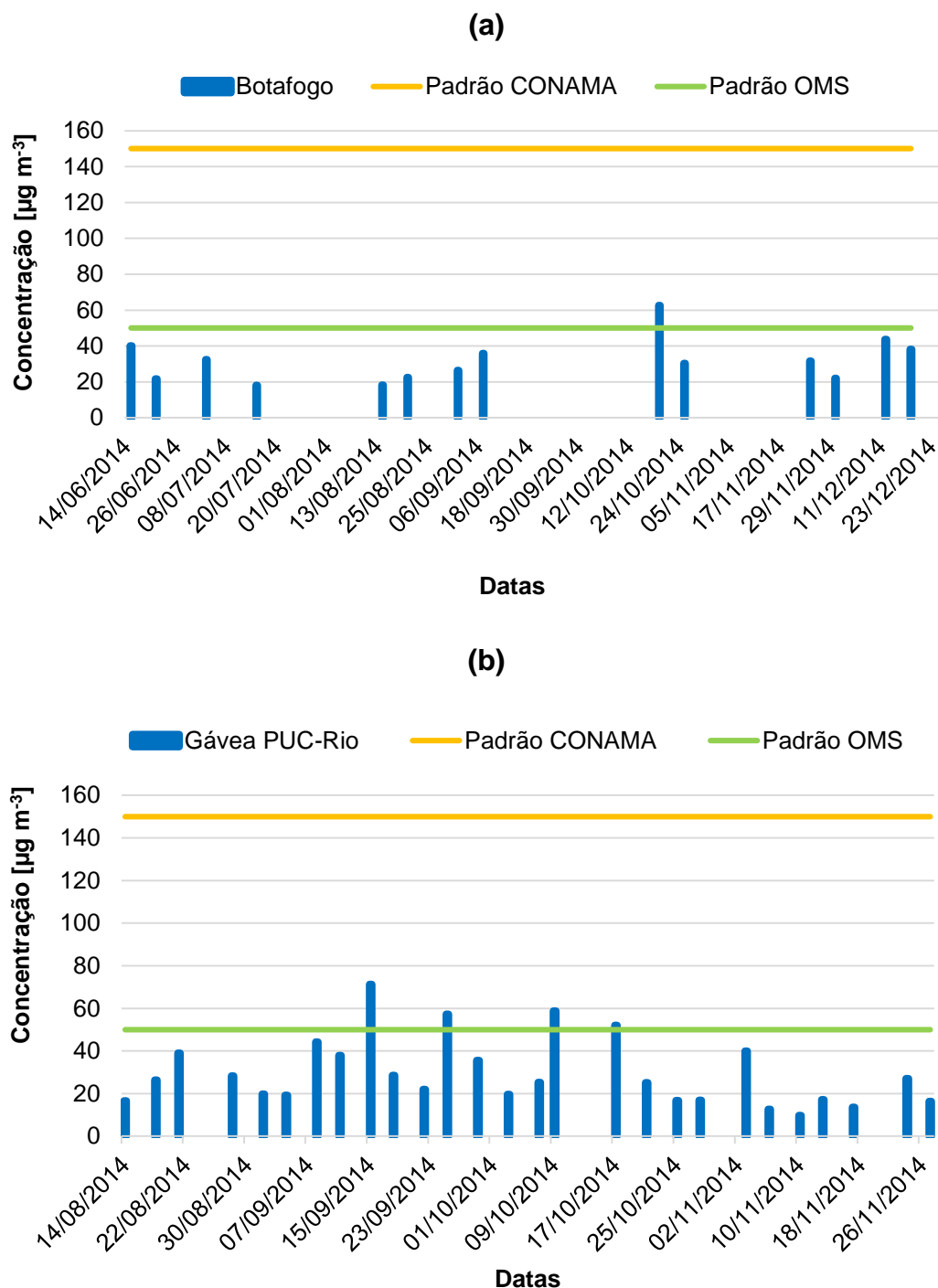


Figura 31. Concentrações diárias de MP_{10} nos locais amostrados. (a) Estação Botafogo, (b) Estação Gávea PUC-Rio

No relatório elaborado pelo INEA (INEA, 2015), com base no ano 2013, a concentração diária mais alta na estação de Botafogo foi de $88 \mu\text{g m}^{-3}$, concentração acima das máximas encontradas para o segundo semestre de 2014, neste trabalho. Por outro lado, a concentração média

anual reportada pelo INEA foi de $33 \mu\text{g m}^{-3}$, comparável às observadas neste trabalho para um período de 7 meses.

Todas as concentrações encontradas na Gávea neste trabalho encontraram-se acima das reportada por SOLURI et al. (2005) para este ponto, no período compreendido entre setembro do 2003/2004, onde a concentração mínima foi de $8,5 \mu\text{g m}^{-3}$, a máxima $40 \mu\text{g m}^{-3}$ e a média $20 \mu\text{g m}^{-3}$. Um aumento das concentrações pode ser atribuído as obras da Linha 4 do metrô, que se encontra próximo ao ponto de amostragem.

4.4.2

MP_{2,5}

Copacabana, Recreio dos Bandeirantes e Gávea PUC-Rio foram estações de coleta para MP_{2,5}. A média aritmética semestral determinada para Copacabana e Recreio foram $12,48 \mu\text{g m}^{-3}$ (D.P: $5,48 \mu\text{g m}^{-3}$) e $10,98 \mu\text{g m}^{-3}$ (D.P: $6,52 \mu\text{g m}^{-3}$), respectivamente. Para a Gávea a média aritmética para os 4 meses de monitoramento foi de $13,69 \mu\text{g m}^{-3}$ (D.P: $7,77 \mu\text{g m}^{-3}$).

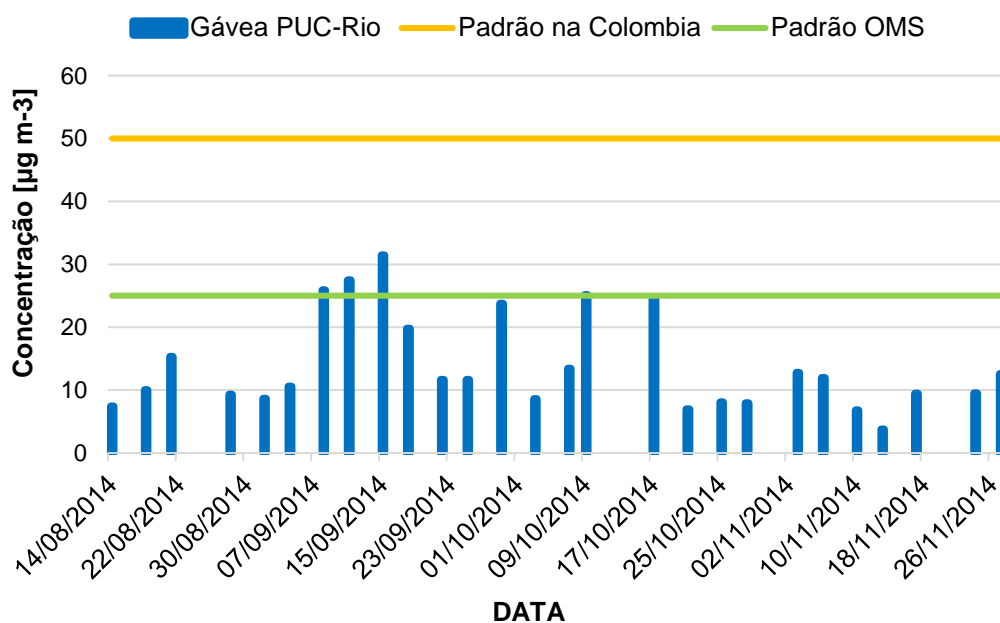
A faixa da concentração para a estação da Copacabana foi entre $6,10 \mu\text{g m}^{-3}$ e $24,72 \mu\text{g m}^{-3}$, as concentrações mínimas mais baixas encontradas foram $2,80 \mu\text{g m}^{-3}$ e $2,76 \mu\text{g m}^{-3}$ para o Recreio e Gávea, respectivamente. A máxima concentração foi encontrada na estação da Gávea com um valor de $31,45 \mu\text{g m}^{-3}$, seguida por $28,76 \mu\text{g m}^{-3}$ e $24,72 \mu\text{g m}^{-3}$ para a estação de Recreio e Copacabana. Na Figura 32, pode-se observar os gráficos das concentrações diárias encontradas para cada local. Estes níveis são comparados com as referências de qualidade do ar dado pela OMS e pela legislação da Colômbia, em ausência de um padrão nacional para MP_{2,5}.

A estação de Copacabana (Figura 32b) foi a única estação que não ultrapassou nenhum dos padrões propostos, embora esteja próximo de uma rua com muito tráfego. A estação de Recreio (Figura 32c) no mês de julho teve uma concentração acima do padrão estabelecido pela OMS de $25 \mu\text{g m}^{-3}$ para um período de 24 h. A Gávea (Figura 32a) foi a estação com

mais ultrapassagens para o limite diário recomendado pela OMS, com um total de 3 violações e teve três dias de coleta onde as concentrações ficaram no limite deste padrão. Finalmente, todas as estações ficaram abaixo do padrão diário estabelecido na Colômbia de $50 \mu\text{g m}^{-3}$.

Médias de concentração de $7,7 \pm 4,9 \mu\text{g m}^{-3}$ e $7,3 \pm 4,0 \mu\text{g m}^{-3}$ foram encontradas por (GODOY et al., 2009) para as estações Recreio e Gávea PUC-Rio, respectivamente, no período compreendido pelos anos 2003-2005, quase a metade das encontradas neste trabalho. As variações nas concentrações se devem ao crescimento da região com aumento de obras e o aumento da frota veicular ao longo dos anos, aumentando os níveis de emissão de aerossóis. Concentrações encontradas para MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$ em algumas zonas urbanas da Região Metropolitana de Rio de Janeiro são mostradas na Tabela 17.

(a)



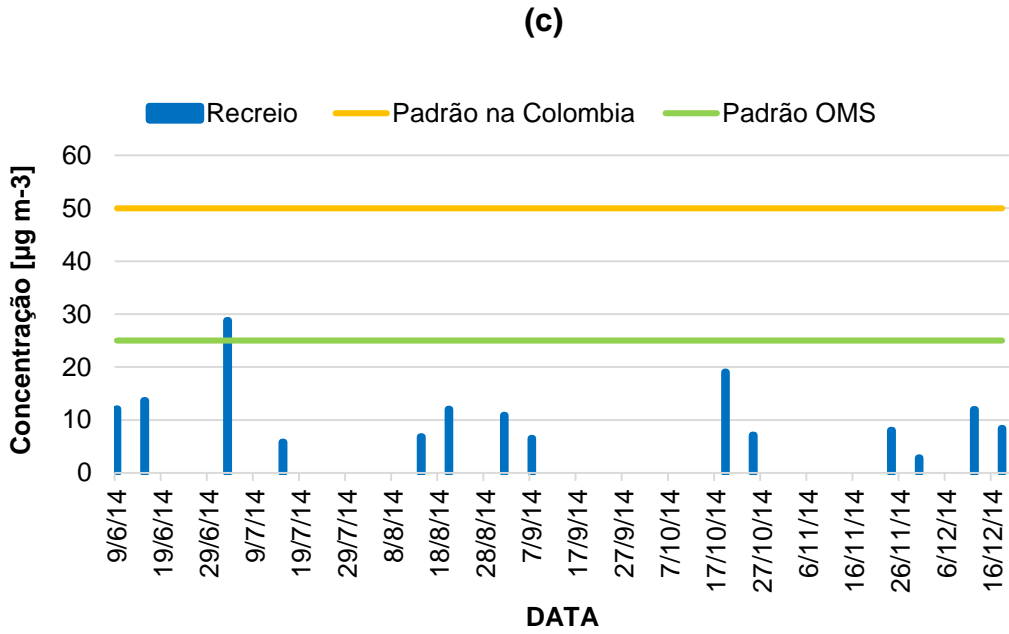
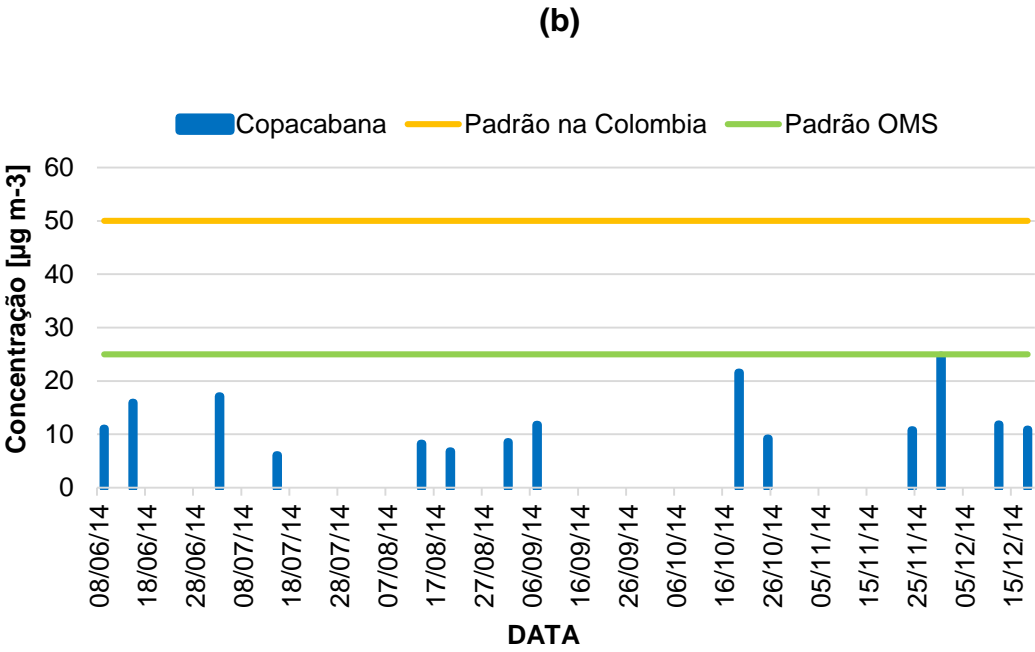


Figura 32. Concentrações diárias de MP_{2,5} nos locais amostrados. (a) Estação Gávea PUC-Rio, (b) Estação Copacabana e (c) Estação Recreio dos Bandeirantes

Tabela 17. Concentrações de MP₁₀ e MP_{2,5} para áreas urbanas na região Metropolitana de Rio de Janeiro

MP _{2,5}				MP ₁₀			Referencia
Local	Mínima [µg m ⁻³]	Média [µg m ⁻³]	Máxima [µg m ⁻³]	Mínima [µg m ⁻³]	Média [µg m ⁻³]	Máxima [µg m ⁻³]	
Niterói	2,7	13,8 ± 13,2	64,3	-	-	-	(MARIANI; MELLO, DE, 2007)
Gávea	-	7,4 ± 4,0	-	-	21,0 ± 11,0	-	(GODOY et al., 2009)
Recreio	-	7,7 ± 4,9	-	-	21,9 ± 9,5	-	(GODOY et al., 2009)
Maracanã	-	9,8 ± 4,9	-	-	28,0 ± 13,0	-	(GODOY et al., 2009)
Ilha Fundão	-	7,9 ± 2,8	-	-	25,1 ± 10,0	-	(COSTA, 2010)
Campus Fiocruz	-	-	-	20	-	189	(MARQUES et al., 2009)
Centro	-	-	-	18	39,6	63	(SILVA, DA et al., 2008)
Copacabana	-	-	-	32,7	51,5	78,1	(SILVA, DA et al., 2008)

4.4.3

Razão das concentrações de aerossóis $MP_{2,5}/MP_{10}$

A Gávea PUC-Rio foi o único ponto de coleta para os dois tamanhos de aerossóis. Nas Tabelas 18 e 19 são mostradas as razões das concentrações encontradas para cada uma das amostras nos dois tipos de filtros utilizados, indicando a porcentagem de partículas finas presentes na fração grossa do material particulado, MP_{10} . Pode-se observar que, para a maioria das amostras, os aerossóis com tamanho de até 2,5 μm representam entre o 40 e 60% do total do material MP_{10} , com exceção de algumas amostras, que chegavam a alcançar porcentagens entre os 70 e 90%. Os dados encontrados permitem assegurar que a fração fina constitui uma parte importante, contribuindo com grandes quantidades para o total de aerossóis MP_{10} .

Tabela 18. Razão das concentrações $MP_{2,5}/MP_{10}$ obtidas nos filtros de Quartzo

Data	MP_{10} [$\mu g\ m^{-3}$]	$MP_{2,5}$ [$\mu g\ m^{-3}$]	$MP_{2,5}/MP_{10}$
04/09/2014	19,23	10,57	0,55
11/09/2014	37,92	27,45	0,72
18/09/2014	28,51	19,76	0,69
25/09/2014	57,24	11,62	0,20
03/10/2014	19,64	8,55	0,44
09/10/2014	58,76	25,14	0,43
17/10/2014	52,00	24,72	0,48
25/10/2014	16,78	8,04	0,48
06/11/2014	12,60	11,92	0,95
13/11/2014	17,13	3,73	0,22
27/11/2014	16,34	12,56	0,77
Mínima	12,60	3,73	0,20
Média	30,56	14,91	0,54
Máxima	58,76	27,45	0,95

Tabela 19. Razão das concentrações $MP_{2,5}/MP_{10}$ obtidas nos filtros de Fibra de Vidro

Data	MP_{10} [$\mu\text{g m}^{-3}$]	$MP_{2,5}$ [$\mu\text{g m}^{-3}$]	$MP_{2,5}/MP_{10}$
14/08/2014	16,55	7,41	0,45
18/08/2014	26,34	10,00	0,38
21/08/2014	39,04	15,28	0,39
28/08/2014	28,24	9,29	0,33
01/09/2014	19,81	8,63	0,44
08/09/2014	44,16	25,88	0,59
15/09/2014	71,22	31,45	0,44
22/09/2014	21,91	11,65	0,53
29/09/2014	35,61	23,76	0,67
07/10/2014	25,31	13,43	0,53
21/10/2014	25,08	6,92	0,28
28/10/2014	16,92	7,91	0,47
03/11/2014	39,92	12,77	0,32
10/11/2014	6,78	2,76	0,69
17/11/2014	13,58	9,42	0,41
24/11/2014	27,02	9,50	0,35
Mínimo	6,78	2,76	0,28
Média	28,59	12,88	0,45
Máximo	71,22	31,45	0,69

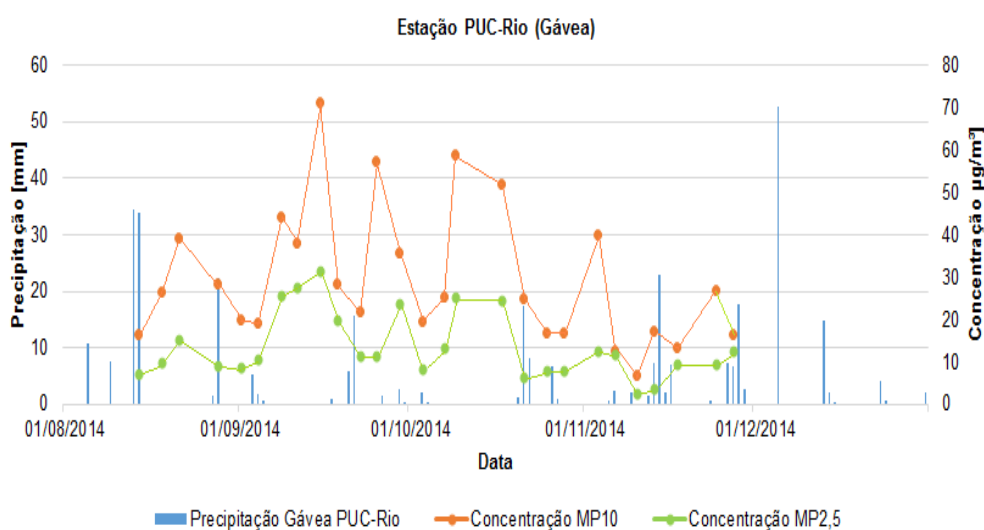
4.4.4

Condições meteorológicas e as concentrações de aerossóis

Na Figura 33 são mostrados os gráficos de MP_{10} e $MP_{2,5}$ por dia coleta, em cada ponto monitorado, acrescentando-se informações sobre a precipitação (mm) diária durante o período de amostragem.

O período de chuvas registrado para as estações de Copacabana, Botafogo e Recreio dos Bandeirantes corresponde aos meses de junho a dezembro do 2014. Nas Figuras 33b, c e d poucos episódios de chuva foram registrados nas datas de coleta, ainda assim, pode-se observar que existe uma tendência inversa na concentração dos aerossóis com respeito à precipitação. As maiores concentrações de aerossóis foram observadas depois de períodos de ausência de chuvas ou de níveis de precipitação muito baixos. Esta tendência também pode ser vista, nas amostragens da Gávea PUC-Rio (Figura 33a), onde as baixas concentrações de aerossóis foram observadas em presença de chuvas ou após de episódios de precipitação nos dias prévios ao amostragem. Este comportamento ratifica a ligação que existe entre as variáveis meteorológicas e as concentrações dos poluentes. A relação entre concentração de aerossóis e a precipitação é conhecido como efeito *wash-out*, este consiste na redução da concentração de material particulado na atmosfera promovida pela precipitação. A chuva atua como um sistema de remoção das partículas que se encontram na atmosfera. Porções significativas de aerossóis são incorporados nas águas de chuva baixando os níveis destes na atmosfera. Além disso, ajuda a evitar a ressuspensão de partículas, pois estas ficam fixadas nos solos úmidos (CETESB, 2004).

(a)



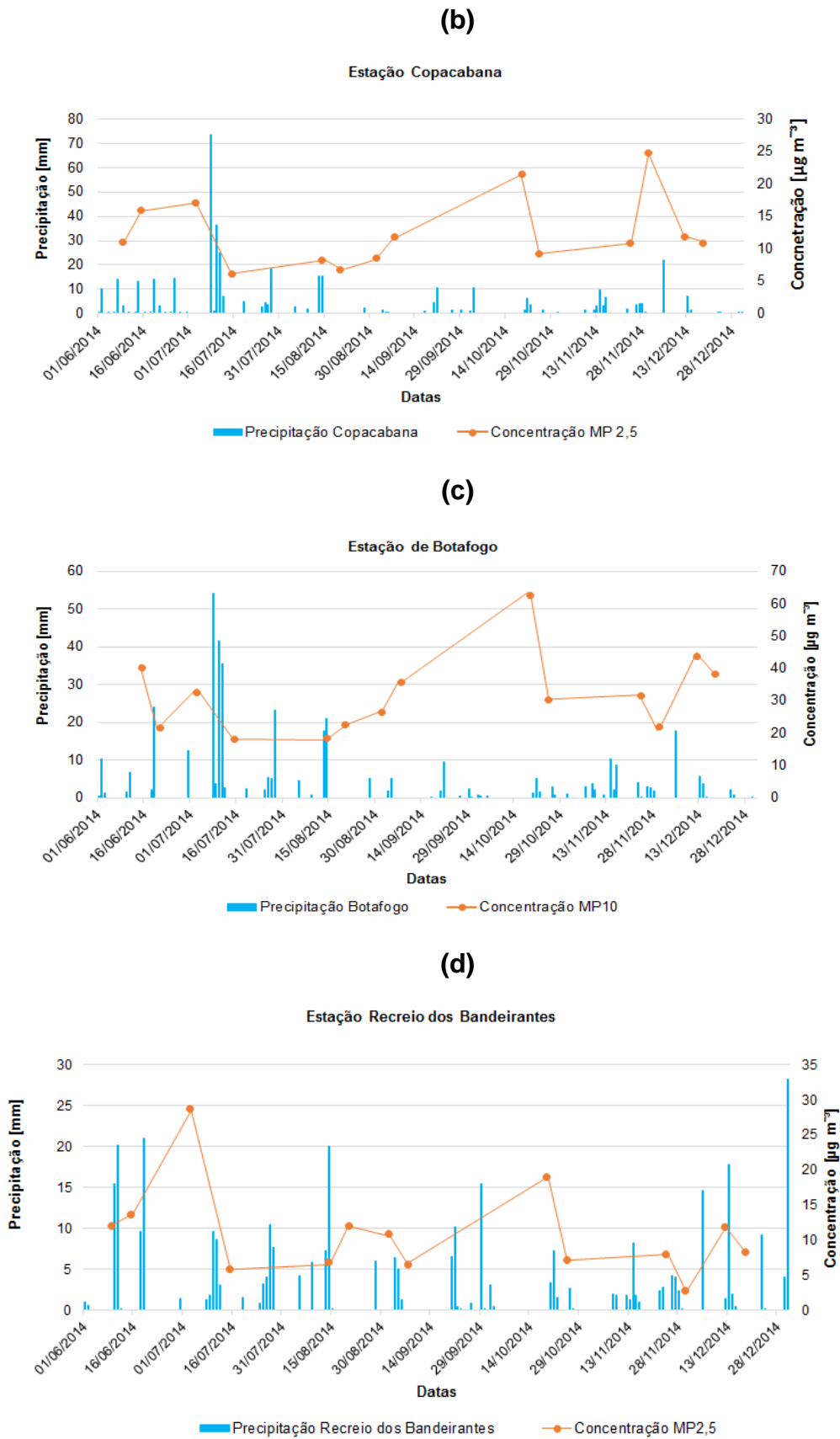


Figura 33. Influência da precipitação na concentração dos aerossóis nas estações de coleta. (a) Gávea PUC-Rio, (b) Estação Copacabana, (c) Estação Botafogo e (d) Estação Recreio dos Bandeirantes

Outro efeito estudado é com respeito a temperatura. Esta variável pode estar relacionada com a trocas energéticas que ocorrem entre a superfície e a atmosfera, permitindo auxiliar a avaliação da qualidade do ar. A temperatura tem um papel importante na dispersão dos poluentes na atmosfera. Altas temperaturas conduzem a formação de movimentos verticais ascendentes mais pronunciados, que ajudam à dispersão dos aerossóis que se encontram em níveis inferiores para níveis superiores. Em contraposição, baixas temperaturas não favorecem os movimentos verticais, fazendo com que os poluentes permaneçam próximos a superfície (COSTA, 2010). A Figura 34 apresenta as concentrações médias mensais para MP₁₀ e MP_{2,5} para a estação da Gávea e as médias de temperatura para o período amostrado. As temperaturas utilizadas para o ponto da Gávea foram as registradas pela estação meteorológica localizada na Lagoa. Os dados para o ponto da Copacabana, Botafogo e Recreio dos Bandeirantes foram gerados pelas estações do Forte de Copacabana, Urca e Barra/Riocentro, respectivamente.

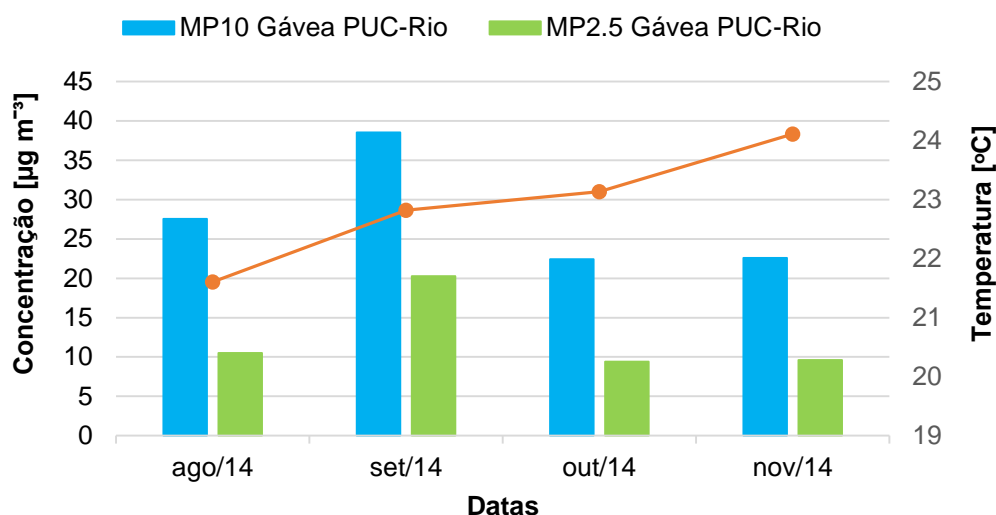


Figura 34. Influência da temperatura na concentração dos aerossóis, no ponto da Gávea PUC-Rio

Para a estação da Gávea não foi observada uma grande variação de temperatura no período monitorado, sendo que a variação entre a temperatura mínima e máxima observada foi ao redor de 3 $^{\circ}\text{C}$. Devido à

pequena variação, não foi possível estabelecer a relação clara da temperatura com uma diminuição ou aumento nas concentrações do material particulado. Ainda assim, pode-se perceber que os níveis de concentração mais baixos para os dois tipos de aerossóis, MP_{10} e $MP_{2,5}$, foram encontradas quando se alcançaram as temperaturas entre 23 e 25 °C, que foram as maiores médias mensais de temperatura. Por outro lado, para os pontos localizados em Botafogo e Copacabana as variações de temperatura estiveram ao redor de 5 e 4 °C, respectivamente. Nestes pontos, similarmente ao comportamento da Gávea, devido ao curto tempo de monitoramento e as baixas variações de temperaturas, não foi possível observar essa tendência de forma clara. Ainda assim pode-se observar que para a estação de Copacabana (Figura 35) nos meses de julho-agosto e novembro-dezembro com o aumento de temperatura a concentração dos aerossóis apresentou um decréscimo. Comportamento semelhante pode-se observar no período de julho-agosto e outubro-novembro na estação de Botafogo (Figura 36).

