



Luciana Maria Baptista Ventura

**Avaliação quimiométrica do comportamento do
material particulado fino na atmosfera no
estado do Rio de Janeiro**

Tese de Doutorado

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

Orientadora: Profa. Adriana Gioda

Co-orientador: Prof. Aderval Severino Luna

Rio de Janeiro

Julho de 2015



Luciana Maria Baptista Ventura

**Avaliação quimiométrica do comportamento do
material particulado fino na atmosfera no
estado do Rio de Janeiro**

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

Profa. Adriana Gioda

Orientadora

Departamento de Química – PUC- Rio

Prof. Aderval Severino Luna

Co-orientador

UERJ

Profa. Simone Lorena Quitério

IFRJ

Prof. José Marcus de Oliveira Godoy

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Sergio Machado Corrêa

UERJ

Profa. Daniela da Silveira Soluri

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 06 de julho de 2015

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

Luciana Maria Baptista Ventura

Graduou-se em Engenharia Química na Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) em 2007. Obteve o grau de Mestre em Engenharia Química também na UERJ em 2008. Fez intercâmbio no mestrado na *Universidad Politecnica de Valencia*, na Espanha. Foi concursada pelo Instituto Estadual do Ambiente (INEA) em 2009, sendo hoje chefe de controle da poluição veicular. Professora colaboradora da Universidade do Grande Rio (UNIGRANRIO) na pós-graduação em Engenharia Ambiental. Participou de diversas atividades de campo, supervisões de estágio, co-orientações e congressos na área ambiental.

Ficha Catalográfica

Ventura, Luciana Maria Baptista

Avaliação quimiométrica do comportamento do material particulado fino na atmosfera no estado do Rio de Janeiro / Luciana Maria Baptista Ventura: orientadores: Adriana Gioda, Aderval Severino Luna. Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Química, 2015.

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

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

Inclui referências bibliográficas.

1. Química – Teses. 2. Rio de Janeiro. 3. Poluição atmosférica. 4. PM_{2.5} 5. Metais traços. 6. Carbono orgânico. 7. PCA. 8. Ferramentas quimiométricas. 9.Redes neurais. 10. Modelo Holt-Winters.

CDD: 540

Agradecimentos

À Deus, por ter iluminado meus caminhos.

À minha mãe, Ofelia Ventura, ao meu pai, Adão Ventura, que sempre me apoiaram e incentivaram a sempre continuar estudando.

À minha irmã, Luciene, meu noivo, Alex e ao meu padrinho Eloi, pelo sentimento de orgulho e incentivo.

À minha orientadora Adriana Gioda, pela orientação, confiança e total apoio para a execução do trabalho.

Ao Co-orientador e amigo Aderval Luna, pela colaboração, incentivo, confiança e orientação.

Ao Professor Dr. José Marcus Godoy, pelas inúmeras dúvidas tiradas e orientação no trabalho realizado.

À Beatriz Amaral e Vinícius Mateus, pela troca de experiência e conteúdo.

À Laiza Molezon, estagiária do INEA, e principalmente, parceira na elaboração dos artigos e trabalhos.

Ao Fellipe Pinto, estatístico do INEA, que me ajudou muito nas avaliações estatísticas.

À Kristine Wanderley, pela grande ajuda nas análises, agilizando os resultados, assim como na tradução/correção dos artigos.

À equipe de campo: Walmir e Fernandinho, sem os quais seria inviável a coleta das amostras.

Aos técnicos do LABSPECTRO Mauricio, Rafael, Álvaro e Leandro pelo apoio no laboratório nas análises de metais.

À Dra. Tatiana Saint'Pierre por ceder o laboratório de determinação de metais.

À CAPES, FAPERJ, CNPq pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao Depto de Química da PUC-Rio, em especial à secretária Fátima Almeida.

À GEAR/INEA pela sessão de dados e autorização para que eu cursasse o doutorado.

Resumo

Ventura, Luciana Maria Baptista; Gioda, Adriana; Luna, Aderval Severino. **Avaliação quimiométrica do comportamento do material particulado fino na atmosfera no estado do Rio de Janeiro.** Rio de Janeiro, 2015. 266p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

As partículas finas (PM_{2.5}) são um dos principais poluentes atmosféricos associados a problemas de saúde. Estas partículas penetram no sistema respiratório, carreando desde metais traços a substâncias orgânicas. Apesar disso, a legislação ambiental brasileira ainda não tem estabelecido padrões para este poluente. Entretanto, Agência Ambiental dos Estados Unidos (US.EPA) já tem adotado limites para exposições de curto (25 µg m⁻³/diário) e longo (15 µg m⁻³/anual) prazo. Esta tese teve quatro principais objetivos: (1) investigar a relação das condições meteorológicas, sazonalidade e bacias aéreas sobre as concentrações de PM_{2.5} na atmosfera; (2) avaliar modelos de previsão de qualidade do ar inovadores para estimar concentração de PM_{2.5} em locais com diferentes fontes de emissão; (3) validar método de extração e determinação pseudototal de metais traços presentes no material particulado, com espectrômetro de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) de acordo com critérios estabelecidos pelo INMETRO; (4) quantificar carbono orgânico e metais traços presentes no material particulado fino para entender melhor como a atmosfera do estado do Rio de Janeiro tem sido afetada, devido aos vários tipos de emissão e condições meteorológicas. Amostradores de grandes volumes coletaram todas as amostras de PM_{2.5}. Estes amostradores foram operados por 24 h, a cada seis dias, em locais com diferentes fontes de emissão (industrial, veicular, poeira do solo, etc.), no estado do Rio de Janeiro. As amostras foram coletadas pelo Instituto Estadual do Ambiente (INEA), no período de janeiro/11 até dezembro/13. Variáveis meteorológicas próximas (d<2 km) aos pontos de monitoramento de PM_{2.5} também foram obtidas na mesma frequência e período de amostragem. Em relação a este estudo, quatro resultados podem ser destacados. O primeiro, as concentrações médias diárias de PM_{2.5} variaram de 1-65 µg m⁻³, ultrapassando em alguns pontos os limites adotados pela US.EPA. Estes resultados mostraram que concentrações de PM_{2.5} no RJ não é influenciada, em

expressão, pela sazonalidade. Além disso, foi observado que as bacias aéreas definidas no Rio de Janeiro não têm sido confirmadas, e os locais mostraram uma semelhança de comportamento em função da sua fonte de emissão. O segundo, a aplicação do modelo Holt-Winters para previsão de $PM_{2.5}$ simulou melhor a zona industrial, com RMSE (raiz do erro quadrático médio) entre 5,8-14,9 $\mu g m^{-3}$. Em contrapartida, a rede neural artificial associada a variáveis meteorológicas estimou melhor os resultados das zonas urbanas e rurais, com RMSE entre 4,2-9,3 $\mu g m^{-3}$. O terceiro, o método de extração e determinação pseudototal de metais por ICP-OES atendeu aos critérios de validação estabelecidos pelo INMETRO. Além disso, mostrou-se ser equivalente ao método US.EPA IO-3.1. Finalmente, as concentrações de carbono orgânico solúvel em água variaram de 0,8-4,9 $\mu g m^{-3}$. Os principais metais determinados foram: Na (5,8-13,6 $\mu g m^{-3}$), Al (1,6-6,7 $\mu g m^{-3}$) e Zn (1,9-6,6 $\mu g m^{-3}$). Foi verificado também que os fenômenos meteorológicos de superfície aumentam em 30 % a explicação da variância do modelo receptor (PCA), quando adicionados aos dados das substâncias químicas analisadas do $PM_{2.5}$. Contudo, é crucial a aplicação de ferramentas quimiométricas para ajudar na caracterização e estimativa das concentrações de poluentes atmosféricos.

Palavras-chave

Poluição atmosférica; $PM_{2.5}$; condições meteorológicas; Rio de Janeiro; PCA; redes neurais; modelo Holt-Winters; metais traço; carbono orgânico e ferramentas quimiométricas.

Abstract

Ventura, Luciana Maria Baptista; Gioda, Adriana (Advisor); Luna, Aderval Severino (Co-Advisor). **Chemometric evaluation of fine particulate matter performance on Rio de Janeiro state atmosphere.** Rio de Janeiro, 2015. 266p. DSc. Thesis. Departamento de Química, Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Fine particulate matters ($PM_{2.5}$) are one of the primary air pollutants associated with health problems. These particles penetrate in the respiratory system, loading from trace metals to organic compounds. Nevertheless, the Brazilian environmental legislation has not yet established standards for this pollutant. However, the US Environmental Agency (US.EPA) has already adopted limits for short-term ($25 \mu g m^{-3}/daily$) and long-term ($15 \mu g m^{-3}/annual$) exposures. This thesis had four main objectives: (1) to investigate the relation of weather conditions, seasonality and air basins on $PM_{2.5}$ concentrations in the atmosphere; (2) to evaluate innovative air quality forecast models to estimate $PM_{2.5}$ concentration in sites with different emission sources; (3) to validate method to extract and pseudo total determinate trace metals present in the particulate matter by inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) according to criteria established by INMETRO; (4) to quantify organic carbon and trace metals present in fine particulate matter to better understand how the Rio de Janeiro State (RJ) atmosphere has been affected due to the various types of emission and weather conditions. High volumes samplers $PM_{2.5}$ collected all $PM_{2.5}$ samples. These samplers were operated for 24 h, every six days, in places with different emission sources (industrial, vehicular, soil dust, *et caetera*), in the Rio de Janeiro State. The samples were collected by the State Environmental Institute (INEA) during the period from January/2011 still December/2013. Meteorological variables nearby ($d < 2$ km) to $PM_{2.5}$ monitoring points were also obtained at the same frequency and sampling period. Regarding this study, four results can be highlighted. The first one, the $PM_{2.5}$ daily concentrations average ranged from $1-65 \mu g m^{-3}$, exceeding in some sites the limits adopted by US.EPA. These results showed that $PM_{2.5}$ concentrations in RJ is not influenced, in expression, by the seasonality. In addition, it was observed