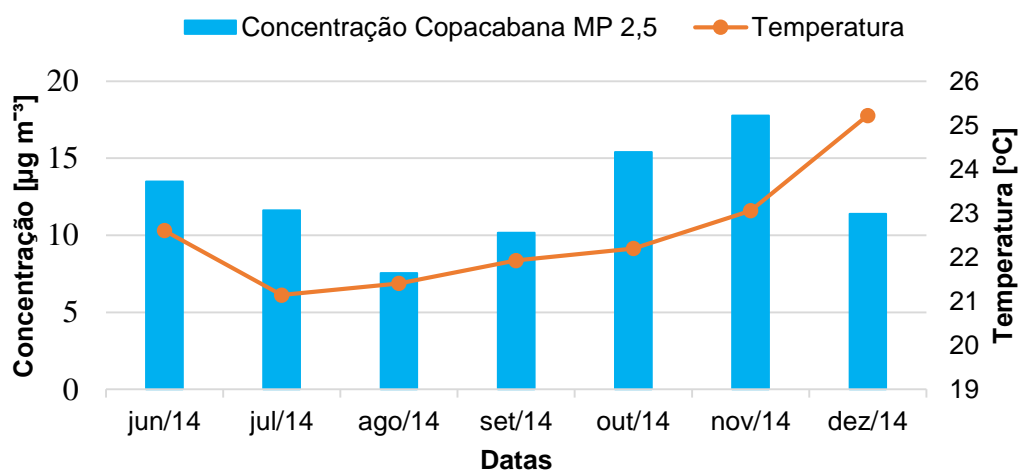


Figura 35. Influência da temperatura na concentração dos aerossóis em Copacabana

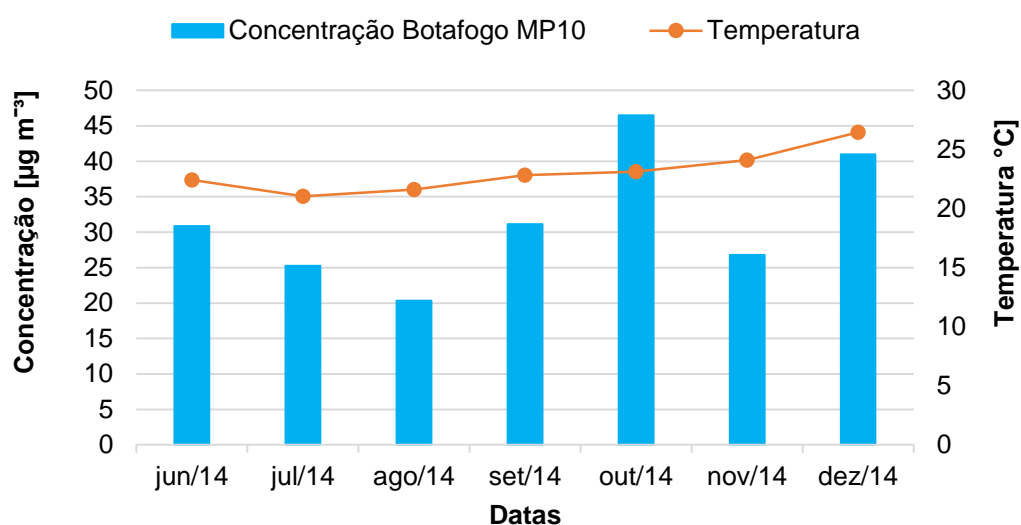


Figura 36. Influência da temperatura na concentração dos aerossóis em Botafogo

Recreio dos Bandeirantes (Figura 37) foi a estação de amostragem que apresentou maiores variações de temperatura, com diferenças de 6°C entre a temperatura máxima e mínima registrada no período monitorado. Durante os meses de Junho-julho, pode-se observar um aumento na concentração dos aerossóis com uma pequena diminuição na temperatura. Um comportamento inverso foi observado entre os meses de outubro e novembro onde um aumento na temperatura levou a uma diminuição significativa da concentração dos aerossóis.

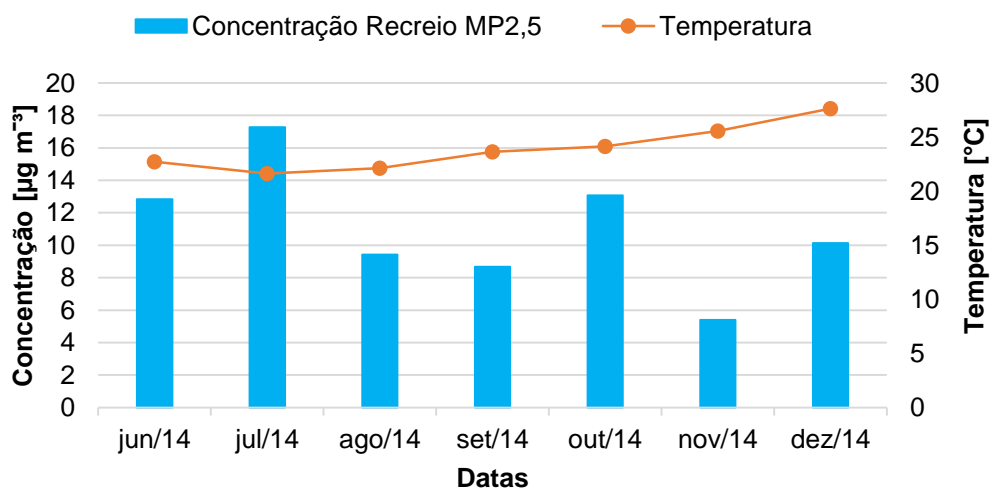
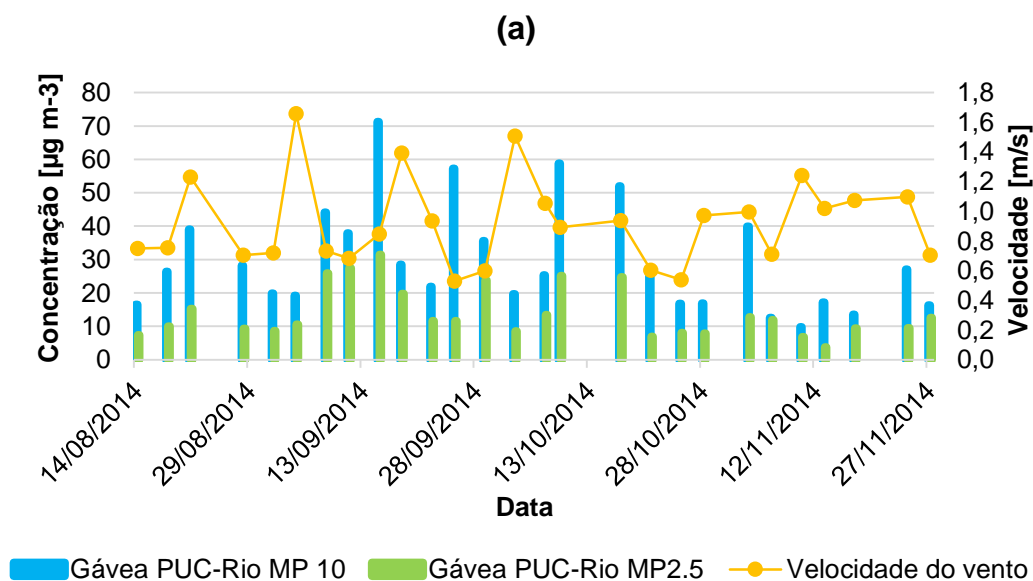


Figura 37. Influência da temperatura na concentração dos aerossóis em Recreio dos Bandeirantes

A direção, velocidade dos ventos e umidade relativa são outros parâmetros utilizados para avaliar a qualidade do ar. Os ventos são os responsáveis pelo transporte de poluentes e de seus precursores de longas distancias, definindo os processos de dispersão de poluentes na atmosfera. Em situações de calmarias, acontece o fenômeno de estagnação do ar, levando ao aumento nas concentrações de aerossóis na atmosfera. Segundo Sánchez et al (2002), baixas concentrações de material fino estão associadas a alta umidade relativa, ventos intensos e precipitações fortes. Ausência de precipitação, baixa umidade relativa e ventos fracos favorecem ao aumento na concentração de partículas (SÁNCHEZ-CCOYLLO; FÁTIMA ANDRADE, DE, 2002). Neste trabalho somente foi possível perceber claramente a influência de variáveis, como a precipitação, mostrada anteriormente, e a velocidade dos ventos, na concentração do material particulado. Na Figura 38a e b pode-se observar uma diminuição da concentração quando os ventos alcançam maiores velocidades. Para a estação da Gávea PUC-Rio se observa que quando os ventos alcançam velocidades superiores a 1 m s^{-1} os níveis de concentração para a maioria das amostragem diminuem. Ventos registrados na estação Botafogo apresentam maiores velocidades ajudando a uma maior dispersão das partículas. As menores concentrações para esta estação foram registradas quando os ventos alcançam velocidades entre 1 e 3 m s^{-1} .



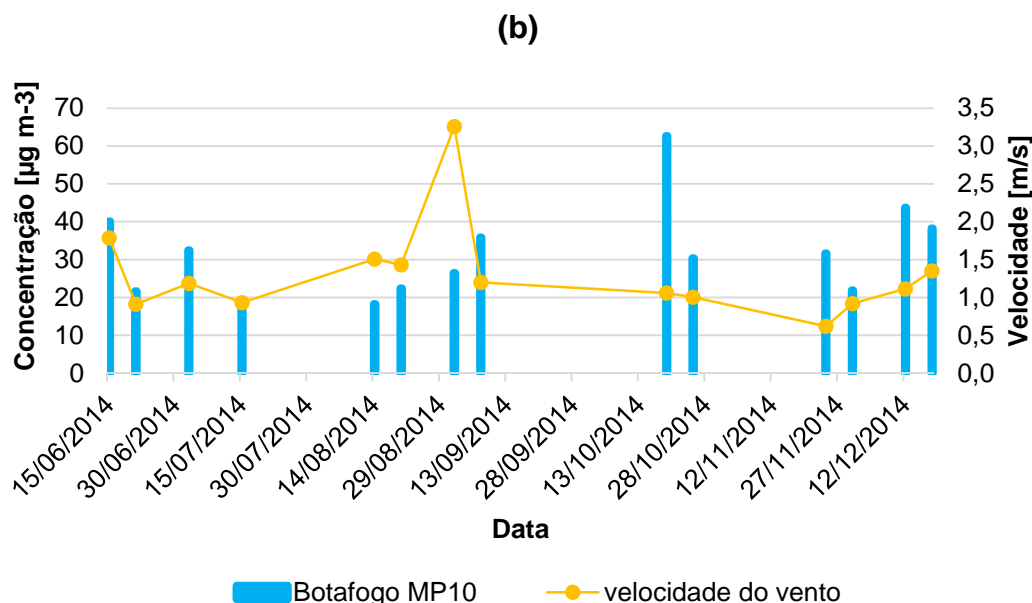


Figura 38. Influência da velocidade dos ventos na concentração de aerossóis. (a) Estação da Gávea PUC-Rio e (b) Estação de Botafogo

4.5

Composição química da fração solúvel em água dos aerossóis

Dentre as espécies solúveis em água encontram-se ânions inorgânicos como SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- , cátions como o Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , ânions monocarboxílicos e dicarboxílicos. Todos estes representam os principais constituintes dos aerossóis. O estudo das espécies solúveis em água, presentes nos aerossóis, é de grande importância, pois estes têm um papel importante na mudanças climáticas, já que são um dos responsáveis pela alteração das propriedades de higroscopicidade dos aerossóis na atmosfera, aumentando a capacidade destes de atuar como núcleos de condensação das nuvens ou núcleos de gelo. Além disso, também podem causar efeitos negativos na saúde humana pelo aumento da solubilidade de contaminantes tóxicos (DOMINGOS et al., 2012).

Nas Figura 39 e 40 são apresentadas as porcentagens da fração solúvel em água dos aerossóis. A porcentagem dos íons solúveis foi determinada a partir do somatório das médias de concentração dos íons

inorgânicos como Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NO_2^- e PO_4^{3-} . A determinação do aporte do sal marinho foi calculado a partir do produto de 2,54 pela concentração de Na^+ solúvel em água, assumindo-se que todo o sódio presente nas amostras é de origem marinho e se encontra na forma de NaCl . Ânions como Br^- e Cl^- , também são íons representativos de aerossóis marinhos. Destes três íons o Na^+ é considerado o melhor marcador para esta fração de aerossóis, devido a que Br^- e Cl^- , sofrem processos de volatilização em reações de troca ácida ou fotoquímica (LOUIE et al., 2005; SOLURI, 2005). Finalmente a fração que representa o carbono orgânico total corresponde as médias das concentrações obtidas entre a diferença do carbono total e o carbono inorgânico.

De acordo com os resultados, na fração aquosa os íons inorgânicos representam a fração predominante tanto para MP_{10} quanto para $\text{MP}_{2,5}$, em todas as estações monitoradas. Com porcentagens de 56 e 57% para a estação de Botafogo (Figura 39b) e da Gávea PUC-Rio (Figura 39a). Menores valores foram observados para aerossóis $\text{MP}_{2,5}$, com porcentagens de 46 e 48% para a estação de Copacabana (Figura 40a) e Recreio (Figura 40b) e de 54% para a Gávea PUC-Rio (Figura 40c). O sal marinho foi a segunda fração predominante nos compostos solúveis em água, porcentagens ao redor do 30% foram observados para todas as estações nos dois tamanhos de aerossol. Isto se deve à proximidade dos pontos de amostragem do mar. Finalmente, o carbono orgânico solúvel em água foi a fração minoritária observada nas amostras, onde as menores porcentagens foram observadas para os aerossóis MP_{10} .

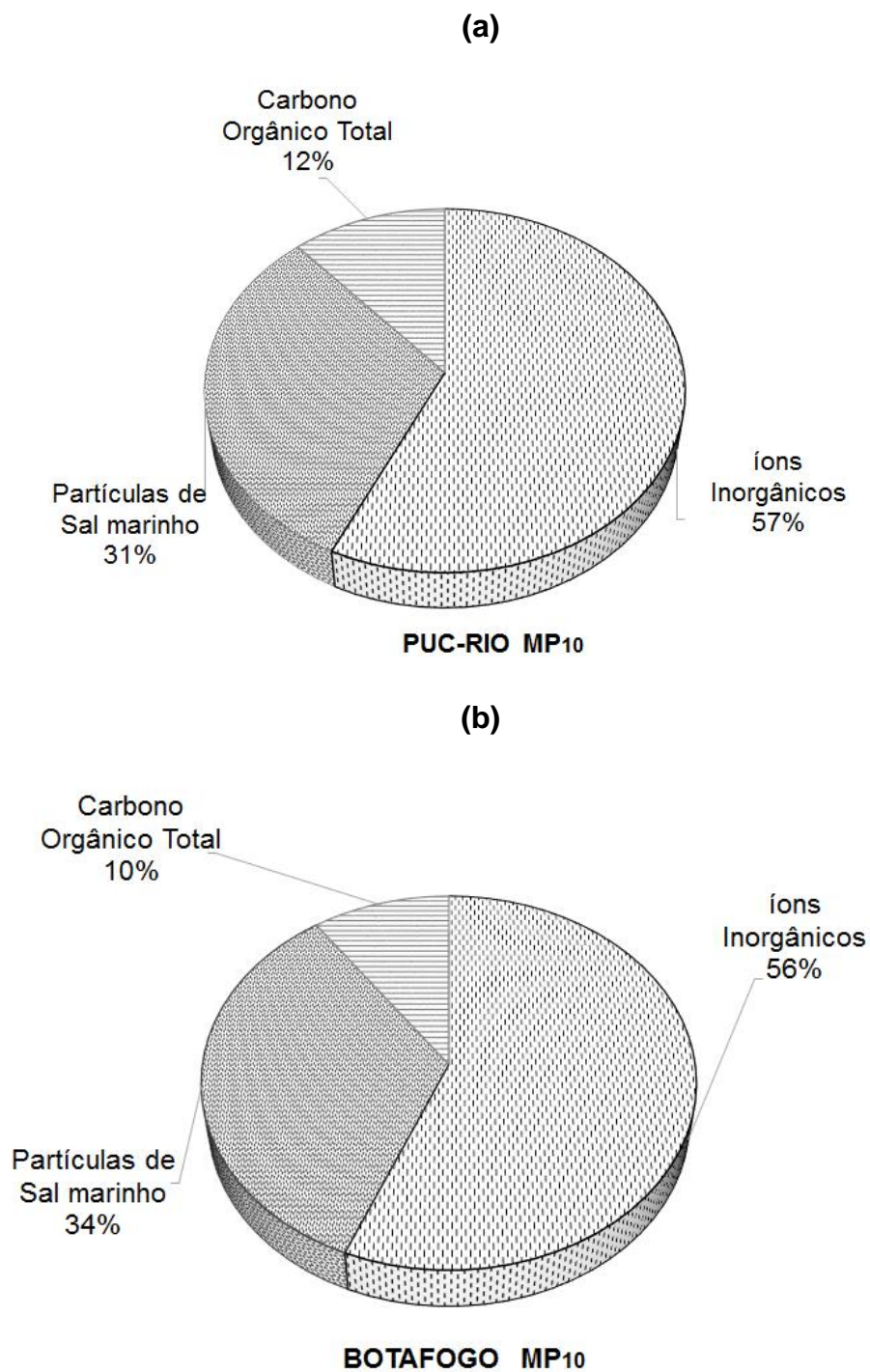
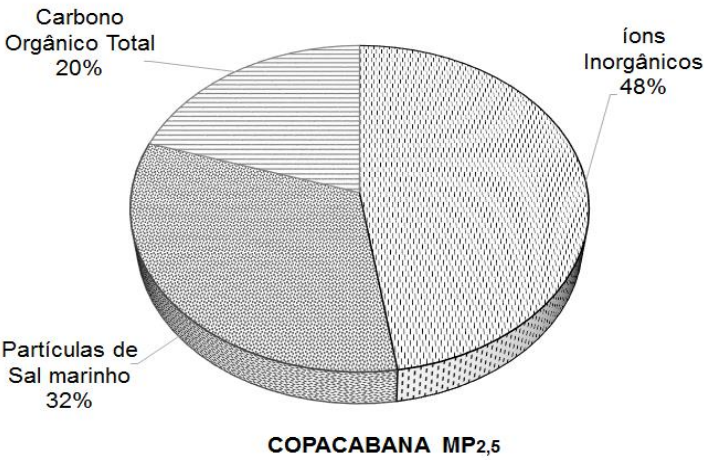
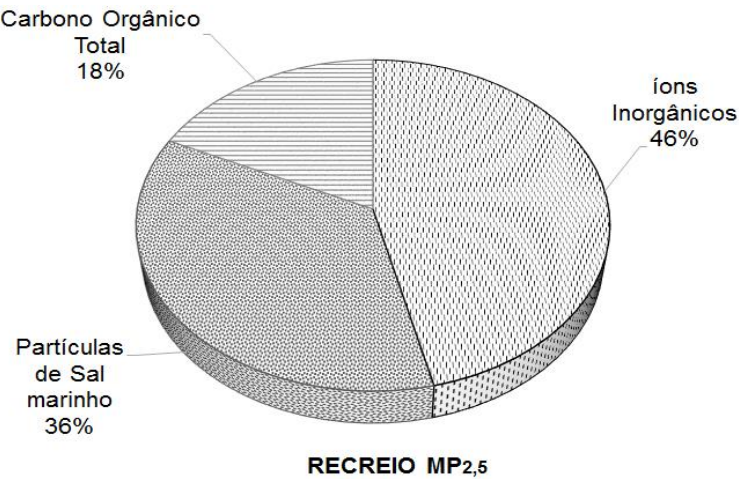


Figura 39. Composição da fração solúvel dos aerossóis MP₁₀. (a) Estação Gávea PUC-Rio e (b) Estação Botafogo

(a)



(b)



(c)

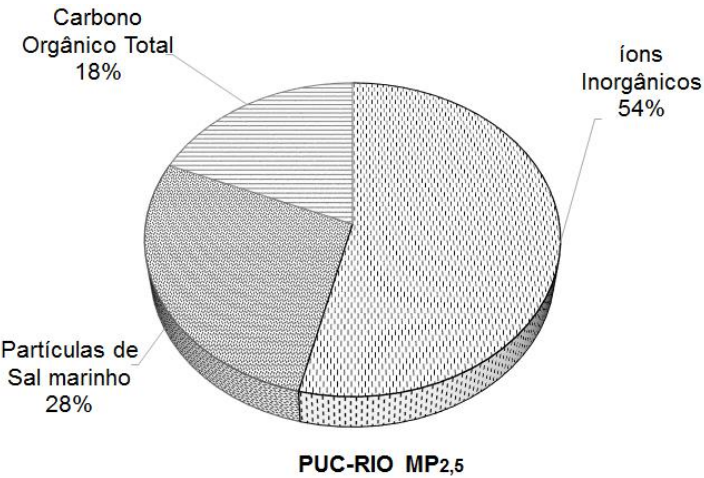


Figura 40. Composição porcentual da fração solúvel em água dos aerossóis MP_{2,5}. (a) Estação Copacabana, (b) Estação Recreio dos Bandeirantes e (c) Gávea PUC-Rio

4.5.1

Carbono Orgânico Solúvel em água (COSA)

Frações significativas de carbono orgânico presentes nos aerossóis são solúveis em água. Devido à forte afinidade que estes compostos apresentam com a água, exercem um papel importante nas interações aerossol-nuvem em processos de deposição úmida e na formação de neblina (YANG; LI; YU, 2003). O COSA representa uma porcentagem significativa da fração solúvel total em aerossóis $MP_{2,5}$ e encontra-se em menor proporção na fração grossa dos aerossóis.

Os valores máximos e mínimos encontrados para os diferentes pontos de amostragem encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20. Concentrações mínimas e máximas de COSA para os pontos de amostragem

Ponto	n	Tamanho Partícula	Concentração Mínima [$\mu\text{g m}^{-3}$]	Concentração Máxima [$\mu\text{g m}^{-3}$]
Copabana	14	$MP_{2,5}$	0,74	4,86
Recreio	12	$MP_{2,5}$	0,75	3,71
Gávea PUC-Rio	20	$MP_{2,5}$	0,63	10,36
Botafogo	16	MP_{10}	1,01	5,67
Gávea PUC-Rio	24	MP_{10}	0,54	15,48

Com a finalidade de detectar valores discrepantes (*outliers*) e observar a distribuição dos dados de concentração obtidos para cada tipo de aerossol, foram feitos gráficos de *Box Plot*.

A Figura 41 ilustra o gráfico *box plot* das concentrações diárias de COSA presente em $MP_{2,5}$ obtidos nos pontos da Gávea PUC-Rio, Copacabana e Recreio. Os conjuntos de dados representados pela estação

da Gávea e de Copacabana apresentam uma concentração *outlier*. Na estação da Gávea este valor corresponde à concentração máxima encontrada para este ponto ($10,36 \mu\text{g m}^{-3}$). Em Copacabana este valor também representa a concentração mais alta de COSA encontrada neste conjunto de dados ($4,86 \mu\text{g m}^{-3}$). Por outro lado, se observou que o Recreio foi o único ponto que apresentou uma distribuição simétrica dos dados de concentração, os outros dois pontos apresentam assimetria positiva. Finalmente o conjunto de dados que apresentou a maior mediana foi Copacabana ($2,25 \mu\text{g m}^{-3}$) seguida pelo Recreio ($1,90 \mu\text{g m}^{-3}$) e a Gávea ($1,51 \mu\text{g m}^{-3}$).

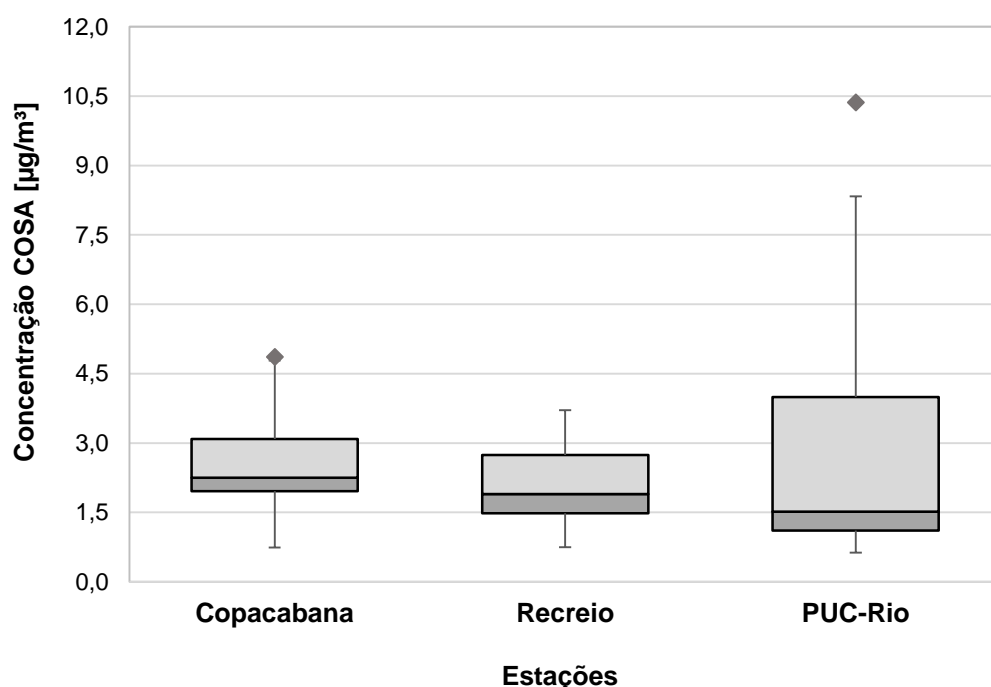


Figura 41. Gráfico *box plot* comparando as concentrações de COSA em $\text{MP}_{2.5}$ nos pontos da Gávea PUC-Rio, Copacabana e Recreio

A Figura 42 ilustra o gráfico *box plot* das concentrações diárias de COSA em MP_{10} obtidas para as estações da Gávea PUC-Rio e Botafogo. Os conjuntos de dados para as duas estações apresentam uma concentração *outlier*, que representam as concentrações máximas para as duas estações, com valores de $5,67 \mu\text{g m}^{-3}$ para Botafogo e $15,48 \mu\text{g m}^{-3}$ para a Gávea PUC-Rio. A estação Botafogo mostrou uma distribuição simétrica dos dados de concentração e apresentou a maior mediana dos

dois conjunto de dados, mostrando as maiores concentrações dos dois pontos de amostragem, por outra parte, o conjunto de dados da estação da Gávea PUC-Rio mostrou uma assimetria positiva.