that the defined RJ air basins have not been confirmed, and the local showed a similar performance according to their emission sources. The second one, the application of the Holt-Winters model for $PM_{2.5}$ forecast simulated best industrial zone, with RMSE (root mean square error) between 5.8 to $14.9 \mu g m^{-3}$. On the others hand, the artificial neural network associated with meteorological variables estimated best results from urban and rural areas, with RMSE between 4.2 to $9.3 \mu g m^{-3}$. The third one, the method to extract and determine pseudo total metals by ICP-OES followed the validation criteria established by INMETRO. Furthermore, it was shown to be equivalent to US.EPA IO-3.1 method. Finally, the water-soluble organic carbon concentrations ranged from 0.8 to $4.9 \mu g m^{-3}$. The principal metals determined were: Na ($5.8-13.6 \mu g m^{-3}$), Al ($1.6-6.7 \mu g m^{-3}$) and Zn ($1.9-6.6 \mu g m^{-3}$). It was also found that the surface meteorological phenomena increase at 30 % the explicated variance of the receiver model (PCA) when added to $PM_{2.5}$ chemical analysis data. Therefore, it is crucial the application of chemometric tools to help in the characterization and estimated air pollutant concentrations.

Keywords

Air pollution; $PM_{2.5}$; weather conditions; Rio de Janeiro; PCA; neural networks; Holt-Winters model; trace metals; organic carbon and chemometric tools.

Sumário

| | | |
|----------|--|-----|
| 1. | Introdução | 26 |
| 1.1. | Material particulado | 26 |
| 1.2. | Legislação | 29 |
| 1.3. | Poluição do ar no estado do Rio de Janeiro | 30 |
| 1.4. | Estrutura da tese | 31 |
| 2. | Objetivo | 34 |
| 2.1. | Objetivo geral | 34 |
| 2.2. | Objetivos específicos | 34 |
| 3. | Revisão Bibliográfica | 35 |
| 3.1. | Estudos de PM no Rio de Janeiro | 35 |
| 3.2. | Estudos de PM no Brasil | 49 |
| 3.3. | Estudos de PM ao redor do mundo | 53 |
| 3.4. | Modelos de previsão de PM na qualidade do ar | 73 |
| 4. | Metodologia | 81 |
| 4.1. | Área de estudo | 81 |
| 4.1.1. | Região metropolitana do Rio de Janeiro | 84 |
| 4.1.1.1. | Cidade do Rio de Janeiro | 87 |
| 4.1.2. | Região do Médio Paraíba | 88 |
| 4.2. | Pontos monitorados | 89 |
| 4.3. | Amostragem de PM _{2.5} | 93 |
| 4.4. | Determinação da concentração de PM _{2.5} | 95 |
| 4.5. | Comparação das concentrações de PM _{2.5} com padrões de qualidade do ar | 96 |
| 4.6. | Extração de metais presentes no PM _{2.5} | 96 |
| 4.7. | Determinação de metais por ICP-OES | 97 |
| 4.8. | Extração aquosa de carbono orgânico em PM _{2.5} | 99 |
| 4.9. | Determinação da concentração de carbono orgânico solúvel em água | 100 |
| 4.10. | Condições meteorológicas | 102 |
| 4.10.1. | Estatística descritiva | 102 |
| 4.10.2. | Rosa dos ventos | 102 |
| 4.11. | Validação do método analítico | 103 |

| | |
|--|-----|
| 4.11.1. Seletividade | 104 |
| 4.11.2. Linearidade | 105 |
| 4.11.3. Limites de Detecção e quantificação | 106 |
| 4.11.4. Recuperação | 106 |
| 4.11.5. Exatidão | 107 |
| 4.11.6. Precisão | 108 |
| 4.11.6.1. Repetitividade | 108 |
| 4.11.6.2. Precisão intermediária | 109 |
| 4.11.7. Robustez | 109 |
| 4.12. Análises quimiométricas | 111 |
| 4.12.1. Avaliação da homogeneidade dos filtros brancos | 112 |
| 4.12.2. Avaliação do efeito de matriz | 113 |
| 4.12.3. Comparação das precisões e recuperações dos métodos de extração | 114 |
| 4.12.4. Teste de distribuição normal | 115 |
| 4.12.5. Avaliação de valores anômalos | 116 |
| 4.12.6. Avaliação das influências dos parâmetros meteorológicos nas concentrações de PM _{2,5} | 117 |
| 4.12.7. Avaliação das influências das estações do ano nas concentrações de PM _{2,5} | 119 |
| 4.12.8. Avaliação das influências das bacias aéreas nas concentrações de PM _{2,5} | 124 |
| 4.12.9. Modelos receptores | 125 |
| 4.12.10. Previsão de concentrações de PM _{2,5} aplicando o modelo Holt-Winters | 126 |
| 4.12.11. Previsão de concentrações de PM _{2,5} aplicando o modelo de redes neurais | 128 |
| 4.12.12. Previsão de concentrações de PM _{2,5} aplicando redes neurais associadas aos parâmetros meteorológicos | 131 |
| 4.12.13. Comparação da precisão dos modelos de previsão | 132 |
| 5. Avaliação quimiométrica do material particulado fino com a dispersão atmosférica | 133 |
| 5.1. Resumo | 133 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 5.2. | Introdução | 134 |
| 5.3. | Metodologia | 135 |
| 5.3.1. | Seleção dos locais de amostragem | 135 |
| 5.3.2. | Amostragem e determinação do PM2.5 | 136 |
| 5.3.3. | Comparação das concentrações de PM2.5 com padrões de qualidade do ar | 136 |
| 5.3.4. | Condições meteorológicas | 136 |
| 5.3.5. | Teste de distribuição normal | 136 |
| 5.3.6. | Avaliação de valores anômalos | 137 |
| 5.3.7. | Avaliação das influências dos parâmetros meteorológicos nas concentrações de PM2.5 | 137 |
| 5.3.8. | Avaliação das influências das estações do ano nas concentrações de PM2.5 | 137 |
| 5.3.9. | Avaliação das influências das bacias aéreas nas concentrações de PM2.5 | 137 |
| 5.4. | Resultados e discussão | 137 |
| 5.4.1. | Concentração de PM2.5 | 137 |
| 5.4.2. | Condições meteorológicas | 139 |
| 5.4.3. | Teste de distribuição normal | 146 |
| 5.4.4. | Avaliação dos valores anômalos | 147 |
| 5.4.5. | Avaliação das influências dos parâmetros meteorológicos nas concentrações de PM2.5 | 149 |
| 5.4.6. | Avaliação da influência sazonal na concentração de PM2.5 | 153 |
| 5.4.7. | Avaliação da relação das bacias aérea nas concentrações de PM2,5 | 160 |
| 5.5. | Conclusão | 163 |
| 6. | Previsão de concentração diária de PM2.5 em áreas metropolitanas aplicando modelos de redes neurais artificiais e Holt Winters | 165 |
| 6.1. | Resumo | 165 |
| 6.2. | Introdução | 166 |
| 6.3. | Metodologia | 168 |

| | |
|--|-----|
| 6.3.1. Amostragem | 168 |
| 6.3.2. Comparação da concentração de PM2.5 com padrões de qualidade do ar | 169 |
| 6.3.3. Condições meteorológicas | 169 |
| 6.3.4. Previsão de concentrações de PM2.5 | 169 |
| 6.3.5. Comparação entre os modelos de previsão | 169 |
| 6.4. Resultados e discussão | 169 |
| 6.4.1. Comparação com os padrões para PM2.5 | 169 |
| 6.4.2. Condições meteorológicas | 171 |
| 6.4.3. Previsões de material particulado fino (PM2.5) | 178 |
| 6.4.3.1. Modelo Holt-Winters | 178 |
| 6.4.3.2. Modelo de Redes Neurais Artificiais | 180 |
| 6.4.3.3. Redes Neurais Artificiais com variáveis meteorológicas | 182 |
| 6.4.4. Precisão dos modelos de previsão | 184 |
| 6.5. Conclusão | 185 |
| 7. Validação de método de determinação de metais em material particulado atmosférico por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado | 187 |
| 7.1. Resumo | 187 |
| 7.2. Introdução | 187 |
| 7.2.1. Validação de métodos analíticos | 189 |
| 7.2.2. Legislação | 189 |
| 7.3. Metodologia | 191 |
| 7.3.1. Procedimento analítico | 191 |
| 7.3.2. Validação do método analítico | 191 |
| 7.4. Resultados e discussão | 192 |
| 7.4.1. Avaliação dos filtros brancos | 192 |
| 7.4.2. Seletividade | 193 |
| 7.4.3. Linearidade | 198 |
| 7.4.4. Limite de detecção e quantificação | 202 |
| 7.4.5. Recuperação | 203 |
| 7.4.6. Exatidão | 204 |

| | |
|--|-----|
| 7.4.7. Precisão | 205 |
| 7.4.7.1. Repetitividade | 205 |
| 7.4.7.2. Precisão Intermediária | 205 |
| 7.4.7.3. Comparação das precisões e recuperações dos métodos de extração | 206 |
| 7.4.8. Robustez | 208 |
| 7.5. Conclusão | 209 |
| 8. Modelo receptor das emissões atmosféricas do estado do Rio de Janeiro adotando dados das condições meteorológicas, WSOC e metais presentes no PM2.5 | 210 |
| 8.1. Resumo | 210 |
| 8.2. Introdução | 211 |
| 8.3. Metodologia | 213 |
| 8.3.1. Amostragem de PM2.5 | 213 |
| 8.3.2. WSOC | 213 |
| 8.3.3. Metais traços | 213 |
| 8.3.4. Dados meteorológicos | 213 |
| 8.3.5. Modelos receptores | 214 |
| 8.4. Resultados e discussão | 214 |
| 8.4.1. Concentrações de PM2.5 | 214 |
| 8.4.2. Concentrações de metais traços | 221 |
| 8.4.3. Concentrações de WSOC | 223 |
| 8.4.4. Análises meteorológicas | 225 |
| 8.4.5. Modelos receptores | 232 |
| 8.5. Conclusões | 240 |
| 9. Considerações finais e perspectivas futuras | 241 |
| 10. Referências bibliográficas | 243 |
| 11. Anexos | 264 |