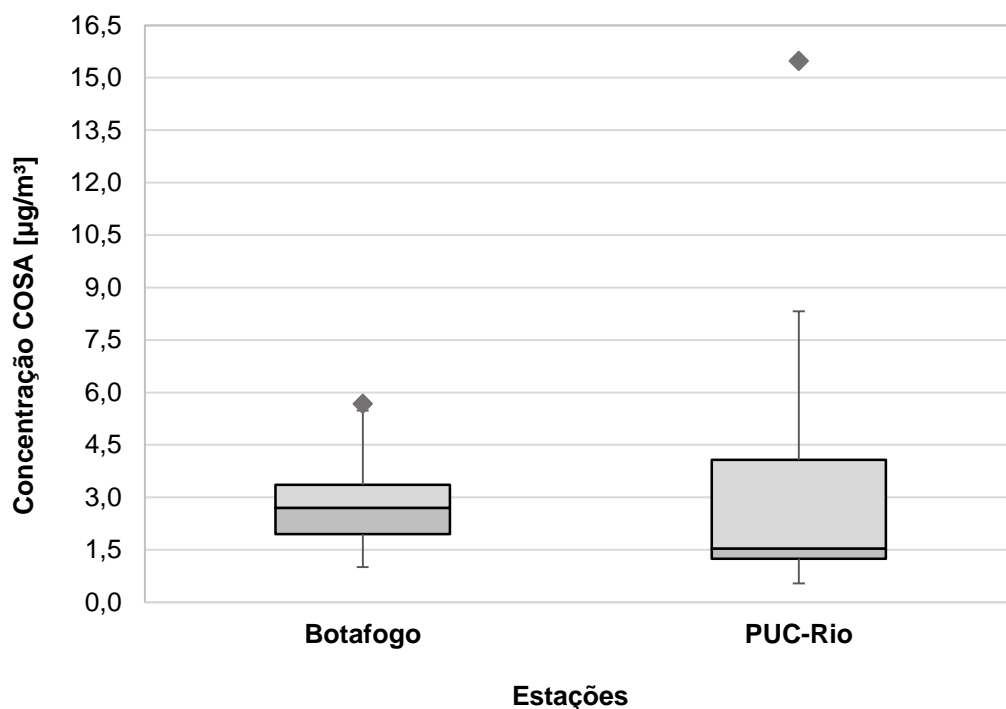


Figura 42. Gráfico *box plot* comparando as concentrações de COSA em MP_{10} nos pontos da Gávea PUC-Rio e Botafogo

Para determinar se os valores encontrados como *outlier* deveriam ser eliminados do conjunto de dados para o cálculo da média de concentração foi aplicado o teste de Grubbs para o nível de confiança de 95% (MILLER; MILLER, 2002). Após da aplicação do teste os valores eliminados foram as máximas concentrações encontradas para a estação da Gávea PUC-Rio para os dois tipos de aerossol. As concentrações consideradas como anômalas correspondem a amostragem de 15 de setembro. Nesta data foram obtidas as maiores concentrações de MP_{10} e $MP_{2,5}$ do período monitorado na estação Gávea PUC-Rio. Ausência de precipitação e ventos fracos foram observados para esta data, contribuindo para o aumento das concentrações dos aerossóis. Para $MP_{2,5}$ concentrações médias de COSA de $2,45 \mu\text{g m}^{-3}$ (D.P: $1,04 \mu\text{g m}^{-3}$), $2,34 \mu\text{g m}^{-3}$ (D.P: $1,75 \mu\text{g m}^{-3}$) e $2,06 \mu\text{g m}^{-3}$ (D.P: $1,04 \mu\text{g m}^{-3}$).

m^{-3} (D.P: $0,87 \mu\text{g m}^{-3}$) foram encontradas, encabeçando as concentrações a estação de Copacabana seguidas pela Gávea PUC-Rio e, finalmente, o Recreio.

Para aerossóis MP_{10} as máximas concentrações médias de COSA foram encontradas para a estação de Botafogo, com uma concentração de $2,80 \mu\text{g m}^{-3}$ (D.P: $1,35 \mu\text{g m}^{-3}$), a média encontrada para a estação Gávea foi de $2,40 \mu\text{g m}^{-3}$ (D.P: $1,74 \mu\text{g m}^{-3}$).

O carbono orgânico presente nos aerossóis pode ser originado por fontes primárias como, a queima de biomassa e combustíveis fósseis, ou por meio de reações químicas de oxidação de compostos orgânicos voláteis presentes na atmosfera. Emissões veiculares são as fontes primárias majoritárias de aerossóis de carbono em áreas urbanas. Nos aerossóis de maior diâmetro aerodinâmico os compostos dicarboxílicos que constituem o COSA, pode-se associar também com partículas de sal marinho (HUANG et al., 2006; KUMAGAI et al., 2009). As maiores médias de concentrações de COSA na fração fina e grossa foram obtidas para Copacabana e Botafogo, respectivamente, os quais ficam localizados em áreas com alto fluxo veicular. Recreio e a Gávea, devido a sua localização, apresentam uma menor influência das emissões veiculares, apresentando outras possíveis fontes como reações de oxidação de compostos orgânicos voláteis emitidos naturalmente pela floresta, o qual é consistente pois estes pontos apresentam ao redor grande quantidade de mata. Finalmente, devido à proximidade dos quatro pontos ao mar pode-se sugerir em especial para o material particulado grosso o aporte de ácido dicarboxílicos provenientes de emissões marinhas.

4.5.2

Espécies Iônicas

As espécies determinadas foram o Li^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} . Íons de ácidos orgânicos como CHOO^- , $\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$ e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ também foram identificados. Na Figuras 43 e 44

pode ser observada a composição percentual média para os locais amostrados para MP₁₀ e MP_{2,5}. A fração de ácidos orgânicos para todas as estações corresponde ao somatório dos íons orgânicos como o CHOO⁻, CH₂(COO)₂²⁻ e C₂O₄²⁻. Por outro lado, a fração de ânions minoritários correspondem ao somatório dos íons F⁻, NO₂⁻, Br⁻ e PO₄³⁻.

O íon orgânico CHOO⁻ e o ânion inorgânico F⁻ não foram detectado em nenhuma das amostras analisadas, por outro lado, o cátion Li⁺ ficou abaixo do limite de detecção para todas as amostras estudadas. Os íons PO₄³⁻ e NO₂⁻ também apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção para as estações de Copacabana e Recreio, respectivamente. Finalmente para a estação de Copacabana e Recreio, pontos de amostragem de MP_{2,5}, as concentrações encontradas para o ânion Cl⁻ se encontraram abaixo do limite de detecção.

O Na⁺ foi o cátion predominante em todos os pontos de amostragem com porcentagens entre 20 e 30 % para os dois tipos de aerossol estudados. Por outro lado, o SO₄²⁻ foi o ânion maioritário em todos os pontos, na fração fina representou cerca de 40 % das espécies solúveis em água. Na fração grossa o SO₄²⁻ apresentou menores porcentagens, constituindo o 24 % dos íons analisados nas amostras para as duas estações monitoradas (Botafogo e Gávea PUC-Rio).

O NO₃⁻ foi o segundo ânion predominante, apresentando maiores valores nos aerossóis MP₁₀, alcançando porcentagens de 24 e 19 % para a estação Botafogo e a Gávea PUC-Rio, respectivamente. Para as estações de monitoramento de MP_{2,5}, Copacabana, Recreio e a Gávea PUC-Rio as porcentagens encontrados foram: 18, 14 e 12 %, respectivamente.

Para os aerossóis MP₁₀ o ânion Cl⁻ foi o terceiro mais abundante, com porcentagens de 17 e 21 % para as estações de Botafogo e a Gávea PUC-Rio, respectivamente. Para os aerossóis MP_{2,5} a estação Gávea foi a única estação de monitoramento cujas concentrações estiveram acima do limite de detecção, representando o 16 % da composição iônica total encontrada nas amostras.

De maneira geral foi observado que a maioria das espécies presentes na fração fina dos aerossóis apresentaram concentrações semelhantes para os três pontos amostrados (Gávea PUC-Rio, Copacabana e Recreio), com exceção do Mg^{2+} , Ca^{2+} e NH_4^+ que apresentaram as maiores concentrações na estação da Gávea. Para aerossóis MP_{10} uma maior quantidade de íons apresentaram concentrações diferentes para os dois pontos de amostragem. Íons como NO_2^- e NO_3^- apresentaram maiores concentrações na estação Botafogo, por outro lado, íons como Cl^- , PO_4^{3-} , NH_4^+ e Ca^{2+} foram encontradas em maiores concentrações na estação da Gávea PUC-Rio.

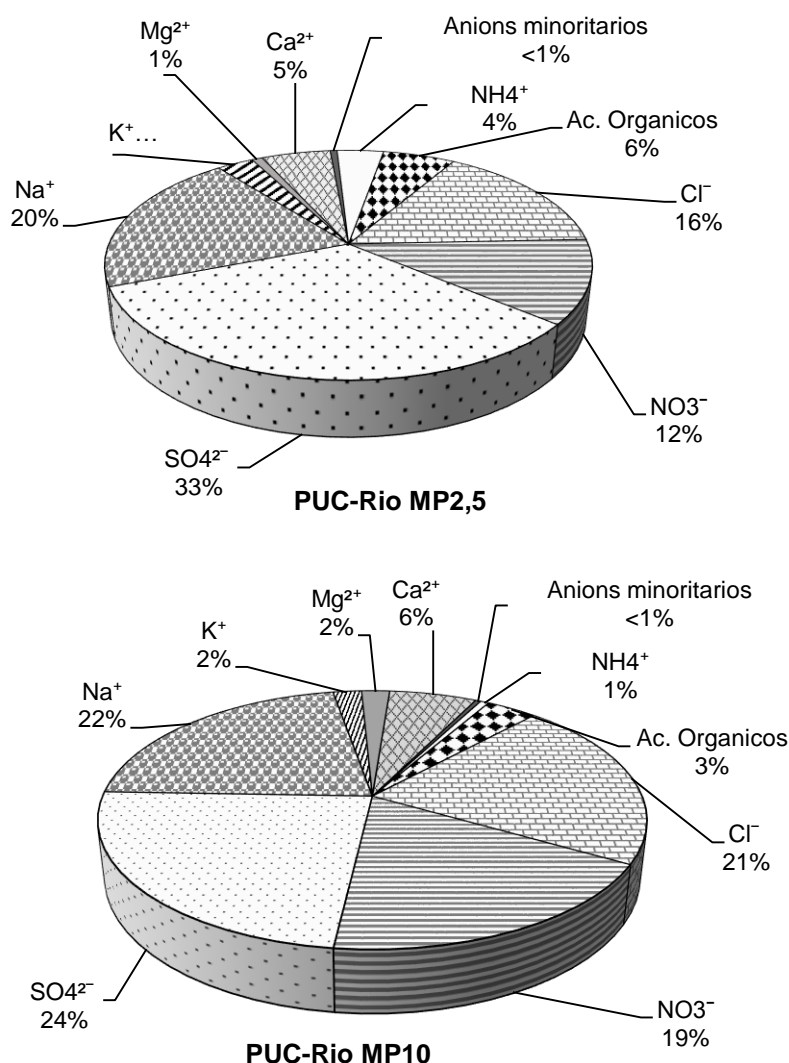


Figura 43. Representatividade das espécies iônicas em $MP_{2,5}$ e MP_{10} na Gávea PUC-Rio

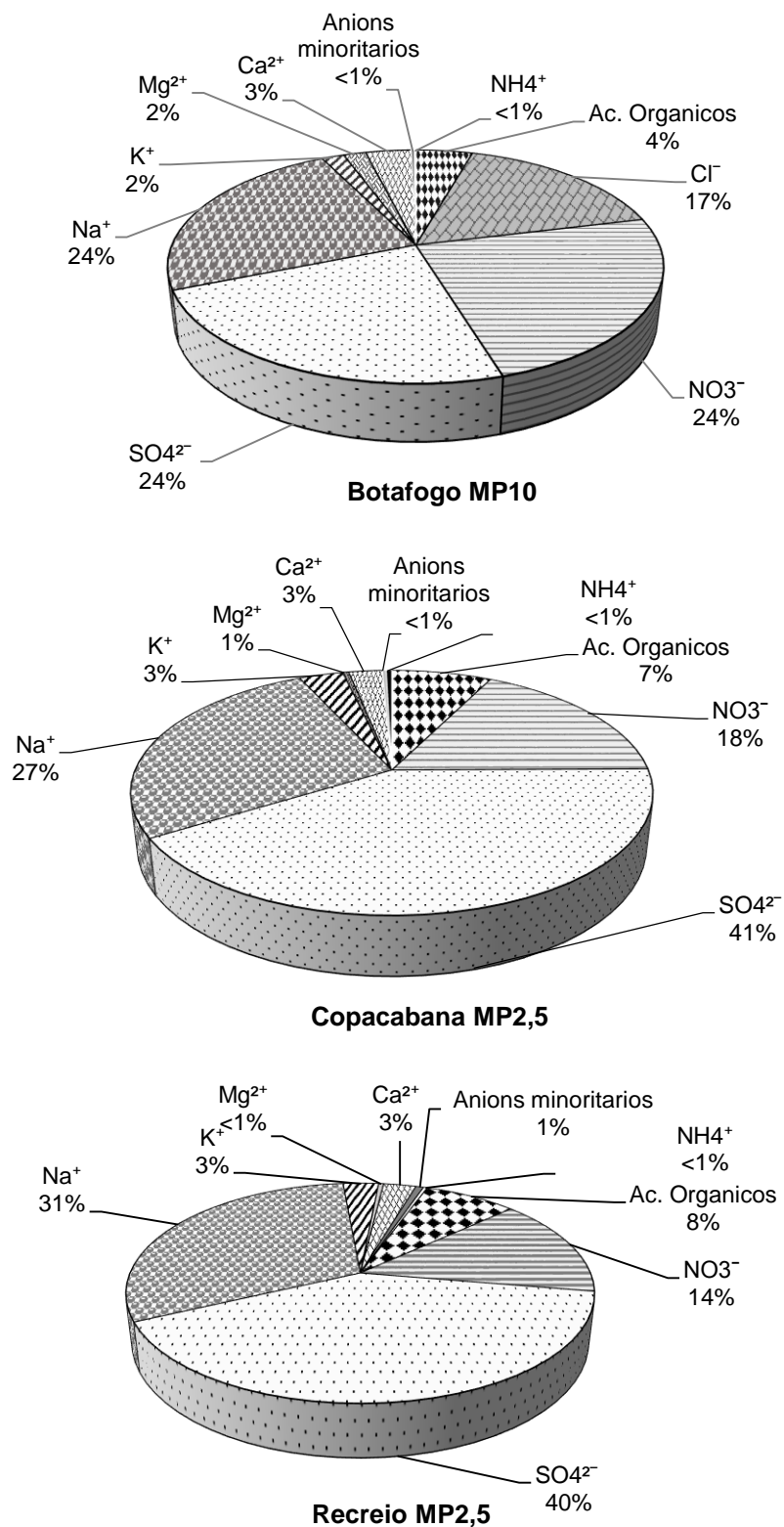


Figura 44. Representatividade das espécies iônicas em MP_{2,5} e MP₁₀ nos três locais

Baseados no balanço iônico, obtido mediante o somatório de todos os cátions e ânions analisados para os quatro locais amostrados, foram

determinados os déficits de íons mediante a razão da $\Sigma \text{cátions} / \Sigma \text{ânions}$. Razões abaixo do 1 sugerem que as cargas negativas dos ânions não estão neutralizadas pelas cargas positivas dos cátions, em contraste valores acima de 1 indica déficit de ânions (ROCHA, DA et al., 2012). Todas as estações apresentaram valores abaixo de 1 com exceção dos aerossóis MP_{10} da estação Botafogo indicando déficit de ânions, em contraste se observou déficits de cátions para as estações restantes. Os valores mais baixos foram encontrados nas estações de monitoramento de aerossóis $\text{MP}_{2,5}$ com valores de 0,64, 0,52 e 0,57 para as estações de Copacabana, Recreio e Gávea PUC-Rio, respectivamente. Esta deficiência de cátions podem ser atribuídos à presença de íons não determinados como por exemplo o íon H^+ ou pelas perdas de NH_4^+ por volatilização.

As correlações observadas entre a $\Sigma \text{cátions}$ e $\Sigma \text{ânions}$ no MP_{10} para as estações de Botafogo ($r = 0,91$) e Gávea PUC-Rio ($r = 0,95$) sugerem similaridade entre as fontes, similares ao $\text{MP}_{2,5}$, onde foram observados coeficientes de correlação de 0,86 para Copacabana, 0,90 para o Recreio e 0,96 para a estação da Gávea PUC-Rio.

O resumo estatísticos das concentrações dos ânions e cátions para aerossóis $\text{MP}_{2,5}$ encontram-se nas Tabelas 21, 22 e 25. Nesta fração as médias de concentração mais altas para ânions foram observadas para SO_4^{2-} , NO_3^- , e C_2O_4^- para as três estações, Copacabana, Recreio e Gávea PUC-Rio. Neste último ponto o Cl^- , também apresentou uma das médias mais alta entre os ânions analisados. As maiores concentrações de SO_4^{2-} foram encontradas na Gávea PUC-Rio e Copacabana com médias de $2,62 \mu\text{g m}^{-3}$ (D.P: $1,89 \mu\text{g m}^{-3}$) e $2,42 \mu\text{g m}^{-3}$ (D.P: $1,44 \mu\text{g m}^{-3}$), respectivamente. Dos três locais Copacabana atingiu a média de concentração mais alta para o NO_3^{2-} e C_2O_4^- com $1,02 \mu\text{g m}^{-3}$ (D.P: $0,58 \mu\text{g m}^{-3}$) e $0,38 \mu\text{g m}^{-3}$ (D.P: $0,22 \mu\text{g m}^{-3}$), respectivamente.

Nas Tabelas 23, 24 e 26 encontram-se dispostos por ponto de amostragem o resumo estatístico das concentrações dos ânions e cátions presentes nas amostras de aerossóis MP_{10} . Nesta fração as médias de concentração mais altas para ânions foi similar a fração fina (SO_4^{2-} , Cl^- ,

NO_3^-) para as duas estações monitoradas, Botafogo e Gávea PUC-Rio. Nesta fração o NO_3^- alcançou a maior concentração na estação de Botafogo ($3,85 \mu\text{g m}^{-3}$ D.P: $1,75 \mu\text{g m}^{-3}$), seguido pelo SO_4^{2-} ($3,78 \mu\text{g m}^{-3}$ D.P: $2,03 \mu\text{g m}^{-3}$) e Cl^- ($2,68 \mu\text{g m}^{-3}$ D.P: $1,67 \mu\text{g m}^{-3}$), em contraste, o SO_4^{2-} foi o ânion mais abundante na estação da Gávea PUC-Rio com uma concentração média de $3,49 \mu\text{g m}^{-3}$ (D.P: $1,93 \mu\text{g m}^{-3}$), seguida pelo e o Cl^- ($3,15 \mu\text{g m}^{-3}$ D.P: $2,41 \mu\text{g m}^{-3}$) e NO_3^- ($2,74 \mu\text{g m}^{-3}$ D.P: $1,95 \mu\text{g m}^{-3}$).

O Na^+ foi o cátion detectado em maior concentração nos dois tipos de aerossol estudados, sendo mais elevado na fração grossa, com médias de $3,79 \mu\text{g m}^{-3}$ (D.P: $1,23 \mu\text{g m}^{-3}$) e $3,19 \mu\text{g m}^{-3}$ (D.P: $1,11 \mu\text{g m}^{-3}$) para Botafogo e a Gávea, respectivamente. O Ca^{2+} foi o segundo cátion mais abundante nas estações de Botafogo ($0,57 \mu\text{g m}^{-3}$ e D.P: $0,21 \mu\text{g m}^{-3}$) e da Gávea PUC-Rio para as duas frações de aerossol, alcançando concentrações de $0,43 \mu\text{g m}^{-3}$ (D.P: $0,34 \mu\text{g m}^{-3}$) para aerossóis $\text{MP}_{2,5}$ e de $0,91 \mu\text{g m}^{-3}$ (D.P: $0,47 \mu\text{g m}^{-3}$). Por outro lado o K^+ , foi o segundo cátion mais abundante nos aerossóis $\text{MP}_{2,5}$ para as estações de Copacabana e Recreio dos Bandeirantes com concentrações de $0,19 \mu\text{g m}^{-3}$ (D.P: $0,09 \mu\text{g m}^{-3}$) e $0,16 \mu\text{g m}^{-3}$ (D.P: $0,10 \mu\text{g m}^{-3}$).

O íon PO_4^{3-} só foi observado em concentrações acima do limite de detecção em uma amostra na estação Recreio ($21,1 \text{ ng m}^{-3}$), em três amostras na estação de Botafogo, com média de concentração de $18,4 \text{ ng m}^{-3}$ (D.P: $4,02 \text{ ng m}^{-3}$) e, finalmente, na estação da Gávea PUC-Rio nos dois tipos de aerossol, apresentando concentrações de $27,1 \text{ ng m}^{-3}$ para $\text{MP}_{2,5}$ e $35,6 \text{ ng m}^{-3}$ para MP_{10} . As emissões veiculares podem ser uma das fontes do íon fosfato, pois este íon se encontra presente como aditivo no óleo do motor, na forma de ditiofosfato de zinco, atuando como agente anti-desgaste (SHIELDS; SUESS; PRATHER, 2007). Outras fontes deste íon, especialmente em zonas com atividade agrícola é originado pelo uso de fertilizantes, finalmente uma fonte natural são os minerais de fosfatos que estão presente nos solos (BINDU et al., 2016).

Tabela 21. Resumo estatísticos das concentrações dos ânions solúveis em água para aerossóis MP_{2,5} em µg m⁻³

	Gávea PUC-Rio					Copacabana					Recreio				
	n	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	n	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	n	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo
SO ₄ ²⁻	27	2,62	1,89	0,55	8,22	14	2,42	1,44	0,70	6,17	14	2,15	1,35	0,36	4,96
NO ₃ ⁻	27	0,93	0,91	0,25	4,91	14	1,02	0,58	0,27	2,31	14	0,77	0,65	0,14	2,82
Cl ⁻	8	1,26	1,18	0,18	3,07	-	<LD	-	-	-	-	<LD	-	-	-
C ₂ O ₄ ²⁻	26	0,37	0,31	0,05	1,08	14	0,38	0,22	0,07	0,95	14	0,36	0,21	0,05	0,82

Tabela 22. Resumo estatísticos das concentrações dos ânions solúveis em água para aerossóis MP_{2,5} em ng m⁻³

	Gávea PUC-Rio					Copacabana					Recreio				
	n	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	n	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	n	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
Br ⁻	10	8,09	2,35	5,85	12,89	10	6,91	2,49	3,84	10,2	11	12,5	15,2	2,84	56,6
PO ₄ ³⁻	1	27,1	-	-	-	-	<LD	-	-	-	1	21,1	-	-	-
CH ₂ (COO) ₂ ²⁻	7	35,5	25,2	16,3	87,9	10	16,6	14,5	5,4	52,5	12	15,7	10,3	0,72	39,8
CH ₃ COO ⁻	3	45	13,5	30,8	57,8	1	35,9	-	-	-	1	31,4	-	-	-

Tabela 23. Resumo estatísticos das concentrações dos ânions solúveis em água para aerossóis MP₁₀ em µg m⁻³

Gávea PUC-Rio						Botafogo				
	n	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	n	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
SO ₄ ²⁻	27	3,49	1,93	0,95	9,46	14	3,78	2,03	1,70	8,47
NO ₃ ⁻	27	2,74	1,95	0,30	8,62	14	3,85	1,75	0,96	6,21
Cl ⁻	25	3,15	2,41	0,11	9,33	12	2,68	1,67	0,97	6,58
C ₂ O ₄ ²⁻	27	0,41	0,34	0,04	1,41	14	0,57	0,38	0,12	1,57

Tabela 24. Resumo estatísticos das concentrações dos ânions solúveis em água para aerossóis MP₁₀ em ng m⁻³

Gávea PUC-Rio						Botafogo				
	n	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	n	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
Br ⁻	22	12,1	4,23	6,81	19,9	14	11,4	4,02	4,09	17,9
PO ₄ ³⁻	1	35,6	-	-	-	3	18,4	4,21	15,2	23,2
CH ₂ (COO) ₂ ²⁻	17	67,1	51,4	21,1	238	11	68,3	35,7	9,23	131
CH ₃ COO ⁻	9	49,9	14,0	32,7	69,2	4	72,7	23,1	43,7	91,8

Tabela 25. Resumo estatísticos das concentrações dos cátions solúveis em água para aerossóis MP_{2,5} em µg m⁻³

Gávea PUC-Rio						Copacabana					Recreio				
	n	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	n	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	n	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
Na ⁺	8	1,60	1,05	0,92	3,95	7	1,57	0,52	1,08	2,37	7	1,63	0,40	1,14	2,17
K ⁺	22	0,23	0,18	0,03	0,70	12	0,19	0,09	0,09	0,40	12	0,16	0,10	0,02	0,40
Ca ²⁺	7	0,43	0,34	0,20	0,39	14	0,15	0,10	0,04	0,40	13	0,14	0,09	0,04	0,34
NH ₄ ⁺	26	0,29	0,49	0,01	2,13	12	0,02	0,02	0,003	0,07	6	0,02	0,03	0,001	0,08
Mg ²⁺	21	0,07	0,08	0,01	0,39	14	0,03	0,01	0,01	0,05	12	0,02	0,01	0,01	0,04

Tabela 26. Resumo estatísticos das concentrações dos cátions solúveis em água para aerossóis MP₁₀ em µg m⁻³

Gávea PUC-Rio						Botafogo				
	n	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	n	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
Na ⁺	25	3,19	1,11	1,61	5,27	14	3,79	1,23	1,84	5,48
K ⁺	26	0,30	0,17	0,09	0,71	14	0,28	0,11	0,13	0,46
Ca ²⁺	26	0,91	0,47	0,22	2,11	14	0,57	0,21	0,29	1,01
NH ₄ ⁺	27	0,09	0,14	0,002	0,53	10	0,02	0,01	0,002	0,05
Mg ²⁺	27	0,29	0,12	0,56	0,01	14	0,28	0,11	0,13	0,46

O material particulado é originado por diferentes fontes e mecanismos de produção de acordo com seu tamanho. Fontes naturais como a crosta terrestre, o “spray” marinho e matéria biológica como pólen, bactérias e esporas são fontes naturais características da fração grossa do aerossol. Cátions como Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} são espécies predominantes na fração grossa dos aerossóis (TSAI et al., 2012). Este fato foi confirmado nas amostras Gávea PUC-Rio. A razão da concentração entre $\text{MP}_{2,5}/\text{MP}_{10}$, mostraram que a fração grossa aporta 50, 52 e 77 % para o Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , respectivamente.

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” de sal marinho uma possível fonte natural para íons como o Na^+ , Cl^- e Mg^{2+} , sendo estes os principais componentes do sal marinho. Nas amostras de aerossóis o Na^+ é utilizado com frequência como traçador da água de mar. A partir do cálculo da razão das concentrações obtidas para os íons $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ nas amostras de MP_{10} para a estação Gávea PUC- Rio foram encontrados valores entre 0,08 e 0,12, muito próximos aos encontrados na literatura para a razão $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ em água de mar (0,12), sugerindo origem marinha. Pequenas diferenças entre os valores calculados e os encontrados na literatura pode ser devido ao déficit de magnésio nas amostras, os quais podem ser associados ao enriquecimento devido a ressuspensão do solo (ROCHA, DA et al., 2012). A Figura 45 mostra a correlação encontrada para as amostras MP_{10} para a estação do Botafogo. Correlações significativas ($r > 0,8$) foram observadas para as concentrações destes íons em todas as estações monitoradas, sugerindo que ambos são provenientes do mar.

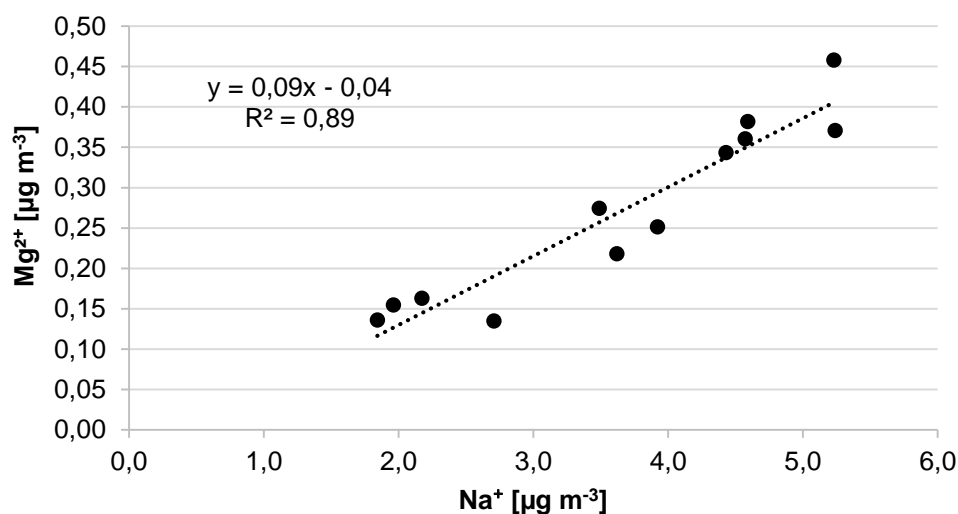


Figura 45. Correlação entre os íons Na^+ e Mg^{2+} presentes no MP_{10} , estação Botafogo

Outro íon presente em maior proporção na fração grossa, cuja fonte natural é o “spray” de sal marinho, é o Cl^- . A razão das concentrações deste íon em $\text{MP}_{2,5}/\text{MP}_{10}$ na estação da Gávea PUC-Rio mostrou que o 60 % do Cl^- se encontra na fração grossa. Uma porcentagem menor foi atribuída à fração fina; nesta, fontes diferentes como as emissões industriais e as reações químicas na atmosfera são as responsáveis pela liberação deste ânion (YAO et al., 2002; TIMONEN et al., 2008). A Figura 46 mostra a correlação do Na^+ e Cl^- para amostras da Gávea PUC-Rio. O coeficiente angular da regressão linear representa a razão entre as concentrações de Cl^-/Na^+ nas amostras. Valores de 1,79 e 1,41 foram obtidos para a Gávea PUC-Rio e Botafogo, respectivamente. Para a estação da Gávea este valor é igual ao mencionado na literatura para a razão Cl^-/Na^+ , 1,8. Por outro lado na estação de Botafogo o valor encontra-se abaixo do mencionado na literatura.