Lista de Figuras

| | |
|---|-----|
| Figura 1.1: Representação esquemática dos mecanismos de formação do aerossol secundário. | 27 |
| Figura 1.2: Penetração do PM no trato respiratório | 29 |
| Figura 4.1: Posição Geográfica do Estado do Rio de Janeiro | 81 |
| Figura 4.2: Regiões do Estado do Rio de Janeiro | 83 |
| Figura 4.3: Monitoramento da qualidade do ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro | 85 |
| Figura 4.4: Delimitação das bacias aéreas da RMRJ | 86 |
| Figura 4.5: Monitoramento da qualidade do ar na Região do Médio Paraíba | 89 |
| Figura 4.6: Mapa dos pontos de monitoramento de PM _{2,5} : 1 – Santa Cruz/Conjunto Alvorada, 2 – Santa Cruz/João XXIII, 3 – Seropédica, 4 – Maracanã, 5 – Centro, 6 – Belford Roxo, 7 – Duque de Caxias/Campos Elíseos, 8 – Fonseca/Niterói, 9 – Caju, 10 – Ramos, 11 – Duque de Caxias/INSS, 12 – São João de Meriti, 13 – Copacabana, 14 – Recreio dos Bandeirantes, 15 – Jacarepaguá/Taquara, 16 – Resende, 17 – Volta Redonda, 18 – Campos dos Goytacazes. | 90 |
| Figura 4.7: Amostrador de Grandes Volumes acoplado a um separador inercial de partículas | 94 |
| Figura 4.8: Representação esquemática do modelo de ANN | 129 |
| Figura 4.9: Seleção no n° de Lags em função de autocorrelação para os 3 sites | 130 |
| Figura 5.1: Mapa do Rio de Janeiro com a localização dos pontos de amostragem (A: Ramos, B: Centro, C: Maracanã, D: Copacabana, E: Jacarepaguá, F: Recreio, G: Santa Cruz) delimitados pelas bacias aéreas I a IV. | 135 |
| Figura 5.2: Rosa dos ventos das estações: (a) Centro, (b) Copacabana, (c) Jacarepaguá, (d) Maracanã, (e) Ramos, (f) Santa Cruz. | 144 |
| Figura 5.3: Avaliação de valores anômalos usando o critério do intervalo interquartil para (a) Centro (b) Copacabana (c) | 148 |

Jacarepaguá (d) Maracanã (e) Ramos (f) Santa Cruz

Figura 5.4: Dendogramas dos parâmetros meteorológicos e concentração de PM_{2,5} do (a) Centro (b) Copacabana (c) Jacarepaguá (d) Maracanã (e) Ramos (f) Santa Cruz. 150

Figura 5.5: Gráfico de autovalores versus número de componentes principais 155

Figura 5.6: Dispersão matricial das concentrações de PM_{2.5}, por estação do ano, em função de PC1 e PC2 nas estações (a) Centro, (b) Copacabana, (c) Jacarepaguá, (d) Maracanã, (e) Ramos e (f) Santa Cruz. 158

Figura 5.7: Dispersão matricial com os centroides das concentrações de PM_{2.5}, por estação do ano, em função da PC1 e PC2 161

Figura 6.1: Mapa de identificação dos pontos de amostragem: rural (A), urbana (B) e industrial (C). 168

Figura 6.2: Rosa dos ventos da Taquara nos anos de 2011 a 2013 173

Figura 6.3: Rosa dos ventos de Seropédica nos anos de 2011 a 2013 175

Figura 6.4: Rosa dos ventos de Duque de Caxias nos anos de 2011 a 2013 177

Figura 6.5: Gráfico da concentração de PM_{2.5} observada versus a estimada pelo modelo Holter-Winters para Seropédica (A), Taquara (B) e Duque de Caxias (C). 179

Figura 6.6: Gráfico da concentração de PM_{2.5} observada versus a estimada pelo modelo de Redes Neurais Artificiais em Seropédica (A), Taquara (B) e Duque de Caxias (C). 181

Figura 6.7: Gráfico da concentração de PM_{2.5} observada versus a estimada pelo modelo de Redes Neurais Artificiais associados as variáveis meteorológicas em Seropédica (A), Taquara (B) e Duque de Caxias (C). 183

Figura 7.1: Resíduo da regressão polinomial de 2ª ordem da curva de adição de padrão 196