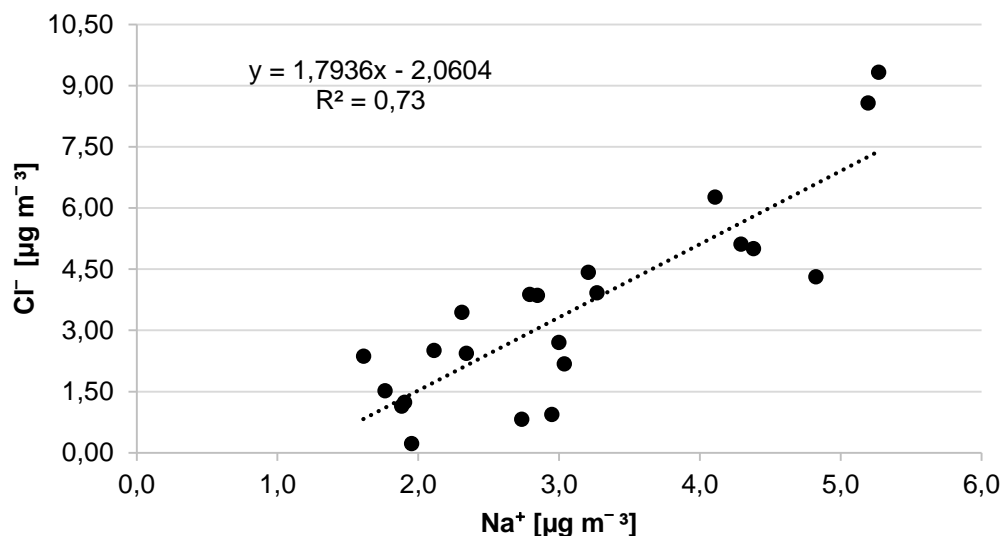
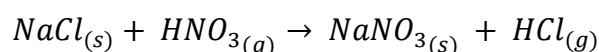
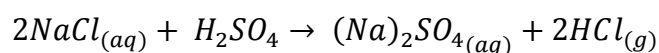


Figura 46. Correlação entre os íons Na^+ e Cl^- , no MP_{10} , estação Gávea PUC-Rio

Os valores da razão Cl^-/Na^+ abaixo do esperado podem ser devidos a perdas por volatilização do cloro na forma de ácido clorídrico (HCl), que é formado como o produto da reação entre o NaCl , de origem marinha, com o ácido nítrico (HNO_3) ou com ácido sulfúrico (H_2SO_4) presente na atmosfera através dos seguintes mecanismos (Esquema 3) (SOUZA, DE et al., 2010):



Esquema 3. Mecanismos de formação do ácido clorídrico

Segundo Kerminen et al. (1998) o déficit de Cl^- a partir de partículas de sal marinho é causado pela acumulação de ânions de ácidos fortes como o sulfato, o nitrato, o metanossulfonato e alguns ânions de ácidos carboxílicos como o oxalato (KERMINEN et al., 1998; ZHAO; GAO, 2008).

Com a finalidade de determinar a porcentagem do déficit de Cl^- nas amostras em cada um dos pontos foi utilizada a Equação 11. As menores porcentagens foram encontradas para as amostras MP_{10} , com valores de 51 e 67% para a Gávea PUC-Rio e Botafogo, respectivamente.

Porcentagens maiores foram obtidas nas estações de monitoramento de MP_{2,5} localizadas no Recreio (100%) e Copacabana (100%), estações onde as concentrações de Cl⁻ de todas as amostras se encontravam abaixo do limite de detecção. A estação da Gávea PUC-Rio, foi a única estação de monitoramento de aerossóis MP_{2,5} onde foram encontradas concentrações de Cl⁻ acima do limite de detecção; nesta estação a porcentagem de Déficit de Cl⁻ foi de 86%. Este comportamento coincide com a observação no trabalho do Kerminen onde o déficit de Cl⁻ a partir de partículas de sal marinho incrementam com o decréscimo no tamanho das partículas (KERMINEN et al., 1998).

$$\%Deficit\ de\ Cl^{-} = \frac{1,81[Na^{+}] - [Cl^{-}]}{1,81[Na^{+}]} \times 100$$

Equação 11. Cálculo da porcentagem do déficit de cloro (ZHAO; GAO, 2008)

Como foi mencionado anteriormente os ânions predominantes em todas as estações de amostragem estudadas foram o SO₄²⁻ e NO₃⁻. O NO₃⁻, assim como os íons Na⁺ e Cl⁺, também foram encontrados preferencialmente na fração grossa dos aerossóis, este fato foi observado neste trabalho ao calcular a razão das concentrações de NO₃⁻ nas duas faixas de tamanho do aerossol. A partir desta relação se observou que o 66 % deste anion corresponde a fração grossa. O NO₃⁻ pode ser o resultado da reação entre o sal marinho com gases precursores como o HNO₃, N₂O₅ e NO₂, produtos da queima de combustíveis fósseis através de reações de foto-oxidação. Por outro lado o HNO₃ também pode reagir com partículas do solo como o carbonato de cálcio ou magnésio para gerar NO₃⁻. Em ambientes urbanos este ânion contribui com a formação de aerossóis secundários (SOLURI, 2005; ANLAUF et al., 2006). Por outro lado o SO₄²⁻ é encontrado em maior proporção na fração fina dos aerossóis. Nas amostras da Gávea PUC-Rio, 75 % deste íon presente nos aerossóis MP₁₀ correspondeu a partículas da fração fina. Fontes, principalmente

antrópicas, são sugeridas para este ânion, como emissões diretas de exaustão de veículos e principalmente a queima de biodiesel. A fração não marinha também pode ser atribuída a oxidação de SO_2 , originado pela queima de combustíveis fósseis que contêm enxofre (MARQUES; SOLCI, 2009). Coeficientes de correlação com $0,8 < r > 0,6$ do SO_4^{2-} com o NO_3^- para todas as estações monitoradas para MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$ confirmam as possíveis contribuições das fontes antrópicas para estes íons, com exceção da estação da Gávea PUC-Rio na fração fina, que apresentou um coeficiente de correlação baixo ($r = 0,3$).

Em zonas costeiras o SO_4^{2-} pode reagir com o Cl^- devido a troca iônica, sendo um dos responsáveis do déficit do Cl^- , como já foi mencionado. Correlações negativas foram encontradas para estes dois íons nas amostras MP_{10} Botafogo ($r = -0,32$) e Gávea PUC-Rio ($r = -0,35$). Por outra parte, um fraco coeficiente de correlação foi obtido para a fração fina dos aerossóis na estação da Gávea PUC-Rio ($r = 0,4$), sugerindo que especialmente para a fração grossa dos aerossóis o SO_4^{2-} pode não apresentar processos de troca iônica com o Cl^- .

Cátions como Ca^{2+} e K^+ são encontrados em menor concentração na água do mar. Nas amostras se observou que o K^+ presente na fração fina contribui com cerca de 78 % da concentração no MP_{10} , enquanto que o Ca^{2+} contribui com 48 %. Além da água do mar, outras fontes naturais e antropogênicas são atribuídas a estes íons. Em áreas urbanas a incineração de lixo e o emprego de cimento na construção civil são considerados possíveis fontes antrópicas para o K^+ . Por outra lado, a poeira do solo e as plantas representam as fontes naturais para estes cátions. As plantas através de processos de transpiração emitem sais de K^+ e Ca^{2+} que são transportados pelo vento (SOUZA, DE et al., 2010; ZHANG, Y. et al., 2013). Correlações significativas ($r = 0,70$ a $r = 0,90$) foram obtidas para K^+ e Ca^{2+} com o Na^+ para $\text{MP}_{2,5}$ nas estações de Copacabana, Recreio e Gávea PUC-Rio. Nesta última estação correlações fracas foram observadas para o K^+ e Na^+ ($r < 1$). Para MP_{10} , se observou coeficientes de correlação moderados para a estação de Botafogo de Na^+ com Ca^{2+} ($r = 0,48$) e com K^+ ($r = 0,56$), ao contrário, a estação da Gávea PUC-Rio o Na^+

apresentou fracas correlações com K^+ ($r = 0,28$) e correlações negativas com o Ca^{2+} , atribuindo outras possíveis fontes, diferentes da marinha, como a emissão a partir das plantas as quais são abundantes neste ponto de amostragem.

A porção não marinha (do inglês, non sea salt, nss) do SO_4^{2-} , K^+ e Ca^{2+} presente nas amostras foram calculadas utilizando a Equação 12. Os valores 0,25, 0,0382 e 0,0355 mostrados em cada equação correspondem à razão das concentrações de cada um dos íons com relação ao Na^+ na água do mar. Nas Tabelas 27 e 28 estão as estimativas da fração não marinha para cada uma das estações monitoradas.

$$nss - SO_4^{2-} = [SO_4^{2-}] - [Na^+] \times 0,25$$

$$nss - Ca^{2+} = [Ca^{2+}] - [Na^+] \times 0,0382$$

$$nss - K^+ = [K^+] - [Na^+] \times 0,0355$$

Equação 12. Cálculo da contribuição não marinha (SOLURI, 2005).

Tabela 27. Estimativa de íons não marinhos no MP₁₀.

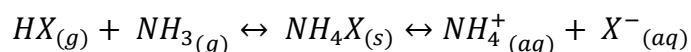
	$nss SO_4^{2-}$ [$\mu g m^{-3}$]	$nss SO_4^{2-}$ [%]	$nss Ca^{2+}$ [$\mu g m^{-3}$]	$nss Ca^{2+}$ [%]	$nss K^+$ [$\mu g m^{-3}$]	$nss K^+$ [%]
Botafogo	2,83	71	0,42	72	0,17	54
Gávea PUC-Rio	2,75	75	0,79	83	0,20	53

Tabela 28. Estimativas de íons não marinho no MP_{2,5}.

	$nss SO_4^{2-}$ [$\mu g m^{-3}$]	$nss SO_4^{2-}$ [%]	$nss Ca^{2+}$ [$\mu g m^{-3}$]	$nss Ca^{2+}$ [%]	$nss K^+$ [$\mu g m^{-3}$]	$nss K^+$ [%]
Copacabana	2,22	93	0,12	82	0,14	85
Recreio	1,95	93	0,11	81	0,11	82
Gávea PUC- Rio	2,50	96	0,39	94	0,21	91

A partir dos resultados anteriores pode-se observar que o nss-K^+ e nss-SO_4^{2-} são mais abundantes na fração fina dos aerossóis (82-91% e 93-96%, respectivamente), em contraste, o nss-Ca^{2+} se encontra associado com a fração MP_{10} com porcentagens de 72 e 83 %. Esta tendência é observada principalmente para os íons que são originários da crosta. A fração nss-SO_4^{2-} , nss-K^+ e nss-Ca^{2+} tem como origem principal a combustão antropogênica, a queima de biomassa e a poeira do solo, respectivamente (CHEN et al., 2010).

O NH_3 presente na atmosfera pode reagir com H_2SO_4 para formar sais de bissulfato de amônio (NH_4HSO_4) e sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Na presença de um excesso de NH_3 na atmosfera, este pode reagir com o ácido nítrico (HNO_3) para formar o nitrato de amônio (NH_4NO_3). Os sais de enxofre e nitrogênio, produto das reações de neutralização, mostrado no Esquema 4, são os responsáveis pela formação de partículas secundárias presente em maior proporção na fração fina dos aerossóis (SOUZA, DE; CARVALHO, DE, 2001).



Esquema 4. Formação de amônia através de processos de neutralização (FELIX; CARDOSO, 2004)

Através da dissociação dos sais formados pelos processos de neutralização é liberado o NH_4^+ presente na atmosfera. As maiores concentrações deste cátion foram observadas na fração fina dos aerossóis, junto com o SO_4^{2-} representam cerca de 20 % da massa total do material particulado nesta faixa de tamanho, como foi observado no trabalho De Souza et al (2001). O NH_4^+ presente nos aerossóis 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 (do inglês, cloud condensation nuclei, CCN), além disso, ele contribui para o transporte de longas distancias de poluentes ácidos e na acidificação dos solos (ALVES et al., 2007)

Nas Figuras 47 e 48 se observa a correlação do íon NH_4^+ com o NO_3^- e a fração não marinha do SO_4^{2-} . Correlações fortes foram observadas entre o NH_4^+ e nss-SO_4^{2-} para as estações de monitoramento de $\text{MP}_{2,5}$, Gávea PUC-Rio ($r = 0,83$) e Recreio dos Bandeirantes ($r = 0,97$). Coeficientes de correlação moderados foram observados na estação de Copacabana ($r=0,67$). Por outro lado, coeficientes de correlação menores, foram observados para NH_4^+ com o NO_3^- , para a estação de Copacabana ($r = 0,75$), Recreio dos Bandeirantes ($r = 0,80$) e Gávea PUC-Rio ($r = 0,56$).

Coeficientes de correlação fortes entre o NH_4^+ e 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 NH_4HSO_4 . Por outro lado, correlações moderadas entre o NH_4^+ e o NO_3^- sugerem uma menor proporção na forma de NH_4NO_3 . Na atmosfera o NH_3 livre reage, principalmente, com o H_2SO_4 , a fração restante fica livre para reagir com o HNO_3 , gerando sais de nitrato em menor quantidade. Em áreas com déficit de NH_3 , o ácido nítrico não pode ser neutralizado a partir da amônia reagindo com partículas do solo características da fração grossa para formar sais (ALVES et al., 2007), fato que não foi observado nas amostras, ao obter coeficiente de correlação baixos ou negativos entre a amônia e os elementos da crosta.

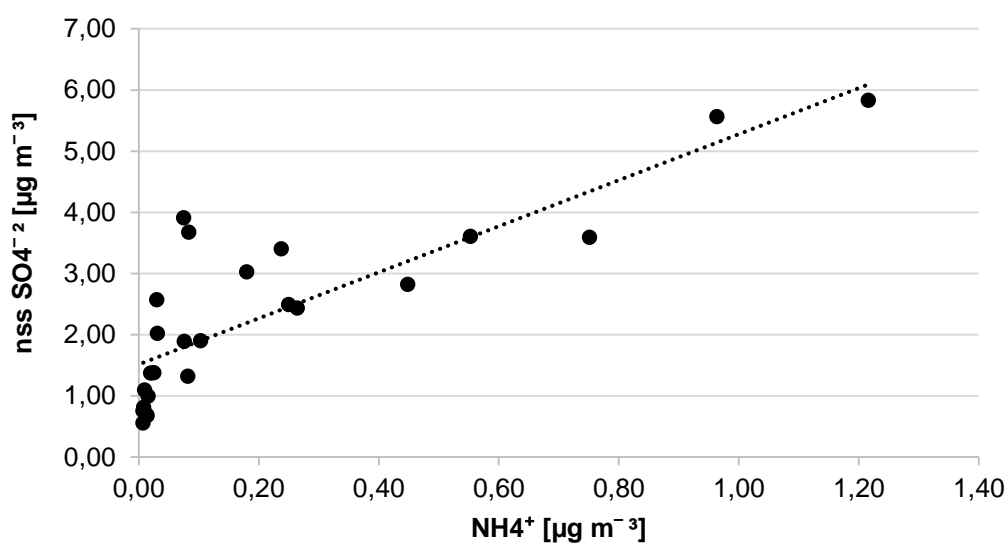


Figura 47. Correlação entre o SO_4^{2-} não marinho e o íon NH_4^+ no $\text{MP}_{2,5}$ na Gávea PUC-Rio

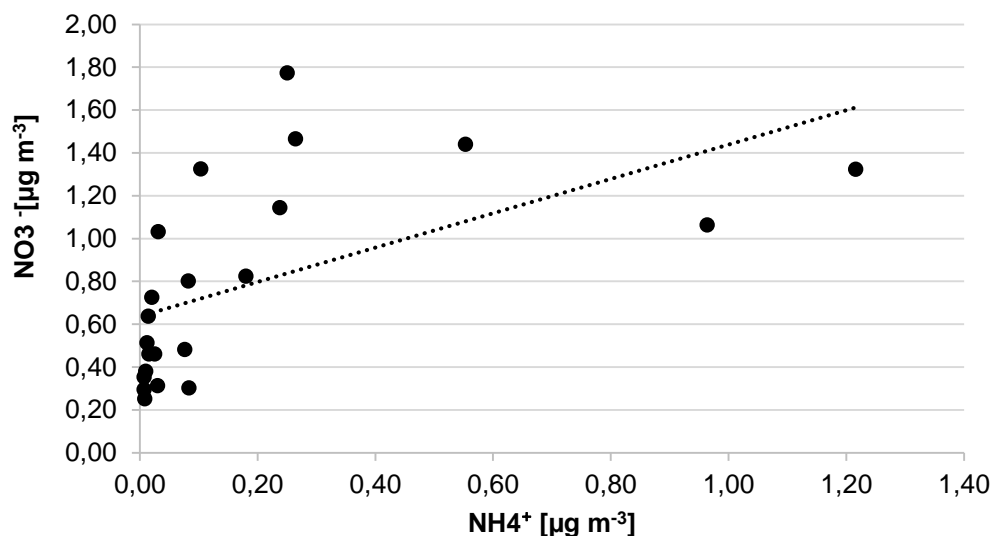


Figura 48. Correlação entre o NO₃⁻ e o NH₄⁺ no MP_{2,5} na Gávea PUC-Rio

Além dos íons inorgânicos, aníons orgânicos foram encontrados nos aerossóis. Nas Tabelas 21 - 24 (páginas 124 e 125) estão as concentrações de ânions orgânicos. As maiores concentrações foram medidas para o C₂O₄²⁻ nas duas modas de aerossóis estudadas. Concentrações médias de 0,38 µg m⁻³ (D.P: 0,22 µg m⁻³), 0,36 µg m⁻³ (D.P: 0,21 µg m⁻³) e 0,37 µg m⁻³ (D.P: 0,31 µg m⁻³) foram observadas na fração fina, para as estações de Copacabana, Recreio dos Bandeirantes e a Gávea PUC-Rio, respectivamente. Por outro lado, para MP₁₀ as concentrações foram de 0,41 µg m⁻³ (D.P: 0,34 µg m⁻³) e 0,57 µg m⁻³ (D.P: 0,38 µg m⁻³) para a Gávea PUC-rio e Botafogo, respectivamente. Além do C₂O₄²⁻, aníons orgânicos como CH₂(COO)₂²⁻ e CH₃COO⁻ foram encontrados. As maiores concentrações de CH₂(COO)₂²⁻ e CH₃COO⁻ para MP₁₀ foram atingidas para os pontos da Gávea PUC-Rio e Botafogo, respectivamente, alcançando médias de concentração de 0,067 µg m⁻³ (D.P: 0,051 µg m⁻³) e de 0,073 µg m⁻³ (D.P: 0,023 µg m⁻³), para estes íons. Enquanto que na fração fina dos aerossóis as maiores concentrações para estes aníons orgânicos foram encontradas para a estação da Gávea PUC-Rio, com médias de concentração de 0,035 µg m⁻³ (D.P: 0,025 µg m⁻³) para o CH₂(COO)₂²⁻ e 0,045 µg m⁻³ (D.P: 0,013 µg m⁻³) para o CH₃COO⁻. Segundo Ribeiro de Souza et al (2001) ácidos dicarboxílicos orgânicos, como o

oxalato e o malonato, apresentam as maiores concentrações de ácidos orgânicos, especialmente em áreas urbanas. Em menores concentrações são detectados os ácidos acético e fórmico, sendo o ácido acético um marcador de emissões primárias. Os íons de ácidos orgânicos podem ser emitidos na atmosfera de forma antropogênica ou natural. Em áreas urbanas a queima de combustíveis por motores veiculares é uma fonte de emissão predominante destes compostos. Algumas fontes naturais são o solo e a vegetação. As plantas contribuem com 25 a 45% nas emissões de ácidos carboxílicos na atmosfera (SOUZA, DE; CARVALHO, DE, 2001; ROCHA, DA et al., 2012).

Coeficientes de correlação significativos ($r \geq 0,70$) foram observadas para todas as estações nas duas faixas de tamanho dos aerossóis entre o $C_2O_4^{2-}$ e o $CH_2(COO)_2^{2-}$, exceto para a estação da Gávea PUC-Rio, sugerindo que estes ânions orgânicos apresentam as mesmas fontes de emissão para as estações de Copacabana, Recreio dos bandeirantes e Botafogo.

Segundo o Huang et al. (2006) na fração grossa dos aerossóis o $C_2O_4^{2-}$ apresenta correlações moderadas com o Ca^{2+} e o Na^+ , sugerindo uma possível associação deste ânion orgânico com partículas do solo e de sal marinho. Por outro lado, coeficientes de correlação significativos entre o $C_2O_4^{2-}$ e o NO_3^- também podem ser observados nesta fração (HUANG et al., 2006). Este fato foi observado para os aerossóis MP_{10} na estação de Botafogo, obtendo valores de r de 0,75 e 0,68 com o Ca^{2+} e o NO_3^- , respectivamente, em contraste, na estação Gávea PUC-Rio menores valores de r foram calculados para NO_3^- e Ca^{2+} (0,18 e 0,32 respectivamente). Finalmente, a maior correlação do íon $C_2O_4^{2-}$ foi observada com o Na^+ ($r = 0,85$), sugerindo um aporte marinho para a estação da Gávea PUC-Rio e outras possíveis fontes como o solo o aporte antropogênico para a estação de Botafogo.

Fontes antropogênicas têm sido atribuídas ao SO_4^{2-} , por isso, é utilizado como indicador de emissões veiculares (ROCHA, DA et al., 2012). Correlações fortes foram observadas entre o SO_4^{2-} e o $CH_2(COO)_2^{2-}$ no

MP_{2,5}, para as estações de Copacabana ($r = 0,94$) e Recreio dos bandeirantes ($r = 0,80$). O alto valor do coeficiente de correlação apresentado para a estação de Copacabana é consistente com as características do local, devido a sua localização, pois é uma área com grande fluxo veicular.

Queima de biomassa, provenientes de incêndios florestais ou queima de madeira, e de combustíveis fósseis, junto com a emissão vegetal, são as fontes principais de CH_3COO^- . Em áreas marinhas este ânion é o produto de ozonólise entre partículas biogênicas emitidas pelos oceanos (PAULOT et al., 2011). Possíveis perdas por volatilização foram observadas para este íon nas amostras, ficando a maioria destas abaixo do limite de detecção para a maioria das estações monitoradas de MP_{2,5}. Na estação do Recreio dos Bandeirantes e Copacabana só foram observadas concentrações acima do LD para o dia 3 julho. Neste dia, foram observadas trajetórias de massa de ar de origem continental provenientes do Paraguai, sendo a provável causa do aumento da sua concentração.

O K^+ é um cátion amplamente utilizado como traçador de queima de biomassa. Coeficientes de correlação acima de 0,7 foram observados entre os íons CH_3COO^- e o $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ com o K^+ , no MP_{2,5} nas estações da Gávea e Copacabana, e no MP₁₀ na estação da Gávea PUC-Rio. Valores altos de r entre estes íons indicam que para a fração fina dos aerossóis, no caso do CH_3COO^- , e para as duas faixas de tamanho, no caso do $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, são o resultado da queima de biomassa.

4.6

Composição química da fração ácida

Neste item são apresentados os resultados obtidos para as análises dos extratos ácidos dos filtros para elementos como Al, Zn, Fe, Cu, Cr, Pb, V, Ni, Ti, Mn e Cd para a fração fina e grossa dos aerossóis. As concentrações obtidas para cada uma das amostras se encontra 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 ácida. Elementos como Al, Cr, Ti e Ca apresentaram concentrações menores do que o limite de detecção nas amostras MP_{2,5} fornecidas pela INEA (estação Copacabana e Recreio). Outro elemento que apresentou o mesmo comportamento nesta fração foi o Zn na estação de Copacabana, o Fe e Ni na estação Recreio dos Bandeirantes. Para a fração grossa dos aerossóis, na estação de Botafogo elementos como Zn e Ca só foram observados em concentrações acima do LD para uma amostra (24/11/2014), por outra parte o Al apresentou concentrações abaixo do LD para todas as amostras, nesta estação. Concentrações menores que o LD para certos elementos, podem ser explicadas pelas elevadas concentrações obtidas para Al (1246 $\mu\text{g g}^{-1}$ e D.P: 318 $\mu\text{g g}^{-1}$) e Zn (2101 $\mu\text{g g}^{-1}$ e D.P: 365 $\mu\text{g g}^{-1}$) nos filtros brancos do INEA, somado a baixas concentrações destes elementos no material coletado. Além disso, o Al apresentou uma pequena recuperação (13 %) pelo método de extração empregado, mostrando que grande parte deste metal não se dissolve totalmente.

Na Tabela 29 se encontra o resumo estatístico das concentrações dos metais que foram encontrados em maiores concentrações para os aerossóis MP₁₀. Metais como Al, Fe, Cu, Zn e Ti apresentaram as maiores concentrações nos aerossóis MP₁₀. A estação Botafogo apresentou a concentração mais alta para o Fe com média de 2538 ng m^{-3} (D.P: 3676 ng m^{-3}). Concentrações de Al acima do valor dos brancos só foram observadas para a estação da Gávea PUC-Rio. Para esta fração de aerossóis a concentração média foi de 1527 ng m^{-3} (D.P: 915 ng m^{-3}). Por outro lado, metais como Cu e Ti também apresentaram concentrações consideráveis nas duas estações de monitoramento de aerossóis MP₁₀. A estação de Botafogo atingiu a maior média de concentração para Cu, em contraste, o Ti foi observado em maiores concentrações na estação da Gávea PUC-Rio.

Tabela 29. Concentrações médias dos elementos majoritários da composição química dos extratos ácidos para aerossóis MP_{10} das estações de Botafogo e Gávea PUC-Rio

Metal	n	Botafogo		n	Gávea PUC-Rio	
		Média [ng m ⁻³]	Desvio Padrão [ng m ⁻³]		Média [ng m ⁻³]	Desvio Padrão [ng m ⁻³]
Al	-	-	-	10	1527	915
Fe	12	2538	3675	26	396	356
Cu	13	92	259	27	43	23
Zn	1	15201	-	3	205	339
Ti	12	54	25	22	77	60

Para as estações monitoradas para $MP_{2,5}$ elementos como Al e Ti só foram encontrados na estação Gávea PUC-Rio com concentrações médias de 364 ng m⁻³ (D.P: 475 ng m⁻³) e 23,7 ng m⁻³ (D.P: 15,2 ng m⁻³), respectivamente. Estes elementos, junto com o Cu e o Fe, foram os metais com as concentrações mais altas para esta faixa de tamanho, encontradas nesta estação com médias de 98,2 ng m⁻³ (D.P: 95,4 ng m⁻³) para o Fe e de 28,0 ng m⁻³ (D.P: 19,2 ng m⁻³) para Cu. Por outra lado, o Cu esteve presente em todas as amostras de aerossóis $MP_{2,5}$ para todos os pontos de amostragem. Concentrações maiores para o Cu foram encontradas para a estação de Copacabana (561 ng m⁻³ e D.P: 1124 ng m⁻³). Finalmente, as concentrações mais baixas para o Cu foram observadas na estação do Recreio com média de 10,95 ng m⁻³ (D.P: 6,91 ng m⁻³).

Elementos como V, Cr, Mn, Ni, Cd e Pb foram encontrados em baixas concentrações para os aerossóis MP_{10} e $MP_{2,5}$, com exceção do Cr que só foi observado na fração grossa dos aerossóis. Na Figura 49 se encontram as concentrações médias obtidas para estes elementos nas estações monitoradas para MP_{10} . Nesta fração as maiores concentrações para os metais estudados foram encontrados na estação Botafogo, sendo o Cr e o Mn os elementos com as maiores concentrações médias, alcançando

valores de $10,15 \text{ ng m}^{-3}$ (D.P: $6,53 \text{ ng m}^{-3}$) para o Cr e $10,65 \text{ ng m}^{-3}$ (D.P: $8,58 \text{ ng m}^{-3}$) para o Mn. O Pb apresentou médias de concentração próximas nas duas estações monitoradas, com valores de $3,46 \text{ ng m}^{-3}$ (D.P: $3,13 \text{ ng m}^{-3}$) para a estação Botafogo e $3,13 \text{ ng m}^{-3}$ (D.P: $3,09 \text{ ng m}^{-3}$) para a Gávea PUC-Rio. Finalmente o metal que apresentou as menores concentrações nas duas estações foi o Cd, cujas médias observadas foram: $0,44 \text{ ng m}^{-3}$ (D.P: $0,16 \text{ ng m}^{-3}$) e $0,16 \text{ ng m}^{-3}$ (D.P: $0,15 \text{ ng m}^{-3}$) para a estação Botafogo e Gávea PUC-Rio, respectivamente.