Figura 7.2: Resíduos obtidos adotando 3 curvas de calibração externa. 200

| | |
|--|-----|
| Figura 8.1: Rosa dos ventos de: (A) Centro, (B) Copacabana, (C) Duque de Caxias, (D) Jacarepaguá, (E) Maracanã, (F) Belford Roxo, (G) Ramos, (H) Santa Cruz, (I) Niterói, (J) Resende e (L) Volta Redonda. | 229 |
| Figura 8.2: Autovalores x número de componenets principais | 233 |
| Figura 8.3 :Carga fatorial dos analitos que compõem a PC1 | 234 |
| Figura 8.4: Carga fatorial dos analitos que compõem a PC2 | 235 |
| Figura 8.5: Carga fatorial dos analitos que compõem a PC3 | 236 |
| Figura 8.6: Carga fatorial dos analitos que compõem a PC4 | 236 |
| Figura 8.7: Carga fatorial dos analitos que compõem a PC5 | 237 |
| Figura 8.8: Carga fatorial dos analitos que compõem a PC6 | 237 |
| Figura 8.9: Dendograma de dados atmosféricos | 238 |
| Figura 8.10: Correlação entre o quantificado x modelado | 239 |
| Figura 8.11: Contribuição das principais componentes de mas de cada local | 239 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|-----|
| Tabela 1.1: Padrões nacionais e internacionais de qualidade do ar para material particulado e metais | 30 |
| Tabela 3.1: Concentrações de material particulado e composição química observadas nos estudos ($\mu\text{g m}^{-3}$) | 61 |
| Tabela 4.1: Condições operacionais do espectrômetro ELMER Optima DV 7300 | 97 |
| Tabela 4.2: Linhas espectrais adotadas para as determinações | 98 |
| Tabela 4.3: Condições operacionais do TOC-V CPH/CPN | 101 |
| Tabela 4.4: Parâmetros analíticos obtidos pela técnica de TOC | 101 |
| Tabela 4.5: Faixas de intensidade dos ventos | 103 |
| Tabela 4.6: Planejamento experimental fatorial para determinação da robustez pelo teste de YOUNG e STEINER | 111 |
| Tabela 4.7: Equações de estimativas de Nível, Tendência, Sazonalidade e a equação de Previsão para os Modelos Aditivo e Multiplicativo | 127 |
| Tabela 4.8: Seleção do número de neurônios na camada escondida | 131 |
| Tabela 5.1: Estatística descritiva para as concentrações de $\text{PM}_{2.5}$ em 2011 | 138 |
| Tabela 5.2: Estatísticas descritivas das variáveis meteorológicas no ano de 2011. | 139 |
| Tabela 5.3: Teste de Shapiro Wilk aplicado aos dados meteorológicos e de concentrações de $\text{PM}_{2.5}$ | 146 |
| Tabela 5.4: Teste de Grubbs and Dixon | 149 |
| Tabela 5.5: Matriz de correlação das variáveis meteorológicas e concentração dos 6 pontos de amostragem | 153 |
| Tabela 5.6: Avaliação das concentrações de $\text{PM}_{2.5}$ e meteorologia em função das estações do ano | 154 |
| Tabela 5.7: Teste de Kruskal-Wallis para avaliar as influências das estações do ano nas concentrações de $\text{PM}_{2.5}$ | 159 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 5.8: Teste Mann-Whitney para avaliar as estações do ano no Maracanã | 160 |
| Tabela 5.9: Teste Mann-Whitney para avaliação das bacias aéreas | 162 |
| Tabela 6.1: Concentrações máximas, mínimas e médias de PM _{2.5} (µg m ⁻³) e o número de ultrapassagens ao padrão diário de qualidade do ar. | 170 |
| Tabela 6.2: Estatística descritiva das variáveis meteorológicas | 172 |
| Tabela 6.3: RMSE (µg m ⁻³) dos modelos Holt-Winters e redes neurais artificiais | 184 |
| Tabela 7.1: Parâmetros de validação | 190 |
| Tabela 7.2: Teste Kruskal-Wallis dos filtros brancos | 192 |
| Tabela 7.3: Coeficientes de determinação (R ²) da curva de adição de padrão | 194 |
| Tabela 7.4: Teste t de Student para variadas diluições da matriz | 197 |
| Tabela 7.5: Limites de detecção em variadas diluições de matriz (mg L ⁻¹) | 198 |
| Tabela 7.6: Coeficientes de Pearson das curvas de baixa, média e alta concentração. | 201 |
| Tabela 7.7: Correlação entre as variáveis de estudo em termos dos valores de r. | 201 |
| Tabela 7.8: Limites de detecção e quantificação operacional (mg L ⁻¹) para ICP-OES | 202 |
| Tabela 7.9: Limites de detecção do método desenvolvido no LABSPECTRO e do Método US EPA IO-3.4 (mg L ⁻¹). | 203 |
| Tabela 7.10: Recuperação analítica com SRM 1648a | 203 |
| Tabela 7.11: Erros relativos (%) por faixa de concentração do analito | 204 |
| Tabela 7.12: Desvio padrão relativo (RSD%) em diferentes concentrações dos analitos | 205 |
| Tabela 7.13: Desvio padrão relativo (RSD%) em diferentes concentrações dos analitos | 206 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 7.14: Análise das recuperações dos métodos de extração | 207 |
| Tabela 7.15: Teste de equivalência entre as precisões dos métodos de extração | 207 |
| Tabela 7.16: Valores de efeitos obtidos de acordo com o teste de YODEN e STEINER (1975) | 208 |
| Tabela 8.1: Concentrações médias anuais de PM _{2,5} e metais no estado do Rio de Janeiro (ng m ⁻³) | 216 |
| Tabela 8.2: Estatística descritiva das variáveis meteorológicas | 225 |