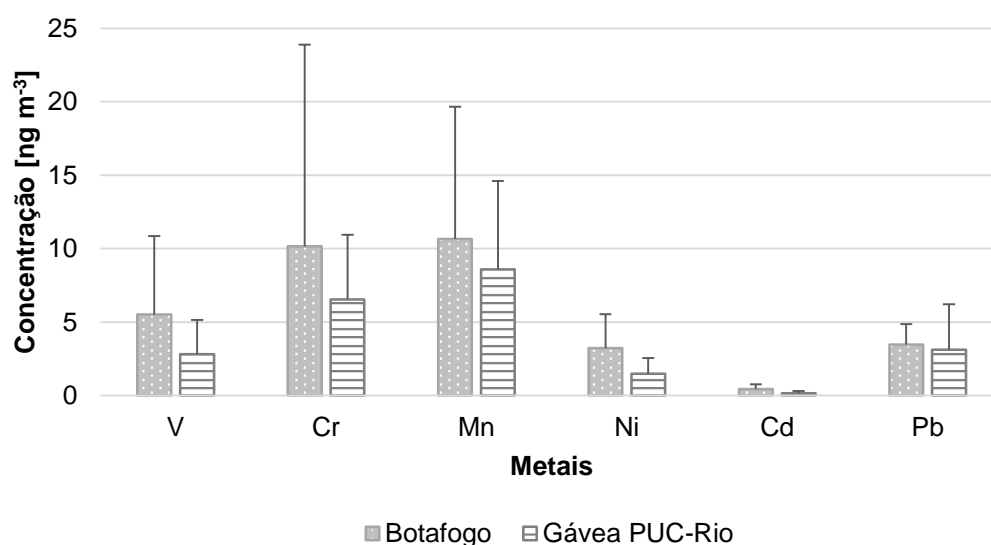


Figura 49. Elementos minoritários para as estações de monitoramento de aerossóis MP₁₀

Na Figura 50 observa-se os elementos minoritários encontrados nos aerossóis MP_{2,5} para as estações Gávea PUC-Rio, Copacabana e Recreio. As maiores concentrações obtidas na ordem de ng m^{-3} foram observadas para o Mn ($3,38 \text{ ng m}^{-3}$ e D.P: $2,97 \text{ ng m}^{-3}$), Pb ($2,78 \text{ ng m}^{-3}$ e D.P: $1,23 \text{ ng m}^{-3}$) e V ($3,35 \text{ ng m}^{-3}$ e D.P: $1,79 \text{ ng m}^{-3}$) nas estações da Gávea PUC-Rio, Recreio e Copacabana, respectivamente. O Ni só foi detectado em amostras das estações de Copacabana e a Gávea PUC-Rio com concentrações médias de $1,26 \text{ ng m}^{-3}$ (D.P: $0,45 \text{ ng m}^{-3}$) e $0,98 \text{ ng m}^{-3}$ (D.P: $0,55 \text{ ng m}^{-3}$), respectivamente. Por outro lado, o Cd foi o elemento que apresentou as menores concentrações nas três estações estudadas, com médias de concentração de $0,20 \text{ ng m}^{-3}$ (D.P: $0,10 \text{ ng m}^{-3}$), $0,09 \text{ ng m}^{-3}$ (D.P:

0,11 ng m⁻³) e 0,11 ng m⁻³ (D.P: 0,07 ng m⁻³) para as estações de Recreio, Gávea PUC-Rio e Copacabana, respectivamente.

Concentrações médias semelhantes foram encontradas para o V na estação de Recreio e a Gávea PUC-Rio (2,04 ng m⁻³ D.P: 1,53 ng m⁻³ e D.P: 1,57 ng m⁻³). Finalmente, a concentração média mais baixa de Mn foi encontrada na estação de Recreio (0,19 ng m⁻³ e D.P: 0,11 ng m⁻³).

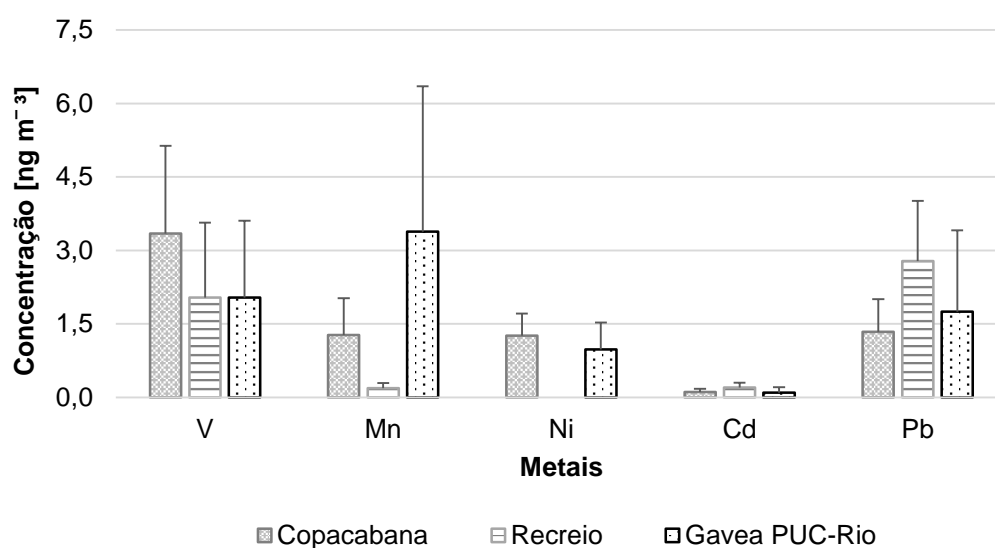


Figura 50. Elementos minoritários para as estações de monitoramento de aerossóis MP_{2,5}

Elementos como o Al e Fe são predominantes na fração MP₁₀. Estes metais são associados à traçadores de solo e da indústria siderúrgica; por outro lado, elementos como o Ni, V e Pb são associados, principalmente, a fontes antropogênicas como queima de combustíveis e exaustão do automóvel. Estes elementos são encontrados predominantemente na fração MP_{2,5}, similar ao Cu, Cd e Zn, sendo os dois últimos associados ao diesel e seus produtos de combustão. O Cu se encontra associado a processos de queima de combustíveis fosseis e está presente na composição dos óleos lubrificantes para carros. O Ti e Mn são característicos de fontes litogênico (GIODA et al., 2007; LOYOLA et al., 2012).

A razão $MP_{2,5}/MP_{10}$ para as concentrações dos metais analisados para a estação da Gávea PUC-Rio, apontou que o V, Ni e Cu estão presentes, principalmente, na fração fina, representando cerca de 73, 66 e 65 %, respectivamente, da concentração total da fração grossa. Esta tendência foi observada em menores porcentagens para o Cd (58 %) e Pb (56 %). Finalmente, elementos como o Zn, Al, Fe, Ti e Mn se encontram preferivelmente na fração do MP_{10} com porcentagens de 92, 76, 75, 69 e 61 %. Estudos têm mostrado que as emissões dos metais na fração grossa podem ser atribuídas, principalmente, a fontes como ressuspensão de poeira e desgaste do freio, enquanto aos metais presentes nas partículas finas podem ser o resultado de processos de combustão (LOYOLA et al., 2012).

Nas Tabelas 30 e 31 estão as correlações encontradas para os metais analisados para a estação PUC-Rio MP_{10} e $MP_{2,5}$. Para os aerossóis MP_{10} pode-se observar correlações significativas entre o Fe-Mn ($r = 0,97$), Fe-Ti ($r = 0,92$), Mn-Ti ($r = 0,86$). Por outro lado, correlações significativas entre o Fe-Mn ($r = 0,88$) e Mn-Ti ($r = 0,82$) também foram observadas para a estação de Botafogo (MP_{10}). Estes resultados mostram que uma possível fonte para estes metais nesta fração pode ser a ressuspensão do solo. Finalmente, também se observou que estes metais apresentaram boas correlações nos aerossóis $MP_{2,5}$ da estação da Gávea com valores de r entre 0,91 e 0,96. Coeficientes de correlação acima de 0,8 encontradas nas duas frações de tamanho estudadas mostram uma grande contribuição de fontes naturais para os metais estudados, os quais são mais características na fração grossa dos aerossóis.

Correlações moderadas foram encontradas para os elementos Ni-V ($r = 0,76$) e Cu-V ($r = 0,66$) nos aerossóis MP_{10} na estação da Gávea PUC-Rio, mostrando influência do tráfego veicular como fonte de emissão. Maiores correlações entre estes elementos foram observadas para Botafogo com coeficientes de correlação de 0,99 para V-Ni e 0,91 para V-Cu, mostrando como fonte quase exclusiva para estes metais a emissão veicular o qual é característico devido à localização deste ponto, a poucos metros da Av. Venceslau Braz. Além do Cr e o Ni outros metais como o Mn,

Fe e Cu apresentaram correlações moderadas com o V, considerado um traçador de combustão de gasolina, mostrando que estes elementos também podem apresentar esta fonte de emissão. Segundo Loyola et al. (2012) metais como Al, Ca, Ce, Cr, Co, Cu, La, Pb, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Si, Ag, Na, Ti, Sn, W, V e Zr são introduzidos como aditivos no refinamento dos combustíveis estando presente nas emissões veiculares. Também foi possível observar para a fração fina dos aerossóis correlações fortes ($r > 0,90$) entre o Ni-V para Copacabana e Gávea PUC-Rio, mostrando que nesta fração as fontes antropogênicas são responsáveis pela emissão destes elementos.

Metais como Pb, Sb e Zn também são considerados como traçadores de tráfego veicular. O Pb é um componente natural presente nos combustíveis. Por outro lado, o Zn se encontra presente na composição dos pneumáticos e nas pastilhas dos freios, na forma do óxido ou em camadas junto com o Cu (VASCONCELLOS et al., 2011). Na estação da Gávea PUC-Rio nos aerossóis MP_{10} e $MP_{2,5}$, poucas amostras apresentaram concentrações acima do LD para o Zn. As concentrações encontradas mostraram forte correlação com o Pb mostrando valores de r de 0,96 para a fração grossa e 0,90 para a fração fina dos aerossóis.

Fontes naturais e antropogênicas podem ser atribuídas ao Cr. Este metal pode ser emitido para a atmosfera como resultado de erosão dos solos e rochas, sendo as principais fontes naturais. Dentre as fontes antropogênicas se encontra a incineração de resíduos, produtos de indústria metalúrgica e química, as quais correspondem a quase 70 % da emissão total deste metal (FUJIWARA et al., 2006). Na fração grossa dos aerossóis na estação da Gávea PUC-Rio correlações acima de 0,8 foram encontradas para o Cr com metais como Mn, Fe, Cd e Ti, elemento presente na crosta.

Tabela 30. Correlação entre os metais encontrados em MP₁₀, estação Gávea PUC-Rio

	Al	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Cd	Pb	Ti
Al	1									
V	0,76	1								
Cr	0,96	0,52	1							
Mn	0,66	0,72	0,83	1						
Fe	0,73	0,77	0,95	0,97	1					
Ni	-0,13	0,76	-0,14	0,73	0,70	1				
Cu	0,50	0,66	0,73	0,58	0,69	0,68	1			
Cd	0,80	0,85	0,93	0,91	0,97	0,55	0,68	1		
Pb	0,62	0,77	0,88	0,84	0,91	0,55	0,55	0,91	1	
Ti	0,68	0,58	0,94	0,86	0,92	-0,28	0,55	0,85	0,84	1

Tabela 31. Correlação entre os metais encontrados em MP_{2,5}, estação Gávea PUC-Rio

	Al	V	Mn	Fe	Ni	Cu	Cd	Pb	Ti
Al	1								
V	-0,18	1							
Mn	-0,44	0,57	1						
Fe	-0,65	0,48	0,94	1					
Ni	-0,18	0,98	-0,02	0,45	1				
Cu	-0,14	0,40	0,78	0,70	0,29	1			
Cd	0,16	0,63	0,93	0,87	0,61	0,21	1		
Pb	-0,43	0,61	0,92	0,80	0,58	0,12	0,97	1	
Ti	0,24	0,47	0,91	0,98	0,51	0,58	0,84	0,72	1

4.6.1

Fator de Enriquecimento para metais presentes em aerossóis

O cálculo do Fator de Enriquecimento (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, a partir da Equação 13.

$$FE = \frac{\left(\frac{x}{Ref}\right)_{ar}}{\left(\frac{x}{Ref}\right)_{crosta}}$$

Equação 13. Cálculo do fator de enriquecimento (LOYOLA et al., 2012)

Onde $\left(\frac{x}{Ref}\right)_{ar}$ representa a relação entre a concentração da espécie x e a concentração do metal de referência na amostra de aerossol e $\left(\frac{x}{Ref}\right)_{crosta}$ a razão entre a concentração da espécie x e o elemento de referência presente na crosta. Os elementos que são tomados como referência são aqueles que são considerados fixos e relativamente abundantes no solo, estes elementos podem ser o Ca, Mg, Fe e Al.

Para este trabalho foi utilizado o Fe como elemento de referência. Segundo Loyola et al. (2012) valores de FE menores que 10 indicam origem natural (solo) e, $FE > 10$ mostram influência de fontes antropogênicas. Outros autores indicam que valores de FE próximos de 1 são característicos para elementos que vem da crosta enquanto que valores acima de 10 mostram fontes diferentes das naturais (MAHU et al., 2015). Segundo o ZHANG et al. (2013) valores de $FE \leq 1$ tem influência exclusiva de fontes naturais, valores de FE entre 1 e 5, são possivelmente originados por duas fontes (natural e antropogênica). Finalmente, valores de $FE \geq 5$ apresentam fontes antropogênicas (ZHANG, R. et al., 2013). Para este trabalho serão tomados os valores acima de 10 para referir-se a fontes exclusivamente antropogênicas, valores entre 1 e 10 para fontes mistas

(natural e antropogênicas) e valores abaixo de 1 serão considerados para fontes exclusivamente naturais.

Devido as altas concentrações apresentadas para o Fe nos brancos nas amostras do INEA, não foi possível calcular o fator de enriquecimento para os aerossóis $MP_{2,5}$ da estação de Copacabana e Recreio dos Bandeirantes. Os valores obtidos para o fator de enriquecimento para as amostras de Botafogo e Gávea PUC-Rio para MP_{10} e $MP_{2,5}$ se encontram na Tabela 32.

Para Botafogo, estação de monitoramento de MP_{10} , os metais Mn, Ti e Fe apresentaram valores menores que 1 sugerindo que estes elementos são originados, principalmente, por fontes naturais sem evidência de enriquecimento por outras fontes. Este fato também foi confirmado ao observar os coeficientes de correlação altos entre metais como Mn e Ti com o Fe. Por outro lado na estação da Gávea no MP_{10} se observou que o Fe foi o único elemento com aporte exclusivamente natural, metais como Al, V, Cr, Mn, Ni e Ti, apresentaram FE com valores entre 1 e 10, sugerindo fontes mistas. Finalmente, metais como Cu, Zn, Cd e Pb mostraram FE maiores que 10, nas duas estações de monitoramento de MP_{10} , sugerindo origem antropogênico. Dentre as fontes antropogênicas de Zn pode ser citadas as emissões industriais e veiculares ou pesticidas. As emissões veiculares podem ser também fontes antropogênicas de Pb (FUJIWARA et al., 2006).

Para a fração de aerossóis $MP_{2,5}$, na estação da Gávea, o Fe foi o único metal que apresentou valores de FE igual a 1, mostrando que as fontes naturais são fonte exclusiva deste metal. Outros metais como Al, Mn, Ni e Ti, apresentaram FE na faixa de 1 a 10, sugerindo origem misto. Através do cálculo do coeficiente de correlação se determinou que o Mn e o Ti têm como fonte a ressuspensão do solo, sugerindo um aporte maioritário das fontes naturais, para estes metais. Finalmente metais como V, Cu, Zn, Cd e Pb apresentaram FE maiores que 10, mostrando que as concentrações destes elementos tem sido enriquecidas por fontes antropogênicas, como foi observado através dos coeficientes de correlação

altos entre o Ni e o Cu com o V e entre o Zn e o Pb. Em resumo, metais derivados de fontes antropogênicas se encontram preferencialmente na fração fina, em contraste, na fração grossa dos aerossóis predominou elementos de origem natural.

Tabela 32. Fator de enriquecimento para os metais presentes no MP₁₀ e MP_{2,5} nas estações de coleta Botafogo e Gávea PUC-Rio

	Concentração de metal na Crosta [mg Kg ⁻¹]	FE em MP ₁₀ Botafogo	FE em MP ₁₀ Gávea PUC-Rio	FE em MP _{2,5} Gávea PUC-Rio
Al	8,23 x 10 ⁷	-	3,98	10
V	1,20 x 10 ²	3,43	4,49	17
Cr	1,02 x 10 ²	0,48	3,78	-
Mn	9,50 x 10 ²	0,73	1,20	3,47
Fe	5,63 x 10 ⁴	1,00	1,00	1,00
Ni	8,40 x 10 ¹	1,50	2,31	7,80
Cu	6,00 x 10 ¹	39	170	377
Zn	7,00 x 10 ¹	1014	354	515
Cd	1,50 x 10 ¹	431	160	538
Pb	1,40 x 10 ¹	28	33	117
Ti	5,65 x 10 ³	0,75	1,79	1,79

4.7

Fração mássica de composição química reconstituída

A massa reconstituída é uma análise exploratória que permite determinar as contribuições relativas dos elementos inorgânicos e as espécies químicas orgânicas em relação ao total da massa gravimétrica medida. Esta fração está constituída por partículas do solo, de sal marinho, aerossóis secundários como NH₄NO₃ e (NH₄)₂SO₄ e em menor proporção

elementos traços (ET). Os cálculos das frações são feitos utilizando as expressões a seguir (SOLURI, 2005; MATHEUS, 2012; MURILLO et al., 2013).

$$Solo = 1,89[Al] + 2,14[Si] + 1,40[Ca] + 1,43[Fe] + 1,94[Ti]$$

$$Sal\ marinho = 2,54 * [Na^+]$$

$$NH_4NO_3 = 1,29 * [NO_3^-]$$

$$(NH_4)_2SO_4 = 1,375 * [SO_4^{2-}]$$

$$ET = 1,47 V + 1,29 Mn + 1,27 Ni + 1,25 Cu + 1,08 Pb + 1,31 Cr$$

Equação 14. Cálculos para a fração mássica de composição química reconstituída

A concentração de Si utilizado no cálculo da fração do material da crosta foi determinado utilizando a concentração de Al a partir da relação $[Si] = [Al]/0,367$ (SOLURI, 2005).

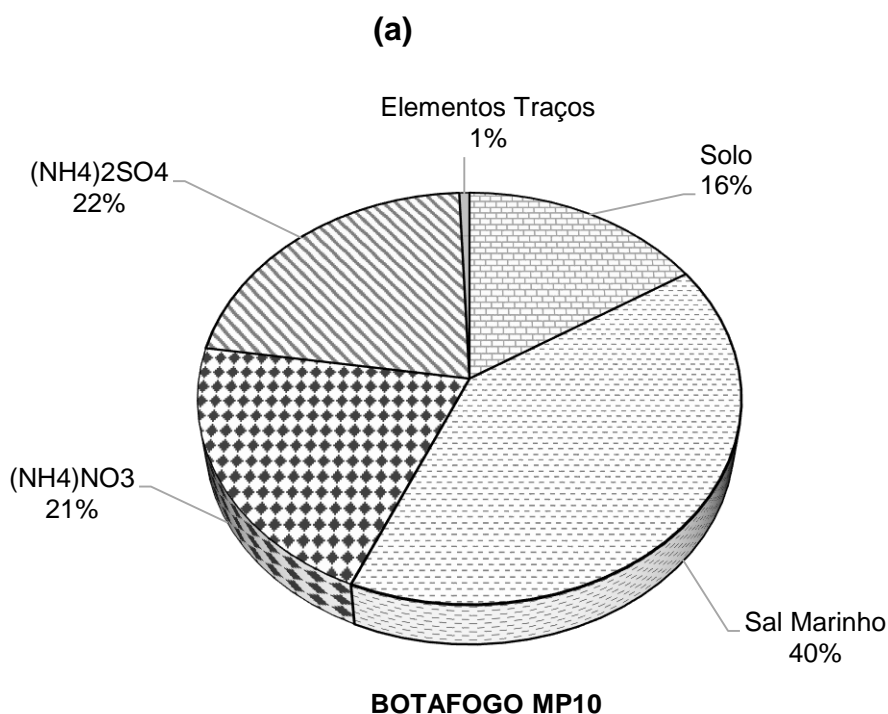
Nas Figuras 51 e 52 está representada a distribuição da fração mássica encontrada para cada uma das estações monitoradas, com exceção de Recreio dos Bandeirantes. Nesta estação não foi possível calcular o aporte do solo, já que as concentrações de Al, Si, Ca, Fe e Ti ficaram abaixo do LD.

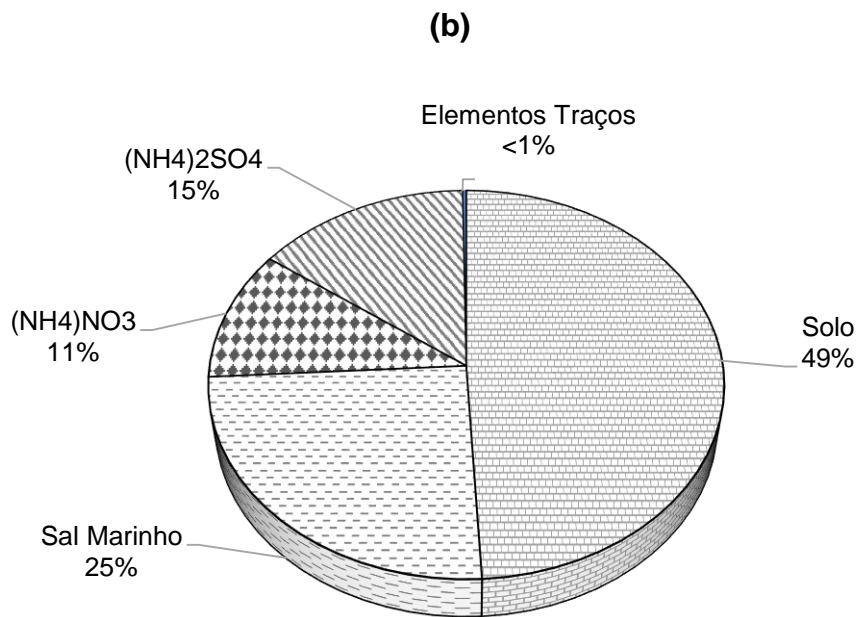
Em trabalhos realizados anteriormente por Soluri (2005) na estação da Gávea PUC-Rio, menores porcentagens foram encontradas para a fração que representa o aporte do solo, em comparação com os obtidos no presente trabalho, alcançando porcentagens de 37 e 20 % para aerossóis MP_{10} e $MP_{2,5}$, respectivamente. Por outro lado porcentagens semelhantes (25 %) foram observados para a contribuição de sal marinho na fração grossa (SOLURI, 2005).

Através do cálculo da fração mássica de composição química reconstituída, foi possível observar que as fontes naturais, como o solo e o sal marinho, contribuem com mais do 50 % do material particulado MP_{10} , alcançando porcentagens de 56 % na estação de Botafogo (Figura 51a) e de 74 % na estação da Gávea PUC-Rio (Figura 51b). Frações

representativas de aerossóis secundários, produto de reações químicas, como o $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ e o $\text{NH}_4 \text{NO}_3$, contribuíram com o 41 e 26 % para a estação de Botafogo e a Gávea PUC-Rio, respectivamente. Finalmente em menores porcentagens são encontrados os metais traços, os quais são representativos de fontes antropogênicas.

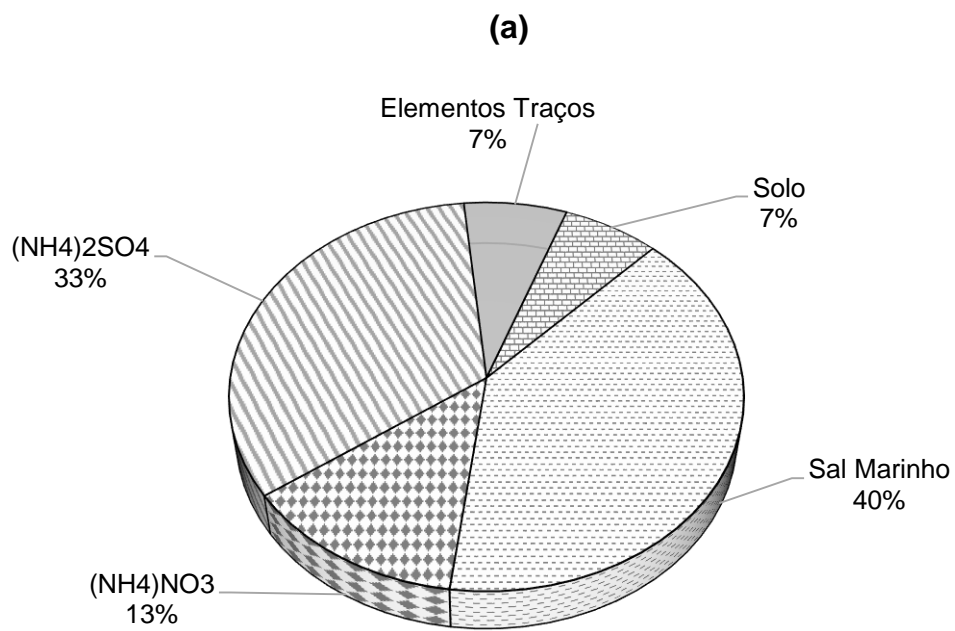
Para a fração fina de aerossóis, menores porcentagens foram observadas para fontes naturais (solo e sal marinho). Estas fontes aportaram com 47 % no $\text{MP}_{2,5}$ na estação de Copacabana (Figura 52a), e com 61 % na estação da Gávea PUC-Rio (Figura 52b). Também foi possível observar um aumento nas porcentagens dos aerossóis secundários, (46 e 39 %) para a estação de Copacabana e a Gávea PUC-Rio, respectivamente. Copacabana foi o local com maior aporte de metais traços (7 %) na composição dos aerossóis.





GÁVEA PUC-RIO MP10

Figura 51. Distribuição da fração mássica das amostras de aerossóis MP₁₀. (a) Estação Botafogo, (b) Estação da Gávea PUC-Rio



COPACABANA MP2,5

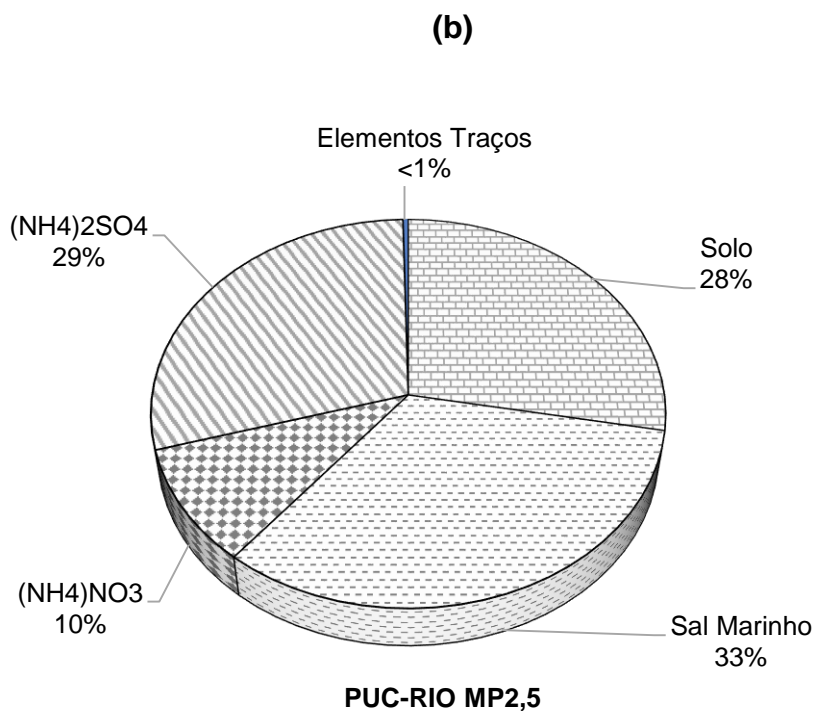


Figura 52. Distribuição da fração mássica das amostras de aerossóis MP_{2,5}. (a) Estação Copacabana, (b) Estação da Gávea PUC-Rio

4.8

Influência das trajetórias nas massas de ar

Para observar a influência das trajetórias das massas de ar nas concentrações dos elementos e íons estudados neste trabalho, foi tomado como referência a estação da Gávea PUC-Rio, pois foi a estação com o maior número de amostragens.

Durante o período de coleta, duas trajetórias características foram observadas, sendo classificadas em mistas e continentais. Nas Figuras 53 e 54 estão apresentadas, a distribuição das concentrações médias encontradas, segundo as trajetórias observadas. As duas trajetórias encontradas foram sub-classificadas, cada uma, em três grupos: mista marinha, mista continental e mista com origem no oceano Pacífico. Por outro lado, as trajetórias marinhas foram divididas em: trajetória de recirculação, de origem no oceano Atlântico Sul e Atlântico Norte.

As trajetórias de massa de ar de origem marinha prevaleceram durante o período estudado, sendo observadas em 74 % das amostras coletadas. Os 23 % das amostras restantes apresentaram trajetórias mistas, onde 12 % destas mostraram uma forte influência marinha, com origem no oceano Atlântico, e outro 11 % influenciadas por correntes de origem continental, onde também foi observada uma trajetória com origem no oceano Pacífico.