Lista de Siglas

AE – Aeroclube

AFE – Fatores de Enriquecimento

AGV – Amostrador de Grande Volume

Hi-Vol – *High Volum Sampler*

ANN – Rede Neural Artificial

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AP – Pressão Atmosférica

APFA – *Absolute Principal Factor Analysis*

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

AUB – Universidade Americana de Beirute

BC – *Black Carbon*

BE – Belmonte

BEAS – Células Pulmonares Humanas

BR – Belford Roxo

BR-040 - Rodovia Washington Luiz

BR-116 – Rodovia Presidente Dutra

BRT – Corredores Expressos para Ônibus Articulados

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etil-Benzeno E Xilenos

CA – *Cluster Analysis*

CA – Duque de Caxias

CE – Comunidade Europeia

CEDAE – Companhia Estadual de Águas e Esgotos

CEPEL – Centro de Pesquisa de Energia Elétrica

CF – Conforto

CJ – Santa Cruz/ Conjunto João XXIII

CL – Santa Cruz/ Conjunto Alvorada

CMAQ – *Air Quality Modelling System*

CMB – Balanço Químico de Massa

CO – Copacabana

CO – Monóxido de Carbono

COD – Coeficiente de Divergência

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CP – Centro de Pesquisas

CSN – Companhia Siderúrgica Nacional

CTJL – Complexo Termelétrico Jorge Lacerda

ED-XRF – Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

EnviNNet – Rede Neural Artificial

ER – Erro Relativo

ES – Espírito Santo

FAAS – Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama

Fac – Função de Autocorrelação

FE – FEEMA

FEEMA – Fundação de Engenharia do Meio Ambiente Laboratório de Química

FIOCRUZ – Fundação Oswaldo Cruz

GA-MLP – *Multiple linear Perceptron* Com Variáveis Seleccionadas Por Um Algoritmo Genético de Processo de Otimização

GCV – Validação Cruzada Generalizada

GLFL – Grande Lycée Franco Libanais

H₂S – Ácido Sulfídrico

HCA – Análise de Agrupamento Hierárquico

HCA – *Hierarchical Cluster Analysis*

HCT – Hidrocarbonetos Totais

HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

IC – *Inorganic Carbon*

ICH – *International Conference on Harmonization*

ICP-MS – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado

INEA – Instituto Estadual do Ambiente

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

JP – Jacarepaguá/Taquara

LAK – Lycée Abel Kader

LD – Limite de Detecção

loo – *Leave-one-out*

LQ – Limite de Quantificação

LQA/PUC-Rio – Laboratório de Química Atmosférica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

MA – Maracanã

MDL – Método do Limite de Detecção

MG – Minas Gerais

MLP – *Multiple linear Perceptron*

MLPf – Modelo de Rede Neural com Conjunto Completo de Variáveis de Entrada

MLPnomet – Modelo de Rede Neural sem as Variáveis Meteorológicas de Entrada

MLR – *Multiple Linear Regression*

MO – Média de 24 h de PM₁₀

Models3-CMAQ – Modelo Determinístico Fotoquímico

MSE – Erro Médio Quadrático

NBR – Norma Técnica Brasileira

NE – Nordeste

NF – Niterói/Fonseca

NH₃ – Amônia

NO_x – Óxidos De Nitrogênio

O₃ – Ozônio

OMS – Organização Mundial de Saúde

ONU – Organização das Nações Unidas

PC – Componentes Principais

PCA – *Principal Component Analysis* / Análise de Componentes Principais

PCA-ANN – Análise de Componentes Principais Combinada com Rede Neural Artificial

PCA-MLR – Análise de Componentes Principais Combinados com Regressão Linear Múltipla

PFA – *Principal Factor Analysis*

PIB – Produto Interno Bruto

PM – *Particulate Matter* / Material Particulado

PM₁₀ – Material Particulado < 10 µm

PM_{2.5} – Material Particulado < 2,5 µm

PMF – Fatorização da Matriz Positiva

PMF – Modelo de Fatoração da Matriz Positiva

PTS – Partículas Totais em Suspensão

PVC – Policloreto de Polivinila

r – Coeficiente de Correlação de *Pearson*

R – Fator de Recuperação

R² – Coeficiente de Determinação

RA – Ramos

Rad – Radiação Solar

RBF – *Radial Base Function*

RC – Recreio dos Bandeirantes

RE – Retiro

RH – Umidade relativa

RJ – Rio de Janeiro

RMP – Região do Médio Paraíba

RMRJ – Região Metropolitana do Rio de Janeiro

RMSE – *Root Mean Square Error*

RS – Resende

RSD – Desvio Padrão Relativo

s – Desvio Padrão Amostral

SE – Seropédica

SFU – *Stacked Filter Units*

SJ – São João de Meriti

SMLP – *Square Multiple Linear Perceptron*

SO₂ – Dióxido de Enxofre

SOA – Aerossol Orgânico Secundário

SP – São Paulo

T – Temperatura

TC – *Total Carbon*

TOC – carbono orgânico total

US FDA – *United States Food and Drug Administration*

US.EPA – *United State Environmental Protection Agency*

VG – Volta Redonda

VOCs – Substâncias Orgânicas Voláteis

WD – Direção do Vento

WS – Velocidade do Vento

WSIS – *Water-Soluble Inorganic Species*

WSOC – *Water-Soluble Organic Carbon*,

XRF – Espectrometria de Fluorescência de Raio-X

μ – Média Aritimética

*"A diferença entre o impossível e o possível reside na
determinação da pessoa."*

Tommy Lasorda

1. Introdução

1.1. Material particulado

Para denominar partículas sólidas ou gotículas suspensas no ar, com dimensões menores que 100 μm , foram criados os termos “aerossol” e “material particulado” (do inglês, *Particulate Matter*, PM), em 1920 por Schumauss. Para estudos de qualidade do ar, o termo mais usual é material particulado (ALVES, 2005; SEINFELD e PANDIS, 2006).