Nas duas frações de aerossóis se observou que as amostras com influência mista marinha apresentaram as maiores concentrações médias de material particulado. Este comportamento também foi observado para o COSA e o C_2O_4 . Nos aerossóis MP_{10} (Figura 53b), além do oxalato outros íons como o Na^+ , NH_4^+ e Ca^{2+} , apresentaram as maiores médias de concentração em presença de trajetórias mistas marinhas. Por outro lado, ânions como SO_4^{2-} e NO_3^- nesta fração, mostraram as maiores médias quando as massas de ar apresentaram trajetórias marinhas de recirculação. O Mg^{2+} teve a maior média de concentração em presença de trajetórias marinhas de origem no Atlântico Norte. Da mesma forma, se observou para os aerossóis $MP_{2,5}$, que as concentrações de ânions como NO_3^- e Cl^- , foram principalmente influenciadas por massas de ar marinhas do Atlântico Sul, além disso, as concentrações dos cátions Na^+ e Ca^{2+} foram afetadas fortemente pelas massas de ar marinhas com origem no Atlântico Norte. Por último, os íons SO_4^{2-} e NH_4^+ , apresentaram as maiores concentrações sob a ação de massas de ar marinhas de recirculação.

Devido à localização do ponto de amostragem, 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^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , que podem ter como origem a água do mar (SOUZA, DE et al., 2010).

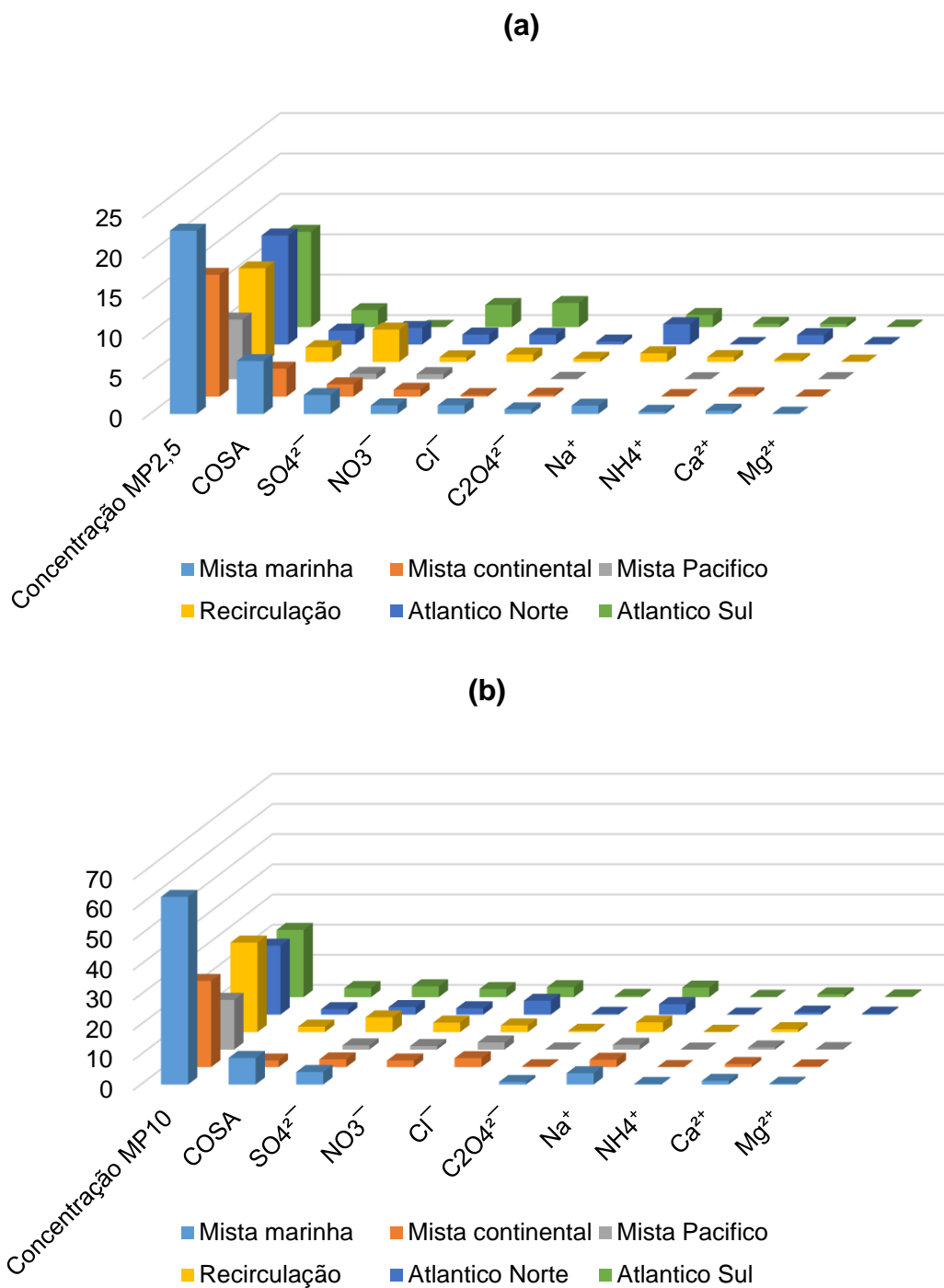


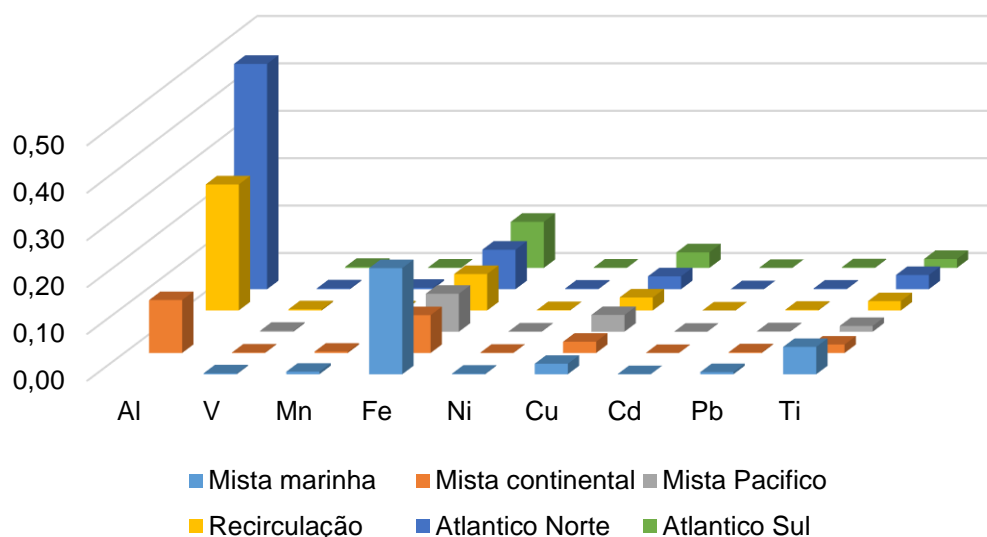
Figura 53. Distribuição das concentrações médias dos íons, de acordo as trajetórias das massas de ar. (a) Aerossóis MP_{2,5}, (b) Aerossóis MP₁₀

Nas duas frações de aerossol, as maiores médias de concentração para metais como Mn, Fe, Cd, Pb, Ti foram obtidas quando as trajetórias de massas de ar eram de origem mista com maior influência marinha. V, Ni e Al na fração grossa (Figura 54b) dos aerossóis também mostraram as

maiores concentrações sob esta trajetória, em contraste, estes elementos na fração fina (Figura 54a) mostraram maiores médias em presença de trajetórias marítimas de recirculação e de origem no oceano Atlântico Norte, respectivamente. Por último as concentrações de Cr, Cu e Zn foram influenciadas pelas massas de ar de origem no oceano Atlântico Sul.

Elementos como Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Cd, Pb e Ti fazem parte da composição das águas de mar em concentrações que estão na ordem de 10^{-3} e 10^{-4} mg L⁻¹. Estes elementos através de atividades humanas, presença de navios entre outros, são enriquecidos, aumentando as suas concentrações. Estes elementos são carregados pela atmosfera pela ação dos ventos nos diferentes locais, influenciando na concentração total do material particulado. Segundo Sella et al. (2006) elementos como V, Zn e Mo são associados a partículas de sal marinho e estão relacionados com organismos marinhos fazendo parte dos processos de assimilação do fitoplâncton que se encontra presente nos oceanos.

(a)



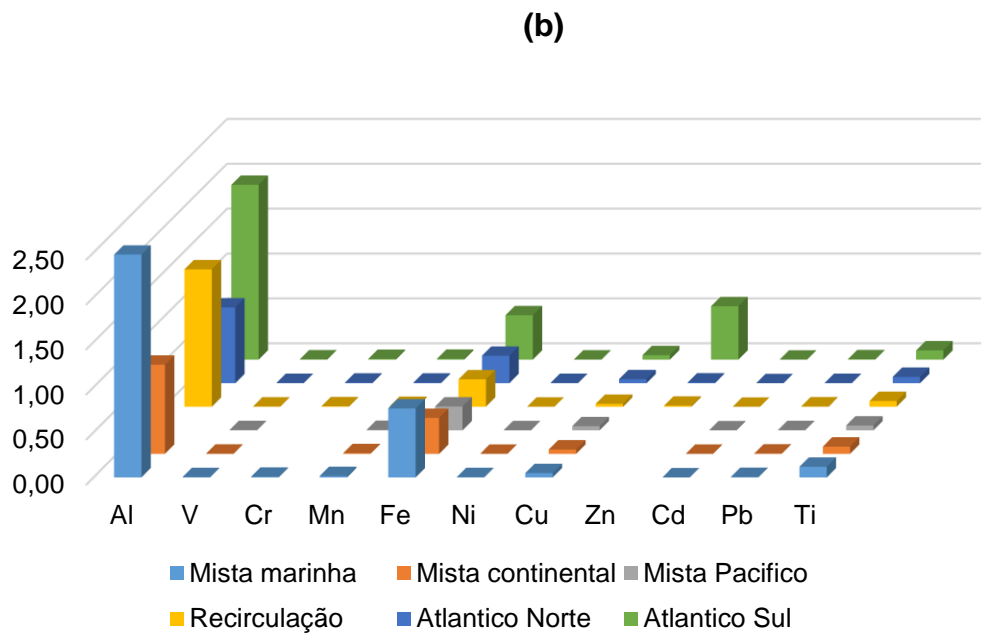


Figura 54. Distribuição das concentrações médias dos metais, de acordo as trajetórias das massas de ar. (a) Aerossóis MP_{2,5}, (b) Aerossóis MP₁₀.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos ao longo deste trabalho, concluiu-se que:

Um dos principais problemas encontrados no momento da caracterização química dos aerossóis foi a interferência gerada pela matriz (branco do filtro), devido às impurezas da composição do material do substrato. A baixa concentração encontrada para alguns analitos tornou o efeito de matriz ainda mais relevante. Neste trabalho foi possível observar através da comparação da composição química dos filtros fibra de vidro utilizados pelo Laboratório da PUC-Rio e os fornecidos pelo INEA, somados a possíveis condições inadequadas de transporte, manuseio e armazenamento dos filtros, uma diferença significativa nas concentrações de determinados íons (Na^+ , Cl^- , CHOO^-) e metais (Al, Fe, Cu, Zn, Cr e Ti). De um modo geral, os filtros do INEA apresentaram, concentrações maiores que 50 % em relação aos filtros da PUC-Rio. Também foi possível a comparação de filtros de fibra de vidro e quartzo. Os filtros de quartzo apresentaram baixas concentrações de metais e íons majoritários. Por outro lado, os filtros de fibra de vidro permitem determinar de forma mais segura a massa do material particulado, uma vez que o quartzo pode sofrer perdas devido a quebras do material, além disso, são mais baratos, diminuindo o custo do trabalho.

Devido ao período curto monitorado, não foi possível realizar uma comparação direta com outros locais com características similares que permitisse determinar um aumento ou uma diminuição nas concentrações de MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$. Ainda assim, foi possível observar que, de forma geral, para os dois tipos de aerossóis as concentrações observadas foram maiores que valores citados na literatura para locais da área metropolitana do Rio de Janeiro em anos anteriores. Tais diferenças, além do período de

amostragem, podem estar associadas com o aumento no número de veículos nos últimos anos ou às variações nas condições meteorológicas e ambientais no momento da coleta ou a presença de obras em curso, como foi o caso da estação da Gávea PUC-Rio, a qual se encontra localizada a poucos metros das obras da Linha 4 do Metrô.

A maior média de concentração para MP_{10} foi encontrada para a estação de Botafogo ($31,69 \mu\text{g m}^{-3}$ e D.P: $12,13 \mu\text{g m}^{-3}$). Em contraste, a estação da Gávea apresentou a maior máxima de concentração diária para todo o período monitorado, alcançando valores de $71,22 \mu\text{g m}^{-3}$ no mês de setembro. Todas as concentrações diárias observadas para esta fração se encontraram abaixo dos padrões primário e secundário estabelecido pelo CONAMA ($150 \mu\text{g m}^{-3}$). Comparando esses valores com os recomendados pela OMS ($50 \mu\text{g m}^{-3}$) notou-se 4 violações na estação da Gávea e 1 na estação de Botafogo.

Concentrações médias de $MP_{2,5}$ semelhantes foram encontradas para Copacabana ($12,48 \mu\text{g m}^{-3}$ e D.P: $5,48 \mu\text{g m}^{-3}$), a Gávea PUC-Rio ($13,69 \mu\text{g m}^{-3}$ e D.P: $7,77 \mu\text{g m}^{-3}$) e Recreio ($10,98 \mu\text{g m}^{-3}$ e D.P: $6,52 \mu\text{g m}^{-3}$). Este fato tem relação com o maior tempo de residência que apresentam os aerossóis nesta fração, aportando homogeneidade ao material e maior potencial de alcance a localidades próximas. A similaridade nas concentrações também podem ser atribuídas ao transporte dos aerossóis através da brisa do mar ao longo da orla.

Neste trabalho foi possível verificar a ação da chuva e dos ventos, em menor medida, no processo de remoção de aerossóis da atmosfera através da deposição úmida e dispersão do material a longas distâncias, fazendo com que as concentrações mais baixas para o período monitorado fossem encontradas na presença de ventos com maior velocidade e maiores índices de precipitação acumulada.

Através do estudo da fração aquosa dos aerossóis 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 amostragens, representando cerca de 90 e 80 % do total desta fração, respectivamente.

Também foi possível observar a prevalência dos compostos orgânicos na fração fina nos aerossóis.

As maiores concentrações médias para Carbono Orgânico solúvel em água para os aerossóis MP_{10} e $MP_{2,5}$ foram encontradas para as estações de Botafogo ($2,80 \mu\text{g m}^{-3}$ e D.P: $1,35 \mu\text{g m}^{-3}$) e Copacabana ($2,45 \mu\text{g m}^{-3}$ e D.P: $1,04 \mu\text{g m}^{-3}$), respectivamente. Essas concentrações podem estar relacionadas com a queima de combustíveis, que tem sua origem nas emissões veiculares, as quais são abundantes nesses pontos devido às suas localizações, próximas a vias principais.

Íons inorgânicos como SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , K^+ e Ca^{2+} , junto com o $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, ânion orgânico, apresentaram as maiores concentrações para todas as estações nas duas faixas de tamanho dos aerossóis. Através da razão das concentrações desses íons pode-se confirmar que a fração grossa dos aerossóis aporta as maiores porcentagens para Na^+ e Ca^{2+} ; em contraste, o SO_4^{2-} , NO_3^- e K^+ se encontravam enriquecidos na fração fina.

Correlações fortes entre Na^+ e Mg^{2+} (0,94) e Na^+ e Cl^- (0,85) permitiram determinar a origem marinha dessas espécies nos aerossóis. Esse fato foi confirmado ao se calcular a fração não marinha nos diferentes pontos de amostragens, que mostrou que todo o Mg e o Cl^- encontrado nas amostras era de origem marinho.

Íons como SO_4^{2-} , Ca^{2+} e K^+ foram associados, em menor grau, aos aerossóis marinhos, porcentagens de nss acima do 50 % para essas espécies em todos os locais mostram que emissões antropogênicas, ressuspensão do solo e queima de biomassa são as fontes principais para estes íons neste trabalho.

Fe e Al foram os metais com as maiores concentrações nas duas frações de aerossol para a estação Gávea PUC-Rio, por outro lado, o Cu foi o metal que apresentou as maiores concentrações nas estações de Copacabana e Recreio. Do mesmo modo, dentre os elementos minoritários, o Mn, Ti, V e Pb apresentaram os maiores níveis para as estações monitoradas. V mostrou boas correlações com elementos de

origem antropogênico, como Cu, Ni e Pb presentes na gasolina, refletindo o aporte das emissões veiculares nas concentrações dos aerossóis.

A partir da fração mássica reconstituída foi possível observar que a maior contribuição para a massa do material particulado fino ($MP_{2,5}$) foi atribuída aos aerossóis secundários de nitrato e sulfato, os quais juntos aportaram ao redor do 43 %, seguido da contribuição dos aerossóis marinhos com cerca de 37% e finalmente partículas do solo. Por outro lado, para os aerossóis MP_{10} , uma maior contribuição de partículas de solo e aerossóis marinhos foi observada com médias de 32 e 33 %, respectivamente. Aerossóis secundários são observados em menores porcentagens (36%). Altas porcentagens de aerossóis secundários e marinhos estiveram diretamente relacionadas com a proximidade de vias com tráfego de veículos pesados e do mar, respectivamente.

6

Referências Bibliográficas

ACKERMAN, A. S.; TOON, O. B.; TAYLOR, J. P.; JOHNSON, D. W.; HOBBS, P. V.; FERREK, R. J. Effects of Aerosols on Cloud Albedo: Evaluation of Twomey's Parameterization of Cloud Susceptibility Using Measurements of Ship Tracks. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 57, n. 16, p. 2684–2695, 2000.

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: Perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 859–870, 2005.

ALVES, C.; PIO, C.; CAMPOS, E.; BARBEDO, P. Size distribution of atmospheric particulate ionic species at a coastal site in Portugal. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1938–1944, 2007.

ANDREAE, M. O.; ROSENFELD, D. Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. **Earth-Science Reviews**, v. 89, n. 1-2, p. 13–41, 2008.

ANLAUF, K.; LI, S.-M.; 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, n. 15, p. 2662–2675, 2006.

ARTAXO, P.; OLIVEIRA, P. H.; LARA, L. L.; PAULIQUEVIS, T. M.; RIZZO, L. V.; JUNIOR, C. P.; PAIXÃO, M. A.; LONGO, K. M.; FREITAS, S. D. E.; FÍSICA, I. DE; PAULO, U. D. S.; MATÃO, R.; TRAVESSA, R.; PAULO, S.; SETEMBRO, R.; AGOSTO, A. EFEITOS CLIMÁTICOS DE PARTÍCULAS DE AEROSSÓIS BIOGÊNICOS E EMITIDOS EM QUEIMADAS NA AMAZÔNIA Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos / INPE , Rodovia Presidente Dutra , km 40 , CEP 12630-000 , Cachoeira Paulista , SP , Brasil . **Tempo**, p. 168–189, 2006.

BINDU, G.; NAIR, P. R.; ARYASREE, S.; HEGDE, P.; JACOB, S. Pattern of aerosol mass loading and chemical composition over the atmospheric environment of an urban coastal station. **Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics**, Jan. 2016.

CALVO, A. I.; ALVES, C.; CASTRO, A.; PONT, V.; VICENTE, A. M.; FRAILE, R. Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. **Atmospheric Research**, v. 120-121, p. 1–28, 2013.

CETESB. **Relatorio da qualidade do ar no estado de São Paulo 2003**. São Paulo, 2004.

CHEN, H. Y.; CHEN, L. DE; CHIANG, Z. Y.; HUNG, C. C.; LIN, F. J.; CHOU, W. C.; GONG, G. C.; WEN, L. S. Size fractionation and molecular composition of water-soluble inorganic and organic nitrogen in aerosols of a coastal environment. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 115, n. 22, p. 1–17, 2010.

CHOI, J.-K.; BAN, S.-J.; KIM, Y.-P.; KIM, Y.-H.; YI, S.-M.; ZOH, K.-D. Molecular marker characterization and source appointment of particulate matter and its organic aerosols. **Chemosphere**, v. 134, p. 482–491, 2015.

CLAEYS, M.; WANG, W.; VERMEYLEN, R.; KOURTCHEV, I.; CHI, X.; FARHAT, Y.; SURRATT, J. D.; GÓMEZ-GONZÁLEZ, Y.; SCIARE, J.; MAENHAUT, W. Chemical characterisation of marine aerosol at Amsterdam Island during the austral summer of 2006-2007. **Journal of Aerosol Science**, v. 41, n. 1, p. 13–22, 2010.

CLEMENTINO, M.; NETO, P.; ALENCAR, J. Carbono orgânico total: metodologia analítica e aplicações para indústria farmacêutica. **Rev Bras Farm**, v. 89, n. 1, p. 74–80, 2008.

COÊLHO DIAS, J. W. **Manual de Operação AVG MP 10**. Rio de Janeiro: ENERGÉTICA IND.E COM. LTDA., 2012.

CONAMA. **Padrões de qualidade do ar**. 1990.

CONG, Z.; KAWAMURA, K.; KANG, S.; FU, P. Penetration of biomass-burning emissions from South Asia through the Himalayas: new insights from atmospheric organic acids. **Scientific Reports**, v. 5, p. 9580, 2015.

COSTA, G. **Determinação Quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da região metropolitana de Rio de Janeiro**. 2010. Universidade Federal de Rio de Janeiro, 2010.

COTTO DE PAULA, Reginaldo Souza. Efeitos Climáticos dos aerossóis atmosféricos e a queimada da biomassa. [2005]. Disponível em: <<http://slideplayer.com.br/slide/367496/>>. Acesso em: 7 jun. 2015.

CUOCO, E.; SPAGNUOLO, A.; BALAGIZI, C.; FRANCESCO, S. DE; TASSI, F.; VASELLI, O.; TEDESCO, D. Impact of volcanic emissions on rainwater chemistry: The case of Mt. Nyiragongo in the Virunga volcanic region (DRC). **Journal of Geochemical Exploration**, v. 125, p. 69–79, 2013.

DOMINGOS, J. S. S.; REGIS, A. C. D.; SANTOS, J. V. S.; ANDRADE, J. B. DE; ROCHA, G. O. DA. A comprehensive and suitable method for determining major ions from atmospheric particulate matter matrices. **Journal of Chromatography A**, v. 1266, p. 17–23, 2012.

ECK, T. F. High aerosol optical depth biomass burning events: A comparison of optical properties for different source regions. **Geophysical Research Letters**, v. 30, n. 20, p. 2035, 2003.

FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 123–130, 2004.

FUJIWARA, F.; SANTOS, M. DOS; MARRERO, J.; POLLA, G.; GÓMEZ, D.; DAWIDOWSKI, L.; SMICHOWSKI, P. Fractionation of eleven elements by chemical bonding from airborne particulate matter collected in an industrial city in Argentina. **Journal of environmental monitoring : JEM**, v. 8, n. 9, p. 913–22, 2006.

GANTT, B.; MESKHIDZE, N.; CARLTON, A. G. The contribution of marine organics to the air quality of the western United States. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 15, p. 7415–7423, 2010.

GANTT, B.; MESKHIDZE, N.; ZHANG, Y.; XU, J. The effect of marine isoprene emissions on secondary organic aerosol and ozone formation in the coastal United States. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 1, p. 115–121, 2009.

GINOUX, P.; PROSPERO, J. M.; TORRES, O.; CHIN, M. Long-term simulation of global dust distribution with the GOCART model: Correlation with North Atlantic Oscillation. **Environmental Modelling and Software**, v. 19, n. 2, p. 113–128, 2004.

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 : JEM**, v. 13, n. 8, p. 2134–2142, 2011.

GIODA, A.; PERÉZ, U.; ROSA, Z.; JIMENEZ-VELEZ, B. D. **Particulate Matter (Pm 10 and Pm 2.5) From Different Areas of Puerto Rico**. San Juan, PR, 2007.

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, n. 14, p. 2366–2374, 2009.

GREEN, J.; SÁNCHEZ, S. **La Calidad del Aire en América Latina: Una Visión Panorámica**. Washington, D.C, 2013.

HUANG, X. F.; YU, J. Z.; HE, L. Y.; YUAN, Z. Water-soluble organic carbon and oxalate in aerosols at a coastal urban site in China: Size distribution characteristics, sources, and formation mechanisms. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 111, n. 22, p. 1–11, 2006.

INEA. **Relatório da Qualidade do Ar do Estado do Rio de Janeiro - Anos**

Base 2010 e 2011. Rio de Janeiro, 2013.

INEA. **Relatório da qualidade do ar do estado do Rio de Janeiro- Ano base 2013.** Rio de Janeiro, 2015.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE (INEA). Disponível em: <<http://www.inea.rj.gov.br/Portal/index.htm>> Acesso em: 30 maio 2015.

INSTITUTO RIO. Disponível em: <http://www.instituto.org.br/sobre_a_zona_oeste> Acesso em: 30 maio 2015.

JACOB, D. J. **Introduction to Atmospheric Chemistry.** Princenton, New Jersey: Princeton University Press, 1999.

KAUFMAN, Y. J.; NAKAJIMA, T. Effect of Amazon Smoke on Cloud Microphysics and Albedo-Analysis from Satellite Imagery. **Journal of Applied Meteorology**, v. 32, n. 4, p. 729–744, Abr. 1993.

KAWAMURA, K.; SAKAGUCHI, F. Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics. **Journal of Geophysical Research**, v. 104, n. D3, p. 3501, Fev. 1999.

KERMINEN, V. M.; TEINILÄ, K.; HILLAMO, R.; PAKKANEN, T. Substitution of chloride in sea-salt particles by inorganic and organic anions. **Journal of Aerosol Science**, v. 29, n. 8, p. 929–942, 1998.

KLEIN, A. C. **Cromatografia iônica como método analítico alternativo para análises quantitativas de analitos.** 2004.UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2004.

KOMMALAPATI, R. R.; VALSARAJ, K. T. Atmospheric aerosols and their importance. **ACS Symposium Series**, v. 1005, n. 5, p. 1–10, 2009.

KUMAGAI, K.; IJIMA, A.; TAGO, H.; TOMIOKA, A.; KOZAWA, K.; SAKAMOTO, K. Seasonal characteristics of water-soluble organic carbon in atmospheric particles in the inland Kanto plain, Japan. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 21, p. 3345–3351, 2009.

LIAKAKOU, E.; VREKOUSSIS, M.; BONSANG, B.; DONOUSIS, C.; KANAKIDOU, M.; MIHALOPOULOS, N. Isoprene above the Eastern Mediterranean: Seasonal variation and contribution to the oxidation capacity of the atmosphere. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 5, p. 1002–1010, 2007.

LOHMANN, U.; FEICHTER, J. Global indirect aerosol effects: a review. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, v. 4, n. 6, p. 7561–7614, 2004.

LOUIE, P. K. K.; CHOW, J. C.; CHEN, L. W. A.; WATSON, J. G.; LEUNG,

G.; SIN, D. W. M. PM_{2.5} chemical composition in Hong Kong: Urban and regional variations. **Science of the Total Environment**, v. 338, n. 3, 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 of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 4, p. 628–638, 2012.

MAHU, E.; NYARKO, E.; HULME, S.; COALE, K. H. Distribution and enrichment of trace metals in marine sediments from the Eastern Equatorial Atlantic, off the Coast of Ghana in the Gulf of Guinea. **Marine Pollution Bulletin**, 2015.

MARIANI, R. L.; MELLO, W. Z. DE. PM_{2.5-10}, PM_{2.5} and associated water-soluble inorganic species at a coastal urban site in the metropolitan region of Rio de Janeiro. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 13, p. 2887–2892, 2007.

MARQUES, A. DE; SOLCI, C. Caracterização do MP 10 e MP 2,5 e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1750–1754, 2009.

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, n. 3, p. 518–529, 2009.

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 Atomic Spectroscopy**, v. 86, p. 131–136, 2013.

MATHEUS, V. L. **Caracterização inorgânica de material particulado (PTS e PM 2.5) coletado próximo a um importante complexo industrial na Região Metropolitana do Rio de Janeiro**. 2012. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2012.

MENG, J.; WANG, G.; LI, J.; CHENG, C.; CAO, J. Atmospheric oxalic acid and related secondary organic aerosols in Qinghai Lake, a continental background site in Tibet Plateau. **Atmospheric Environment**, v. 79, p. 582–589, 2013.

MILLER, J. N.; MILLER, J. M. **Estadística y quimiometría para química analítica**. 2002.

MIYAZAKI, Y.; SAWANO, M.; KAWAMURA, K. Low-molecular-weight hydroxyacids in marine atmospheric aerosol: evidence of a marine microbial origin. **Biogeosciences**, v. 11, n. 16, p. 4407–4414, 2014.

MONKS, P. S.; GRANIER, C.; FUZZI, S.; STOHL, A.; WILLIAMS, M. L.; AKIMOTO, H.; AMANN, M.; BAKLANOV, A.; BALTENSPERGER, U.; BEY, I.; BLAKE, N.; BLAKE, R. S.; CARSLAW, K.; COOPER, O. R.; DENTENER, F.; FOWLER, D.; FRAGKOU, E.; FROST, G. J.; GENEROSO, S.; GINOUX, P.; GREWE, V.; GUENTHER, A.; HANSSON, H. C.; HENNE, S.; HJORTH, J.; HOFZUMAHAUS, A.; HUNTRIESER, H.; ISAKSEN, I. S. A.; JENKIN, M. E.; KAISER, J.; KANAKIDOU, M.; KLIMONT, Z.; KULMALA, M.; LAJ, P.; LAWRENCE, M. G.; LEE, J. D.; LIOUSSE, C.; MAIONE, M.; MCFIGGANS, G.; METZGER, A.; MIEVILLE, A.; MOUSSIOPOULOS, N.; ORLANDO, J. J.; O'DOWD, C. D.; PALMER, P. I.; PARRISH, D. D.; PETZOLD, A.; PLATT, U.; PÖSCHL, U.; PRÉVÔT, A. S. H.; REEVES, C. E.; REIMANN, S.; RUDICH, Y.; SELLEGRI, K.; STEINBRECHER, R.; SIMPSON, D.; BRINK, H. TEN; THELOKE, J.; WERF, G. R. VAN DER; VAUTARD, R.; VESTRENG, V.; VLACHOKOSTAS, C.; GLASOW, R. VON. Atmospheric composition change - global and regional air quality. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 33, p. 5268–5350, 2009.

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

MURILLO, J. H.; ROMAN, S. R.; FELIX, J.; MARIN, R.; RAMOS, A. C.; JIMENEZ, S. B.; GONZALEZ, B. C.; BAUMGARDNER, D. G. Chemical characterization and source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} in the metropolitan area of Costa Rica, Central America. **Atmospheric Pollution Research**, v. 4, p. 181–190, 2013.

NASCIMENTO, F. S. DO; LOSNO, R.; COLIN, J. L.; MELLO, W. Z. DE; SILVA, H. E. DA. Atmospheric total suspended particulate trace element identification by XRF at Ilha Grande, State of Rio de Janeiro, Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 214, n. 1-4, p. 525–538, 2011.

O'DOWD, C. D.; FACCHINI, M. C.; CAVALLI, F.; CEBURNIS, D.; MIRCEA, M.; DECESARI, S.; FUZZI, S.; YOON, Y. J.; PUTAUD, J.-P. Biogenically driven organic contribution to marine aerosol. **Nature**, v. 431, n. 7009, p. 676–680, Out. 2004.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAUDE (OMS). **Calidad del aire (exterior) y salud**. Março 2014. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/es/>>. Acesso em: 15 Agos. 2015.

PAOLETTI, E.; SCHAUB, M.; MATYSSEK, R.; WIESER, G.; AUGUSTAITIS, A.; BASTRUP-BIRK, A. M.; BYTNEROWICZ, A.; GÜNTHARDT-GOERG, M. S.; MÜLLER-STARCK, G.; SERENGIL, Y. Advances of air pollution science: From forest decline to multiple-stress effects on forest ecosystem services. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 6, p. 1986–1989, 2010.

PAULOT, F.; WUNCH, D.; CROUNSE, J. D.; TOON, G. C.; MILLET, D. B.; DECARLO, P. F.; VIGOUROUX, C.; DEUTSCHER, N. M.; ABAD, G. G.;

NOTHOLT, J.; WARNEKE, T.; HANNIGAN, J. W.; WARNEKE, C.; GOUW, J. A. DE; DUNLEA, E. J.; MAZIÈRE, M. DE; GRIFFITH, D. W. T.; BERNATH, P.; JIMENEZ, J. L.; WENNBERG, P. O. Importance of secondary sources in the atmospheric budgets of formic and acetic acids. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, n. 5, p. 1989–2013, 2011.

PENNER, J.E. AND ANDREAE, M. AND ANNEGARN, H. AND BARRIE, L. AND FEICHTER, J. AND HEGG, D. AND JAYARAMAN, A. AND LEAITSCH, R. AND MURPHY, D. AND NGANGA, J. AND PITARI, G. Aerosols, their Direct and Indirect Effects. **Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Houghton, J.T., et al. (eds.)]**, p. 289–348, 2001.

PIAZZOLA, J.; TEDESCHI, G.; DEMOISSON, A. A Model for the Transport of Sea-Spray Aerosols in the Coastal Zone. **Boundary-Layer Meteorology**, v. 155, n. 2, p. 329–350, 2015.

PÖSCHL, U. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 46, p. 7520–7540, 2005.

PREFEITURA DO RIO DE JANEIRO. **Qualidade do Ar na cidade de Rio de Janeiro, Relatório da rede MonitorAr-Rio 2011-2012**. Rio de Janeiro, 2013.

PRESTON, M. R. The interchange of pollutants between the atmosphere and oceans. **Marine Pollution Bulletin**, v. 24, n. 10, p. 477–483, Out. 1992.

QUEIROZ, P. G. M.; JACOMINO, V. M. F.; MENEZES, M. Â. D. B. C. Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete Lagoas, Minas Gerais. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1233–1239, 2007.

ROCHA, G. O. DA; 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 of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 10, p. 1915–1924, 2012.

RÖHRL, A.; LAMMEL, G. Low-molecular weight dicarboxylic acids and glyoxylic acid: Seasonal and air mass characteristics. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 1, p. 95–101, 2001.

RUSSELL, P. B.; REDEMANN, J.; SCHMID, B.; BERGSTROM, R. W.; LIVINGSTON, J. M.; MCINTOSH, D. M.; RAMIREZ, S. A.; HARTLEY, S.; HOBBS, P. V.; QUINN, P. K.; CARRICO, C. M.; ROOD, M. J.; ÖSTRÖM, E.; NOONE, K. J.; HOYNINGEN-HUENE, W. VON; REMER, L. Comparison of Aerosol Single Scattering Albedos Derived by Diverse Techniques in Two North Atlantic Experiments. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 59, n. 3, p. 609–619, Fev. 2002.

SÁNCHEZ DE LA CAMPA, A. M.; LA ROSA, J. D. DE; GONZÁLEZ-CASTANEDO, Y.; FERNÁNDEZ-CAMACHO, R.; ALASTUEY, A.; QUEROL, X.; PIO, C. High concentrations of heavy metals in PM from ceramic factories of Southern Spain. **Atmospheric Research**, v. 96, n. 4, p. 633–644, 2010.

SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R.; FÁTIMA ANDRADE, M. DE. The influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil. **Environmental Pollution**, v. 116, n. 2, p. 257–263, 2002.

SELLA, S.; NEVES, A.; MOREIRA, J.; SILVAFILHO, E. Biogenic vanadium in total suspended particulate matter from Cabo Frio upwelling region, Southeast, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 32, p. 6181–6191, Oct. 2006.

SEMPÉRE, R.; KAWAMURA, K. Trans-hemispheric contribution of C₂-C₁₀ α , ω -dicarboxylic acids, and related polar compounds to water-soluble organic carbon in the western Pacific aerosols in relation to photochemical oxidation reactions. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 17, n. 2, p. n/a–n/a, Jun. 2003.

SHIELDS, L.; SUESS, D.; PRATHER, K. Determination of single particle mass spectral signatures from heavy-duty diesel vehicle emissions for PM_{2.5} source apportionment. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 18, p. 3841–3852, Jun. 2007.

SILVA AMARAL, B. **Caracterização química de material particulado (PM₁₀) coletado em pontos representativos da região metropolitana do Rio de Janeiro**. 2010. Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, L. I. D. DA; SOUZA SARKIS, J. E. DE; ZOTIN, F. M. Z.; CARNEIRO, M. C.; NETO, A. A.; SILVA, A. D. S. A. G. DA; 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, n. 4, p. 677–684, 2008.

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

SKOOG, D.; HOLLER, F.; NIEMAN, T. **Princípios de análise instrumental**. 2008.

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

SOUZA, P. DE; ZAMBONI DE MELO, W.; RADA, L.; SELLA, S. Caracterização do material particulado fino e grosso e composição da fração inorgânica solúvel em água em São José do Campos (SP). , v. 33,

n. 6, p. 1247–1253, 2010.

SOUZA, S. R. DE; CARVALHO, L. DE. Origem e implicações dos ácidos carboxílicos na atmosfera. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 60–67, 2001.

STEINFELD, J. I. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. **Environment: Science and Policy for Sustainable Development**, v. 40, n. 7, p. 26, Set. 1998.

TIMONEN, H.; SAARIKOSKI, S.; TOLONEN-KIVIMÄKI, O.; AURELA, M.; SAARNIO, K.; PETÄJÄ, T.; AALTO, P. P.; KULMALA, M.; PAKKANEN, T.; HILLAMO, R. Size distributions, sources and source areas of water-soluble organic carbon in urban background air. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, v. 8, n. 2, p. 7847–7881, 2008.

TSAL, J. H.; LIN, J. H.; YAO, Y. C.; CHIANG, H. L. Size distribution and water soluble ions of ambient particulate matter on episode and non-episode days in southern Taiwan. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 12, n. 2, p. 263–274, 2012.

US EPA. **Method IO-3.1, Selection, preparation and extraction of filter Material**. Cincinnati, 1999.

VASCONCELLOS, P. C.; SOUZA, D. Z.; ÁVILA, S. G.; ARAÚJO, M. P.; NAOTO, E.; NASCIMENTO, K. H.; CAVALCANTE, F. S.; SANTOS, M. DOS; SMICHOWSKI, P.; BEHRENTZ, E. Comparative study of the atmospheric chemical composition of three South American cities. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 32, p. 5770–5777, Out. 2011.

YANG, H.; LI, Q.; YU, J. Z. Comparison of two methods for the determination of water-soluble organic carbon in atmospheric particles. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 6, p. 865–870, 2003.

YAO, X.; CHAN, C. K.; FANG, M.; CADLE, S.; CHAN, T.; MULAWA, P.; HE, K.; YE, B. The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 26, p. 4223–4234, 2002.

YEATMAN, S. G.; SPOKES, L. J.; JICKELLS, T. D. Comparisons of coarse-mode aerosol nitrate and ammonium at two polluted coastal sites. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 7, p. 1321–1335, 2001.

YU, S. Role of organic acids (formic, acetic, pyruvic and oxalic) in the formation of cloud condensation nuclei (CCN): A review. **Atmospheric Research**, v. 53, n. 4, p. 185–217, 2000.

ZHANG, R.; JING, J.; TAO, J.; HSU, S. C.; WANG, G.; CAO, J.; LEE, C. S. L.; ZHU, L.; CHEN, Z.; ZHAO, Y.; SHEN, Z. Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing: Seasonal perspective. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, n. 14, p. 7053–7074, 2013.

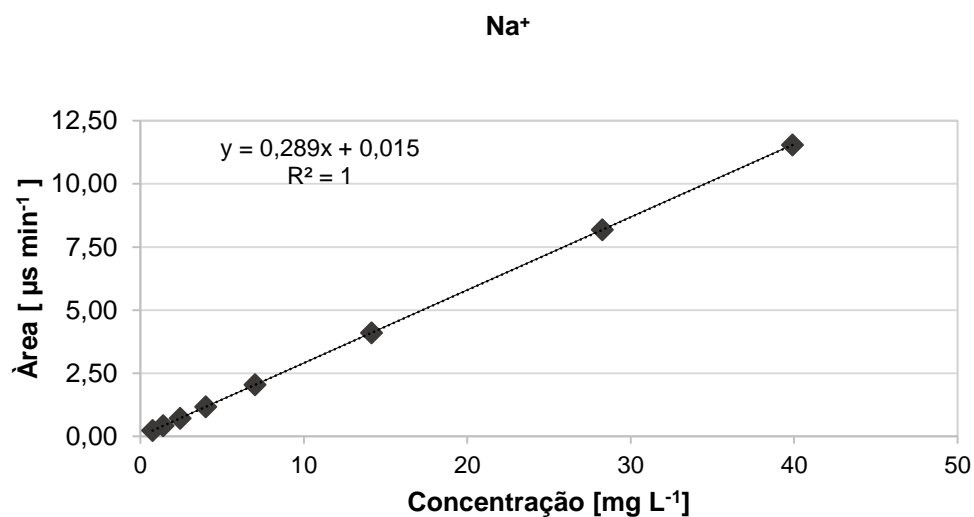
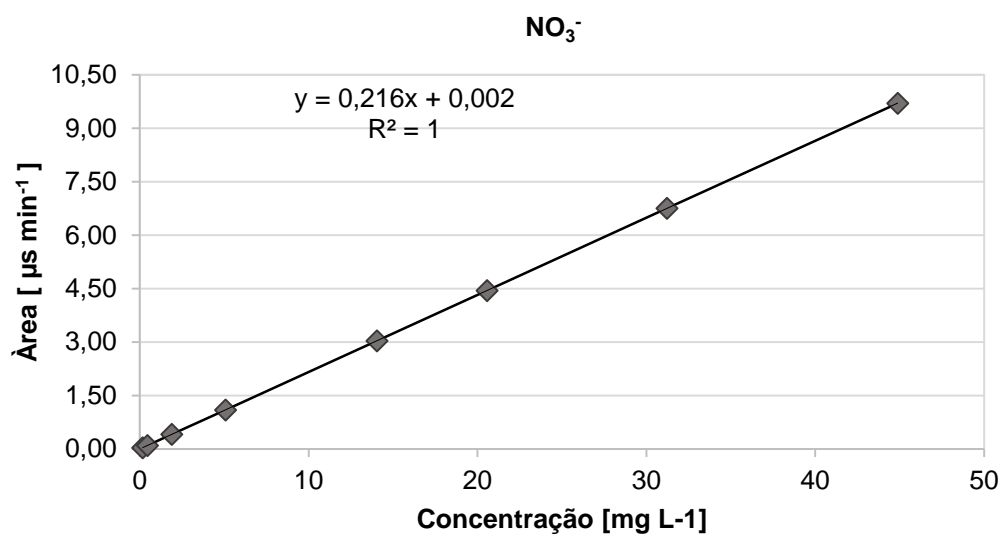
ZHANG, Y.; OBRIST, D.; ZIELINSKA, B.; GERTLER, A. Particulate emissions from different types of biomass burning. **Atmospheric Environment**, v. 72, p. 27–35, 2013.

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, n. 1, p. 541–547, 2008.

ZUL, M.; ROZAINI, H. **The Chemistry of Dicarboxylic Acids in the Atmospheric Aerosols**. 2012.

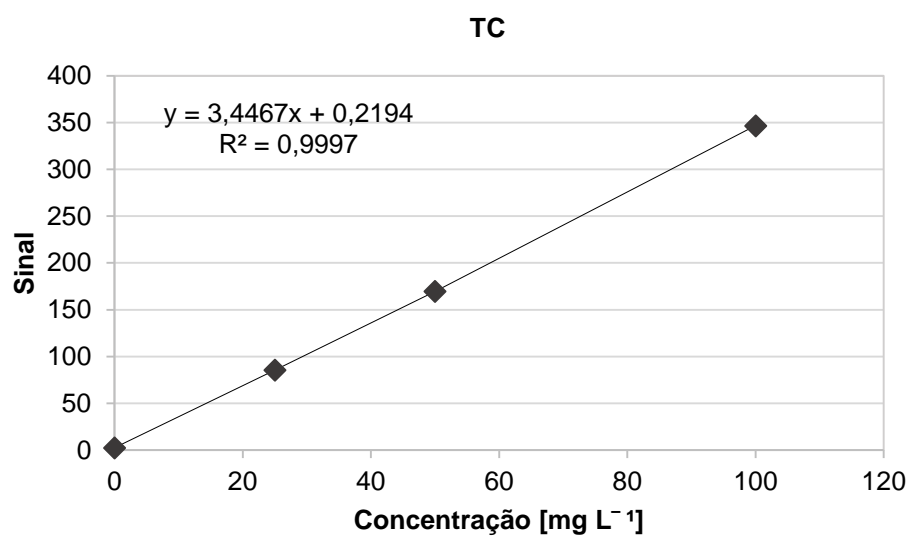
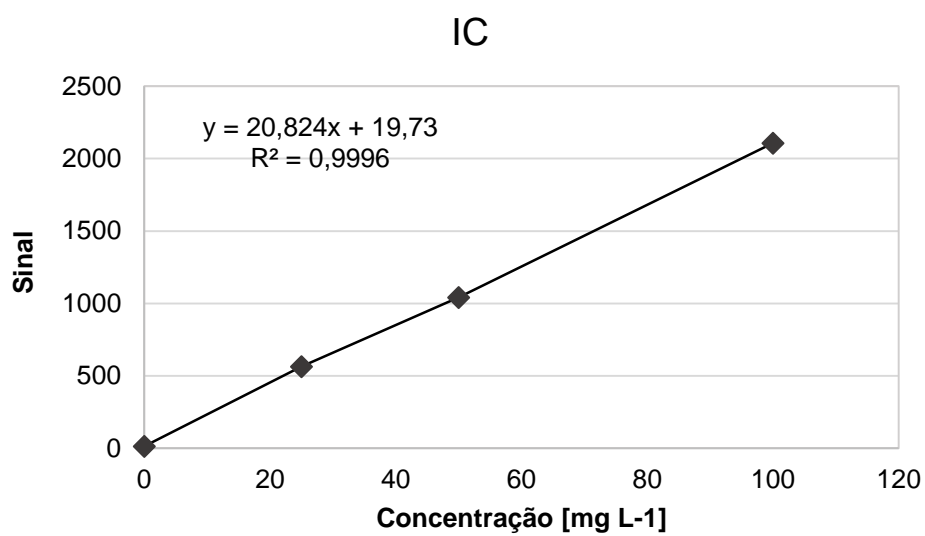
7 ANEXO I

7.1 Curva Analítica para Cromatografia Iônica

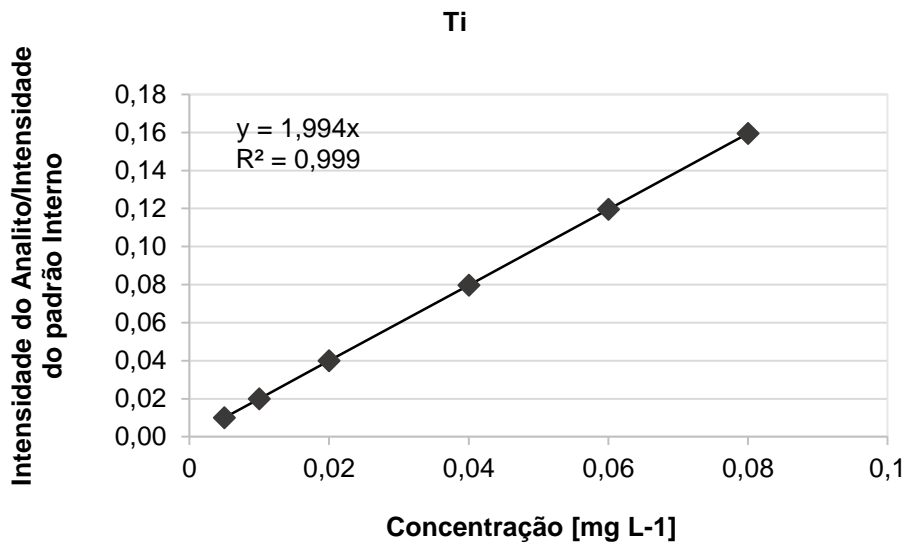
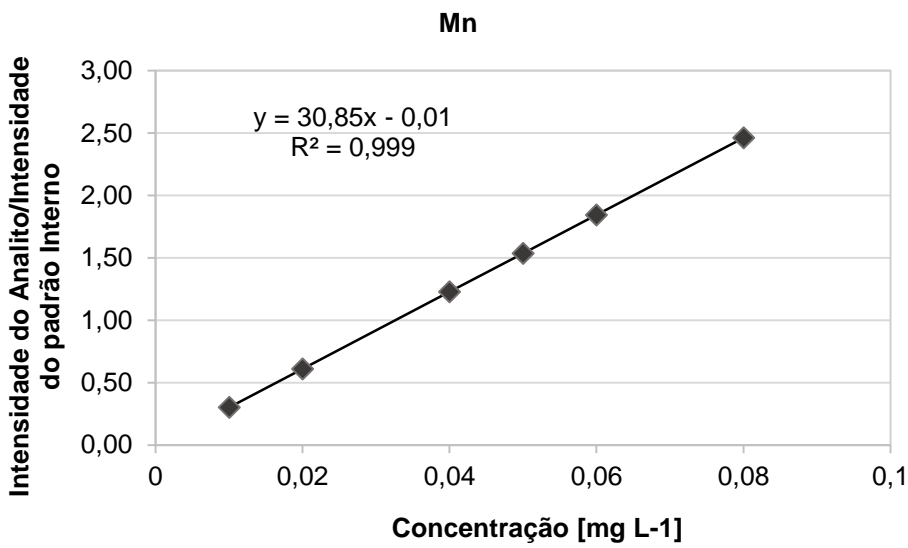


7.2

Curva Analítica para o TOC



7.3
Curvas Analítica ICP-MS



8

ANEXO II

8.1

Resultados Aquosos por Região

Tabela 33. Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras de Botafogo MP₁₀

Data	MP ₁₀	TOC	CH ₃ COO ⁻	CHOO ⁻	CH ₂ (COO) ₂ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
15/06/2014	40,10	3,380	0,044	<LD	0,069	0,630	<LD	5,238	0,007	0,518	0,371	0,919
21/06/2014	21,62	2,117	0,091	<LD	<LD	0,162	<LD	5,476	0,009	0,184	0,216	0,480
03/07/2014	32,49	2,554	0,064	<LD	0,065	0,726	<LD	3,621	0,002	0,306	0,218	0,682
15/07/2014	18,06	1,349	0,092	<LD	n.a	0,147	<LD	2,708	n.a	0,116	0,135	0,399
14/08/2014	18,24	1,261	<LD	<LD	0,009	0,169	n.a	1,961	0,008	0,145	0,155	0,364
20/08/2014	22,40	2,106	<LD	n.a	0,044	0,577	n.a	2,173	0,027	0,214	0,163	0,541
01/09/2014	26,45	4,691	<LD	<LD	0,044	0,729	n.a	1,843	0,023	0,248	0,136	0,451
07/09/2014	35,81	1,893	<LD	<LD	0,033	0,639	n.a	4,592	0,015	0,360	0,382	0,514
19/10/2014	62,62	5,672	<LD	<LD	0,131	1,570	<LD	5,231	0,003	0,522	0,458	1,009
25/10/2014	30,37	2,925	<LD	<LD	0,068	0,517	<LD	3,488	n.a	0,235	0,274	0,442
24/11/2014	31,64	3,309	<LD	n.a	0,114	0,890	<LD	4,428	0,016	0,313	0,343	0,539
30/11/2014	21,92	1,006	<LD	n.a	n.a	0,118	<LD	4,572	n.a	0,158	0,360	0,293
12/12/2014	43,72	4,143	<LD	<LD	0,081	0,516	<LD	3,823	n.d	0,322	0,405	0,751
18/12/2014	38,22	2,850	<LD	<LD	0,094	0,528	<LD	3,921	0,051	0,270	0,251	0,559

n.a: não analisado; <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 de Botafogo MP₁₀ (Continuação)

Data	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
15/06/2014	<LD	2,435	0,015	0,010	5,980	6,469	<LD
21/06/2014	<LD	3,088	<LD	0,010	2,826	3,272	<LD
03/07/2014	<LD	1,216	<LD	0,015	5,508	6,207	0,023
15/07/2014	<LD	2,336	0,003	0,012	2,785	2,585	<LD
14/08/2014	<LD	1,805	n.a	0,004	1,920	1,701	<LD
20/08/2014	<LD	0,973	n.a	0,006	2,916	2,722	<LD
01/09/2014	<LD	<LD	n.a	0,005	1,930	2,247	0,017
07/09/2014	<LD	5,068	n.a	0,014	2,899	2,414	<LD
19/10/2014	<LD	<LD	n.a	0,018	6,209	8,471	0,015
25/10/2014	<LD	2,138	n.a	0,011	4,544	2,684	<LD
24/11/2014	<LD	1,472	0,012	0,013	5,904	5,323	<LD
30/11/2014	<LD	6,585	n.a	0,014	0,960	1,921	<LD
12/12/2014	<LD	3,462	n.a	0,016	4,078	3,531	<LD
18/12/2014	<LD	1,607	n.a	0,012	5,381	3,398	<LD

n.a: não analisado; <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 de Copacabana MP_{2,5}

Data	MP _{2,5}	TOC	CH ₃ COO ⁻	CHOO ⁻	CH ₂ (COO) ₂ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
09/06/2014	11,07	3,081	<LD	<LD	0,018	0,426	<LD	1,118	0,006	0,174	0,032	0,205
15/06/2014	15,93	2,900	<LD	<LD	<LD	0,389	<LD	<LD	0,020	0,211	0,029	0,165
03/07/2014	17,15	1,950	0,036	<LD	<LD	0,492	<LD	2,008	0,055	0,336	0,040	0,403
15/07/2014	6,10	1,053	<LD	<LD	<LD	0,101	<LD	<LD	n.a	<LD	0,013	0,050
14/08/2014	8,27	1,631	<LD	<LD	0,007	0,122	n.a	<LD	0,004	0,085	0,017	0,087
20/08/2014	6,82	1,988	<LD	<LD	0,013	0,423	n.a	<LD	0,014	0,097	0,016	0,118
01/09/2014	8,57	3,154	<LD	<LD	0,016	0,407	n.a	<LD	0,037	0,163	0,016	0,125
07/09/2014	11,78	3,090	<LD	<LD	0,008	0,431	n.a	1,134	0,004	0,160	0,030	0,101
19/10/2014	21,56	4,858	<LD	<LD	0,053	0,952	<LD	2,375	0,033	0,400	0,048	0,264
25/10/2014	9,24	2,141	<LD	<LD	0,008	0,355	<LD	<LD	0,003	0,130	0,021	0,092
24/11/2014	10,80	2,057	<LD	<LD	0,029	0,569	<LD	1,908	0,026	0,201	0,038	0,182
30/11/2014	24,72	0,742	<LD	<LD	n.a	0,068	<LD	<LD	n.a	<LD	0,018	0,036
12/12/2014	11,86	3,247	<LD	<LD	0,005	0,279	<LD	1,360	0,022	0,172	0,028	0,103
18/12/2014	10,92	2,364	<LD	<LD	0,009	0,304	<LD	1,083	0,066	0,162	0,015	0,102

n.a: não analisado; <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 de Copacabana MP_{2,5} (Continuação)

Data	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
09/06/2014	<LD	<LD	<LD	<LD	0,648	2,462	<LD
15/06/2014	<LD	<LD	<LD	<LD	1,174	2,992	<LD
03/07/2014	<LD	<LD	<LD	0,010	2,234	3,826	<LD
15/07/2014	<LD	<LD	<LD	0,005	0,597	0,697	<LD
14/08/2014	<LD	<LD	<LD	<LD	0,960	1,180	<LD
20/08/2014	<LD	<LD	<LD	<LD	0,815	2,039	<LD
01/09/2014	<LD	<LD	<LD	0,004	0,647	1,572	<LD
07/09/2014	<LD	<LD	<LD	0,004	0,754	1,534	<LD
19/10/2014	<LD	<LD	<LD	0,009	1,064	6,175	<LD
25/10/2014	<LD	<LD	<LD	0,009	0,868	2,065	<LD
24/11/2014	<LD	<LD	<LD	0,007	2,313	3,743	<LD
30/11/2014	<LD	<LD	<LD	0,004	0,268	0,889	<LD
12/12/2014	<LD	<LD	0,010	0,009	0,936	2,246	<LD
18/12/2014	<LD	<LD	<LD	0,008	0,987	2,450	<LD

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

Tabela 37. Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras de Recreio MP_{2,5}

Data	MP _{2,5}	TOC	CH ₃ COO ⁻	CHOO ⁻	CH ₂ (COO) ₂ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
09/06/2014	12,04	2,966	<LD	n.d	0,018	0,421	<LD	1,549	0,004	0,232	0,035	0,226
15/06/2014	13,66	1,716	<LD	n.d	0,019	0,439	<LD	1,732	0,009	0,211	0,032	0,189
03/07/2014	28,76	2,832	0,031	n.d	0,019	0,556	<LD	2,097	0,083	0,401	0,036	0,340
15/07/2014	5,78	0,750	<LD	n.d	n.a	0,097	<LD	<LD	n.a	<LD	0,012	0,045
14/08/2014	6,82	<LD	<LD	n.d	0,007	0,075	n.a	<LD	n.a	0,025	0,005	0,037
20/08/2014	12,02	1,014	<LD	n.d	0,015	0,380	n.a	<LD	0,003	0,103	0,019	0,161
01/09/2014	10,83	1,943	<LD	n.d	0,01	0,541	n.a	<LD	0,002	0,127	0,014	0,124
07/09/2014	6,52	1,854	<LD	n.d	0,007	0,196	n.a	<LD	n.a	0,070	0,014	0,075
19/10/2014	19,04	3,711	<LD	n.d	0,040	0,817	<LD	2,169	<LD	0,263	0,036	0,231
25/10/2014	7,13	2,318	<LD	n.d	0,001	0,290	<LD	<LD	n.a	0,069	<LD	0,067
24/11/2014	8,00	1,349	<LD	n.d	0,025	0,501	<LD	1,500	n.a	0,126	0,025	0,144
30/11/2014	2,80	<LD	<LD	n.d	n.a	0,046	<LD	<LD	n.a	<LD	<LD	<LD
12/12/2014	11,91	1,524	<LD	n.a	0,007	0,358	<LD	1,211	n.a	0,119	0,021	0,118
18/12/2014	8,35	2,710	<LD	n.a	0,014	0,296	<LD	1,136	0,001	0,119	0,015	0,098

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

Tabela 38. Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras de Recreio MP_{2,5} (Continuação)

Data	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
09/06/2014	<LD	<LD	<LD	<LD	0,584	2,361	<LD
15/06/2014	<LD	<LD	<LD	0,005	0,807	3,654	<LD
03/07/2014	<LD	<LD	<LD	0,057	2,819	4,019	<LD
15/07/2014	<LD	<LD	<LD	0,008	0,496	0,806	0,021
14/08/2014	<LD	<LD	n.a	<LD	0,397	0,364	<LD
20/08/2014	<LD	<LD	n.a	0,011	0,500	1,669	<LD
01/09/2014	<LD	<LD	n.a	0,003	0,470	1,547	<LD
07/09/2014	<LD	<LD	n.a	0,003	0,411	0,918	<LD
19/10/2014	<LD	<LD	n.a	0,010	1,051	4,961	<LD
25/10/2014	<LD	<LD	<LD	0,018	0,578	1,589	<LD
24/11/2014	<LD	<LD	<LD	0,006	1,240	3,038	<LD
30/11/2014	<LD	<LD	n.a	n.a	0,145	0,852	<LD
12/12/2014	<LD	<LD	n.a	0,008	0,689	2,322	<LD
18/12/2014	<LD	<LD	<LD	0,009	0,625	1,988	<LD

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

Tabela 39. Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras da Gávea PUC-Rio MP_{2,5}

Data	MP _{2,5}	TOC	CH ₃ COO ⁻	CHOO ⁻	CH ₂ (COO) ₂ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
14/08/2014	7,41	<LD	<LD	<LD	n.a	0,050	<LD	<LD	0,014	0,027	0,024	<LD
18/08/2014	10,00	1,225	<LD	<LD	0,028	0,474	<LD	<LD	0,964	0,291	0,049	0,202
21/08/2014	15,28	1,678	<LD	<LD	0,021	0,369	<LD	<LD	0,238	0,243	0,029	0,294
28/08/2014	9,29	<LD	<LD	<LD	<LD	0,150	<LD	<LD	0,025	0,073	0,030	<LD
01/09/2014	8,63	1,137	<LD	<LD	<LD	0,189	<LD	<LD	0,082	0,131	<LD	<LD
04/09/2014	10,57	<LD	<LD	<LD	n.a	<LD	<LD	<LD	0,008	0,031	0,069	<LD
08/09/2014	25,88	3,649	<LD	n.a	0,016	0,838	n.a	1,123	0,250	0,405	0,040	<LD
11/09/2014	27,45	5,805	<LD	<LD	<LD	0,372	n.a	<LD	0,103	0,296	<LD	0,305
15/09/2014	31,45	10,361	0,058	<LD	0,017	0,933	n.a	1,035	0,264	0,701	0,041	0,413
18/09/2014	19,76	2,219	<LD	<LD	<LD	0,456	n.a	<LD	0,180	0,138	0,071	<LD
22/09/2014	11,65	<LD	<LD	<LD	<LD	0,065	n.a	<LD	0,007	<LD	0,035	<LD
25/09/2014	11,62	5,560	<LD	<LD	<LD	0,724	n.a	<LD	0,553	0,387	<LD	<LD
29/09/2014	23,76	4,639	0,031	n.a	0,035	1,079	n.a	1,321	1,216	0,420	0,045	<LD
03/10/2014	8,55	0,628	0,046	<LD	0,088	0,928	n.a	3,953	0,075	0,434	0,389	1,177
07/10/2014	13,43	1,183	<LD	<LD	<LD	0,119	n.a	<LD	0,012	<LD	0,017	<LD
10/10/2014	25,14	3,781	<LD	<LD	<LD	0,083	n.a	<LD	0,007	0,036	<LD	<LD

17/10/2014	24,72	4,683	<LD	<LD	0,044	0,560	<LD	<LD	2,125	0,545	0,086	<LD
21/10/2014	6,42	1,347	<LD	n.a	<LD	0,423	<LD	0,942	0,030	0,189	0,035	<LD
25/10/2014	8,04	1,025	<LD	<LD	n.a	0,095	<LD	<LD	0,020	0,074	<LD	<LD
28/10/2014	7,91	0,690	<LD	<LD	n.a	0,053	<LD	<LD	0,010	<LD	0,027	<LD
03/11/2014	12,77	2,070	<LD	<LD	<LD	0,288	<LD	0,924	0,031	0,189	0,049	<LD
06/11/2014	11,92	1,052	<LD	n.a	n.a	0,229	<LD	<LD	0,448	0,090	<LD	<LD
10/11/2014	2,76	<LD	<LD	<LD	n.a	0,103	<LD	2,333	<LD	0,099	0,207	0,417
13/11/2014	3,73	1,123	<LD	<LD	<LD	0,419	<LD	<LD	0,751	0,088	0,042	0,232
17/11/2014	9,42	<LD	<LD	<LD	n.a	0,059	<LD	<LD	0,015	<LD	0,014	<LD
24/11/2014	9,50	0,919	<LD	n.a	<LD	0,486	<LD	1,193	0,083	0,164	0,043	<LD
27/11/2014	12,56	<LD	<LD	<LD	<LD	0,118	<LD	<LD	0,076	<LD	0,045	<LD

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

Tabela 40. Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras da Gávea PUC-Rio MP_{2,5} (Continuação)

Data	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
14/08/2014	<LD	<LD	<LD	<LD	0,637	0,675	<LD
18/08/2014	<LD	<LD	0,004	<LD	1,064	5,563	<LD
21/08/2014	<LD	<LD	0,006	<LD	1,144	3,403	<LD
28/08/2014	<LD	<LD	n.a	<LD	0,461	1,376	<LD
01/09/2014	<LD	<LD	<LD	<LD	0,802	1,323	<LD
04/09/2014	<LD	1,338	n.a	0,006	0,252	0,811	<LD
08/09/2014	<LD	<LD	n.a	<LD	1,774	2,771	<LD
11/09/2014	<LD	0,195	n.a	<LD	1,325	1,904	<LD
15/09/2014	<LD	<LD	0,006	0,010	1,466	2,692	0,027
18/09/2014	0,0028	0,177	n.a	0,007	0,824	3,027	<LD
22/09/2014	<LD	0,916	n.a	<LD	0,354	0,555	<LD
25/09/2014	<LD	<LD	<LD	0,008	1,440	3,607	<LD
29/09/2014	<LD	<LD	n.a	0,008	1,323	6,159	<LD
03/10/2014	<LD	3,067	n.a	0,013	4,913	4,899	<LD
07/10/2014	<LD	<LD	n.a	<LD	0,514	0,711	<LD

10/10/2014	<LD	1,089	n.a	<LD	0,296	0,754	<LD
17/10/2014	<LD	n.a	<LD	0,011	0,587	8,223	<LD
21/10/2014	<LD	<LD	n.a	<LD	0,313	2,808	<LD
25/10/2014	<LD	0,261	n.a	<LD	0,726	1,371	<LD
28/10/2014	<LD	<LD	n.a	<LD	0,381	1,096	<LD
03/11/2014	<LD	<LD	n.a	<LD	1,032	2,253	<LD
06/11/2014	<LD	<LD	<LD	<LD	0,573	2,822	<LD
10/11/2014	<LD	3,009	<LD	<LD	1,368	1,490	<LD
13/11/2014	<LD	<LD	<LD	0,006	0,273	3,591	<LD
17/11/2014	<LD	<LD	<LD	0,007	0,461	0,998	<LD
24/11/2014	<LD	<LD	n.a	<LD	0,303	3,973	<LD
27/11/2014	<LD	<LD	n.a	0,006	0,482	1,891	<LD

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

Tabela 41. Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras da Gávea PUC-Rio MP₁₀

Data	MP ₁₀	TOC	CH ₃ COO ⁻	CHOO ⁻	CH ₂ (COO) ₂ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
14/08/2014	16,55	<LD	<LD	<LD	<LD	0,073	<LD	1,609	0,019	0,124	0,175	0,732
18/08/2014	26,34	1,105	<LD	<LD	0,087	0,571	<LD	2,949	0,280	0,393	0,329	1,142
21/08/2014	39,04	2,505	0,035	<LD	0,059	0,352	<LD	1,901	0,048	0,362	0,199	2,108
28/08/2014	28,24	0,752	<LD	<LD	0,025	0,197	<LD	2,309	0,021	0,181	0,230	0,874
01/09/2014	19,81	1,849	<LD	<LD	0,039	0,282	n.a	1,763	0,034	0,239	0,155	0,854
04/09/2014	19,23	0,438	0,056	<LD	n.a	0,037	<LD	5,268	0,007	0,181	0,556	0,378
08/09/2014	44,16	4,624	0,033	<LD	0,059	0,818	n.a	2,734	0,101	0,442	0,252	1,140
11/09/2014	37,92	4,034	0,062	<LD	0,022	0,378	n.a	3,268	0,057	0,420	0,329	1,332
15/09/2014	71,22	15,478	0,064	<LD	0,048	0,797	n.a	2,997	0,047	0,710	0,299	2,065
18/09/2014	28,51	2,174	<LD	<LD	0,042	0,576	n.a	4,292	0,074	0,293	0,391	1,075
22/09/2014	21,91	0,926	0,033	<LD	<LD	0,099	n.a	4,108	0,007	0,125	0,359	0,722
25/09/2014	57,24	6,664	0,048	n.a	0,092	1,002	n.a	4,578	0,166	0,541	0,444	1,279
29/09/2014	35,61	5,493	0,049	n.a	0,104	1,411	n.a	3,723	0,528	0,552	0,349	1,017
03/10/2014	19,64	1,407	<LD	<LD	<LD	0,124	n.a	5,195	0,008	0,206	0,417	0,412
07/10/2014	25,31	1,456	<LD	<LD	<LD	0,165	n.a	2,845	0,011	0,136	0,233	0,743

09/10/2014	58,76	4,486	<LD	<LD	0,021	0,819	n.a	<LD	0,374	0,305	0,094	0,376
17/10/2014	52,00	4,013	0,069	<LD	0,238	0,668	<LD	3,820	0,397	0,643	0,434	0,968
21/10/2014	25,08	1,294	<LD	n.a	0,070	0,553	<LD	3,037	0,003	0,283	0,271	0,219
25/10/2014	16,78	1,456	<LD	<LD	<LD	0,132	<LD	3,206	0,007	0,218	0,366	0,777
28/10/2014	16,92	1,050	<LD	<LD	n.a	0,085	<LD	2,790	0,004	0,130	0,252	0,886
03/11/2014	39,92	4,203	<LD	<LD	0,042	0,240	<LD	4,381	0,014	0,375	0,402	1,350
06/11/2014	12,60	1,303	<LD	<LD	0,029	0,281	<LD	1,882	0,087	0,148	0,233	0,514
10/11/2014	6,78	<LD	<LD	<LD	n.a	0,065	<LD	<LD	0,002	<LD	0,014	<LD
13/11/2014	17,13	1,621	<LD	<LD	0,070	0,460	<LD	1,953	0,032	0,148	0,213	0,553
17/11/2014	13,58	1,005	<LD	<LD	n.a	0,099	<LD	2,110	0,010	0,120	0,181	0,581
24/11/2014	27,02	1,292	<LD	n.a	0,094	0,585	<LD	4,822	0,009	0,320	0,465	1,026
27/11/2014	16,34	<LD	<LD	<LD	<LD	0,159	<LD	2,341	0,011	0,089	0,241	0,444

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

Tabela 42. Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos de amostras da Gávea PUC-Rio MP₁₀ (Continuação)

Data	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
14/08/2014	<LD	2,368	<LD	<LD	1,187	1,401	<LD
18/08/2014	<LD	0,939	<LD	0,008	4,500	5,801	<LD
21/08/2014	<LD	1,239	0,003	0,007	3,529	4,982	<LD
28/08/2014	<LD	3,442	<LD	0,007	1,385	2,492	<LD
01/09/2014	<LD	1,521	<LD	0,007	1,857	2,019	<LD
04/09/2014	<LD	9,331	<LD	0,018	0,411	2,076	<LD
08/09/2014	<LD	0,822	<LD	0,010	5,780	3,367	<LD
11/09/2014	0,006	3,918	<LD	0,015	3,343	3,150	<LD
15/09/2014	<LD	2,702	<LD	0,017	3,347	3,758	0,036
18/09/2014	<LD	5,113	<LD	0,015	3,427	4,363	<LD
22/09/2014	<LD	6,267	<LD	0,011	0,812	1,658	<LD
25/09/2014	0,002	2,054	<LD	0,018	8,624	5,048	<LD
29/09/2014	<LD	<LD	<LD	0,012	5,668	7,306	<LD
03/10/2014	0,002	8,573	<LD	0,013	0,652	2,014	<LD
07/10/2014	<LD	3,855	<LD	0,008	1,253	1,554	<LD

09/10/2014	<LD	0,106	<LD	0,008	1,460	3,733	<LD
17/10/2014	<LD	0,444	<LD	0,020	5,060	9,458	<LD
21/10/2014	<LD	2,179	<LD	0,008	2,076	3,307	<LD
25/10/2014	<LD	4,426	<LD	0,011	2,577	2,717	<LD
28/10/2014	<LD	3,881	<LD	<LD	1,401	2,197	<LD
03/11/2014	<LD	5,000	<LD	0,018	3,609	3,912	<LD
06/11/2014	<LD	1,141	<LD	0,010	2,579	3,662	<LD
10/11/2014	<LD	<LD	<LD	<LD	0,305	0,946	<LD
13/11/2014	<LD	0,226	<LD	0,009	2,219	3,888	<LD
17/11/2014	<LD	2,507	<LD	<LD	1,613	1,624	<LD
24/11/2014	<LD	4,314	<LD	0,015	3,997	5,278	<LD
27/11/2014	<LD	2,437	<LD	<LD	1,319	2,521	<LD

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

8.2

Resultados Extratos Ácidos por Região

Tabela 43. Concentrações (ng m⁻³) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos ácidos de amostras de Botafogo MP₁₀

Data	MP ₁₀	Al	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Ti	Ca
15/06/2014	40,10	<LD	2,37	<LD	3,96	198,93	<LD	5,92	<LD	0,80	2,26	22,46	<LD
21/06/2014	21,62	<LD	2,69	<LD	5,30	268,94	<LD	14,26	<LD	1,01	4,91	48,31	<LD
03/07/2014	32,49	<LD	3,31	<LD	7,35	293,11	<LD	8,73	<LD	1,04	4,21	45,90	<LD
15/07/2014	18,06	<LD	1,13	<LD	3,96	<LD	<LD	7,84	<LD	0,75	2,92	31,52	<LD
14/08/2014	18,24	<LD	9,20	<LD	12,69	593,50	3,11	43,41	<LD	0,46	3,56	44,36	<LD
20/08/2014	22,40	<LD	2,41	<LD	<LD	394,23	<LD	16,80	<LD	0,14	1,39	28,41	<LD
01/09/2014	26,45	<LD	5,29	<LD	14,23	1053	1,65	37,08	<LD	0,42	3,60	63,23	<LD
07/09/2014	35,81	<LD	4,87	<LD	<LD	482,00	1,59	35,22	<LD	0,22	2,71	53,54	<LD
19/10/2014	62,62	<LD	8,35	0,44	18,34	5478	2,64	21,18	<LD	0,29	2,87	103,78	<LD
25/10/2014	30,37	<LD	1,48	<LD	0,84	<LD	<LD	<LD	<LD	0,05	<LD	<LD	<LD
24/11/2014	31,64	<LD	22,07	19,86	33,26	12047	7,18	951,99	15201	0,52	6,43	91,75	34,23
30/11/2014	21,92	<LD	2,77	<LD	2,59	235,88	<LD	17,24	<LD	0,07	<LD	<LD	<LD
12/12/2014	43,72	<LD	5,76	<LD	14,66	3229	<LD	19,22	<LD	0,21	2,67	73,37	<LD
18/12/2014	38,22	<LD	5,39	<LD	10,64	6182	<LD	16,93	<LD	0,22	1,82	42,02	<LD

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

Tabela 44. Concentrações (ng m⁻³) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos ácidos de amostras de Copacabana MP_{2,5}

Data	MP _{2,5}	Al	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Ti	Ca
09/06/2014	11,07	<LD	2,63	<LD	1,65	<LD	1,47	119,04	<LD	0,26	1,86	<LD	<LD
15/06/2014	15,93	<LD	3,69	<LD	0,75	<LD	<LD	112,44	<LD	0,20	2,64	<LD	<LD
03/07/2014	17,15	<LD	2,97	<LD	1,45	<LD	<LD	19,25	<LD	0,12	2,03	<LD	<LD
15/07/2014	6,10	<LD	0,66	<LD	2,21	468,05	0,74	11,83	<LD	0,04	0,80	<LD	<LD
14/08/2014	8,27	<LD	1,46	<LD	<LD	<LD	<LD	13,45	<LD	0,04	0,36	<LD	<LD
20/08/2014	6,82	<LD	1,18	<LD	<LD	<LD	<LD	13,28	<LD	0,06	0,47	<LD	<LD
01/09/2014	8,57	<LD	1,49	<LD	<LD	<LD	<LD	22,58	<LD	0,14	1,14	<LD	<LD
07/09/2014	11,78	<LD	4,61	<LD	<LD	<LD	1,56	46,12	<LD	0,13	1,34	<LD	<LD
19/10/2014	21,56	<LD	5,73	<LD	<LD	<LD	<LD	2562,9	<LD	0,16	1,87	<LD	<LD
25/10/2014	9,24	<LD	3,38	<LD	<LD	<LD	<LD	3675,4	<LD	0,07	1,02	<LD	<LD
24/11/2014	10,80	<LD	5,77	<LD	<LD	<LD	<LD	15,25	<LD	0,05	<LD	<LD	<LD
30/11/2014	24,72	<LD	3,27	<LD	0,29	<LD	<LD	540,97	<LD	0,05	<LD	<LD	<LD
12/12/2014	11,86	<LD	3,73	<LD	<LD	<LD	<LD	27,93	<LD	0,07	1,08	<LD	<LD
18/12/2014	10,92	<LD	6,27	<LD	<LD	<LD	<LD	675,19	<LD	0,13	1,42	<LD	<LD

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

Tabela 45. Concentrações (ng m⁻³) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos ácidos de amostras de Recreio MP_{2,5}

Data	MP _{2,5}	Al	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Ti	Ca
09/06/2014	12,04	<LD	0,64	<LD	0,30	<LD	<LD	2,22	<LD	0,23	2,50	<LD	<LD
15/06/2014	13,66	<LD	1,31	<LD	0,06	<LD	<LD	16,55	<LD	0,13	3,31	<LD	<LD
03/07/2014	28,76	<LD	1,07	<LD	0,24	<LD	<LD	6,94	<LD	0,26	4,44	<LD	<LD
15/07/2014	5,78	<LD	1,25	<LD	0,14	<LD	<LD	8,91	<LD	0,19	1,39	<LD	<LD
14/08/2014	6,82	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	8,77	<LD	0,14	0,98	<LD	<LD
20/08/2014	12,02	<LD	1,76	<LD	<LD	<LD	<LD	25,25	<LD	0,23	3,50	<LD	<LD
01/09/2014	10,83	<LD	1,16	<LD	<LD	<LD	<LD	10,52	<LD	0,26	1,80	<LD	<LD
07/09/2014	6,52	<LD	0,75	<LD	<LD	<LD	<LD	5,10	<LD	0,10	1,45	<LD	<LD
19/10/2014	19,04	<LD	5,64	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,36	3,32	<LD	<LD
25/10/2014	7,13	<LD	3,67	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,35	3,46	<LD	<LD
24/11/2014	8,00	<LD	0,76	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,06	<LD	<LD	<LD
30/11/2014	2,80	<LD	3,34	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,13	<LD	<LD	<LD
12/12/2014	11,91	<LD	1,60	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,06	<LD	<LD	<LD
18/12/2014	8,35	<LD	3,54	<LD	<LD	<LD	<LD	14,26	3871,6	0,31	4,46	<LD	<LD

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

Tabela 46. Concentrações (ng m⁻³) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos ácidos de amostras da PUC-Rio
MP_{2,5}

Data	MP _{2,5}	Al	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Ti	Ca
14/08/2014	7,41	<LD	2,05	<LD	<LD	81,22	0,55	35,81	<LD	0,06	1,14	12,39	<LD
18/08/2014	10,00	<LD	2,18	<LD	<LD	54,85	0,56	14,26	<LD	0,09	2,64	8,44	<LD
21/08/2014	15,28	<LD	3,27	<LD	4,05	220,65	1,01	34,55	<LD	0,23	4,34	35,05	164,20
28/08/2014	9,29	<LD	0,66	<LD	<LD	78,24	<LD	32,27	<LD	0,05	0,87	17,90	<LD
01/09/2014	8,63	<LD	1,26	<LD	<LD	106,49	0,48	31,21	<LD	0,09	2,14	18,24	<LD
04/09/2014	10,57	132,89	0,76	<LD	1,70	36,15	<LD	27,95	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD
08/09/2014	25,88	<LD	7,35	<LD	6,96	269,95	2,45	44,65	<LD	0,40	5,80	43,07	87,10
11/09/2014	27,45	113,09	0,82	<LD	2,94	57,77	<LD	8,79	<LD	0,05	1,48	<LD	<LD
15/09/2014	31,45	<LD	2,61	<LD	11,07	392,17	1,13	42,32	<LD	0,49	6,55	58,35	204,49
18/09/2014	19,76	66,13	1,92	<LD	2,97	46,01	<LD	17,50	<LD	0,06	1,49	<LD	<LD
22/09/2014	11,65	<LD	1,16	<LD	<LD	72,97	<LD	27,88	<LD	0,04	0,93	16,36	<LD
25/09/2014	11,62	<LD	2,97	<LD	3,34	61,40	<LD	23,19	<LD	0,15	2,40	<LD	<LD
29/09/2014	23,76	<LD	3,65	<LD	<LD	78,57	1,25	30,66	<LD	0,17	3,55	9,18	<LD
03/10/2014	8,55	<LD	0,32	<LD	3,03	32,26	<LD	16,97	<LD	0,01	0,76	<LD	<LD

07/10/2014	13,43	<LD	0,87	<LD	<LD	86,40	<LD	30,76	<LD	0,07	1,00	17,74	83,99
10/10/2014	25,14	<LD	0,24	<LD	1,87	<LD	<LD	1,69	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD
17/10/2014	24,72	253,75	0,63	<LD	0,56	3,93	<LD	3,82	<LD	0,03	0,57	<LD	<LD
21/10/2014	6,42	<LD	1,92	<LD	<LD	<LD	0,55	12,78	<LD	0,05	0,88	<LD	<LD
25/10/2014	8,04	1423,4	0,74	<LD	1,25	<LD	<LD	12,27	<LD	0,06	0,66	<LD	<LD
28/10/2014	7,91	<LD	1,44	<LD	<LD	58,12	<LD	31,07	<LD	0,05	1,00	16,09	78,15
03/11/2014	12,77	<LD	2,14	<LD	<LD	44,96	0,71	19,39	<LD	0,08	1,29	<LD	<LD
06/11/2014	11,92	<LD	1,85	<LD	0,81	<LD	<LD	17,38	22,32	0,06	0,95	<LD	<LD
10/11/2014	2,76	<LD	2,41	<LD	<LD	208,04	0,79	66,93	<LD	0,04	0,49	31,97	1314,8
13/11/2014	3,73	280,69	4,86	<LD	<LD	37,29	1,41	10,22	23,87	0,09	1,47	<LD	<LD
17/11/2014	9,42	<LD	1,51	<LD	<LD	33,81	0,57	24,57	<LD	0,02	0,26	<LD	<LD
24/11/2014	9,50	<LD	3,93	<LD	<LD	<LD	1,30	91,69	<LD	0,04	0,78	<LD	<LD
27/11/2014	12,56	282,01	1,50	<LD	<LD	<LD	<LD	46,44	2,18	0,01	0,39	<LD	<LD

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

Tabela 47. Concentrações (ng m⁻³) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos ácidos de amostras da PUC-RioMP₁₀

Data	MP ₁₀	Al	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Ti	Ca
14/08/2014	16,55	<LD	1,06	<LD	3,99	263,2	0,60	44,7	<LD	0,11	1,53	52,62	192,24
18/08/2014	26,34	<LD	3,40	<LD	5,68	358,9	0,94	31,3	<LD	0,17	3,96	73,75	337,99
21/08/2014	39,04	<LD	4,11	8,00	12,47	860,9	1,49	55,4	<LD	0,33	9,81	170,06	1628,3
28/08/2014	28,24	<LD	1,19	<LD	7,47	408,2	0,60	63,9	<LD	0,14	1,86	90,03	705,03
01/09/2014	19,81	<LD	1,69	<LD	6,76	415,8	0,65	54,4	<LD	0,17	3,08	72,42	429,92
04/09/2014	19,23	257,2	0,84	<LD	2,87	123,6	<LD	36,1	<LD	0,05	0,31	<LD	<LD
08/09/2014	44,16	<LD	9,37	10,79	18,97	1132,5	3,17	74,9	<LD	0,52	10,07	183,32	861,78
11/09/2014	37,92	989,4	1,78	<LD	8,47	369,5	<LD	26,0	<LD	0,12	6,31	77,94	<LD
15/09/2014	71,22	3206,9	4,01	12,45	23,75	1326,9	1,85	70,4	<LD	0,53	8,21	228,59	2655,8
18/09/2014	28,51	1792,5	2,66	1,27	7,31	357,1	<LD	36,7	<LD	0,11	2,72	41,46	<LD
22/09/2014	21,91	<LD	0,30	<LD	<LD	72,3	<LD	9,5	<LD	0,02	0,45	15,40	<LD
25/09/2014	57,24	2547,9	3,13	<LD	6,56	298,3	<LD	31,0	<LD	0,18	2,43	36,71	<LD
29/09/2014	35,61	<LD	9,62	8,04	16,66	1126,6	3,47	100,7	<LD	0,54	9,44	112,97	865,85
03/10/2014	19,64	<LD	0,27	<LD	3,00	52,9	<LD	18,8	<LD	0,02	1,30	<LD	1657,8

07/10/2014	25,31	<LD	0,84	<LD	4,90	288,1	<LD	33,2	<LD	0,09	0,91	54,92	1224,4
09/10/2014	58,76	1674,1	3,46	2,13	15,74	669,4	3,83	40,1	<LD	0,18	3,59	89,94	<LD
17/10/2014	52,00	1529,3	4,39	3,06	8,51	517,8	1,35	41,8	<LD	0,24	4,05	89,52	3440,4
21/10/2014	25,08	<LD	1,36	<LD	<LD	63,7	<LD	17,0	<LD	0,04	0,50	<LD	<LD
25/10/2014	16,78	714,3	0,50	<LD	1,85	83,3	<LD	11,5	<LD	0,05	0,53	<LD	<LD
28/10/2014	16,92	<LD	1,03	<LD	<LD	203,2	<LD	29,6	<LD	0,05	1,53	51,22	106,9
03/11/2014	39,92	<LD	4,19	<LD	9,62	520,5	1,40	55,1	596	0,18	3,75	146,44	7105,3
06/11/2014	12,60	1948,3	2,21	<LD	2,42	130,8	0,74	35,8	<LD	0,08	1,38	<LD	3188,3
10/11/2014	6,78	<LD	1,46	<LD	<LD	<LD	0,58	30,7	<LD	<LD	<LD	<LD	226,73
13/11/2014	17,13	<LD	4,70	<LD	<LD	158,2	1,01	18,4	12	0,11	1,62	21,24	17454
17/11/2014	13,58	<LD	3,31	<LD	4,63	314,2	1,48	91,1	<LD	0,10	0,86	55,12	1916,7
24/11/2014	27,02	<LD	2,22	<LD	<LD	95	0,67	51,3	<LD	0,03	0,50	12,17	393,06
27/11/2014	16,34	609,9	1,70	<LD	<LD	72,2	<LD	51,6	7	0,05	0,67	14,84	<LD

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