Para distinguir quantitativamente e qualitativamente o material particulado, é necessário considerar algumas características, tais como fonte, origem, tamanho e composição. As fontes podem ser naturais, tais como erupções vulcânicas, poeiras e “sprays” marinhos ou antropogênicas, tais como queima de combustível fóssil e processos industriais.

De acordo com a sua origem, o material particulado pode ser classificado como primário ou secundário. O material particulado primário é aquele lançado diretamente na atmosfera pela fonte que o produziu; enquanto que o secundário é obtido por reações químicas dos poluentes primários com os componentes naturais da atmosfera ou por mecanismo de nucleação e condensação de produtos gasosos (ALVES, 2005; SEINFELD e PANDIS, 2006). A Figura 1.1 apresenta um esquema dos mecanismos de formação de aerossóis.

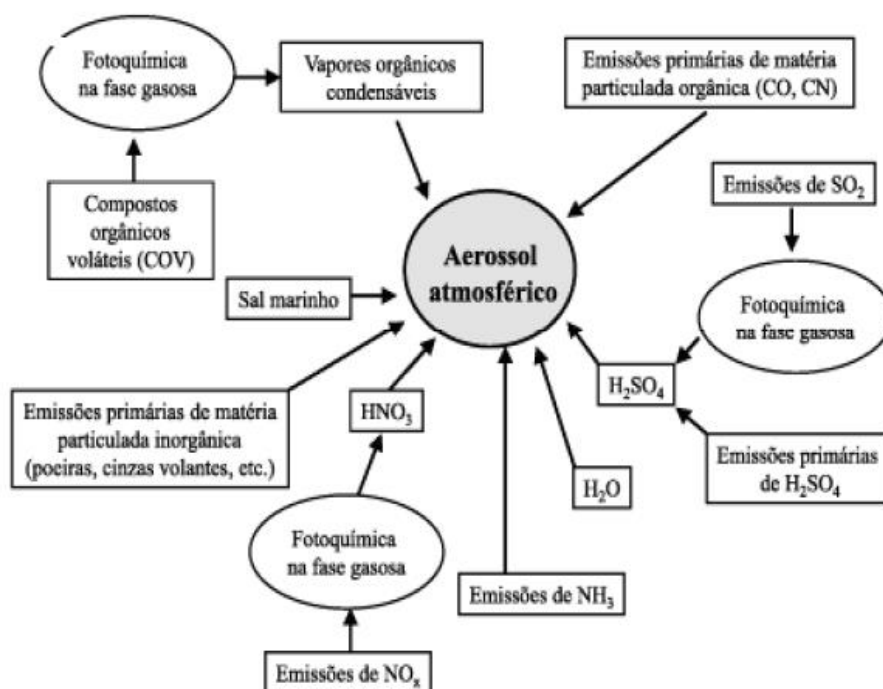


Figura 1.1: Representação esquemática dos mecanismos de formação do aerossol.
Fonte: ALVES, 2005

Outro aspecto relevante sobre o material particulado é o seu tamanho, pois ele é determinante para avaliar o tempo de residência, as propriedades ópticas (espalhamento e absorção da luz), o balanço energético da terra e os danos à saúde e ao meio ambiente (PHALEN, 1998; WILSON e SUH, 1997; JACOMINO, 2007; LYU *et al.*, 2015).

O material particulado é classificado por tamanho considerando o diâmetro aerodinâmico médio das partículas. Essa divisão é útil, uma vez que frações de diâmetro aerodinâmico diferentes possuem propriedades físicas e químicas distintas (JACOMINO 2007; SEINFELD e PANDIS, 2006).

As partículas totais em suspensão (PTS) representam o grupo que possui diâmetro aerodinâmico menor do que 100 μm . As PTS são majoritariamente geradas a partir de processos mecânicos de fragmentação de partículas maiores; por exemplo, poeira do solo, fragmentos de folhas, grãos de pólen e *spray* marinho (ALVES, 2005; SEINFELD e PANDIS, 2006). Logo, estas partículas possuem menor tempo de residência na atmosfera, o que confere deposição nas superfícies próximas às fontes emissoras (JACOMINO, 2007; WILSON e SUH, 1997).

Algumas partículas, como a fuligem, possuem uma grande área superficial, a qual permite que outras substâncias se alojem em seus poros, somando-se os efeitos ou provocando um efeito maior que a soma dos dois poluentes isoladamente (PAULINO *et al.*, 2014). Por exemplo, o dióxido de enxofre (SO₂) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) têm seus efeitos aumentados quando adsorvidos ao PM (INEA, 2013; LOPES *et al.*, 2014).

As partículas inaláveis (PM₁₀) são as que possuem o diâmetro aerodinâmico médio no intervalo de até 10 µm, podendo ser depositadas no trato respiratório superior (Figura 1.2), e por isto representam um fator de risco para o desenvolvimento ou agravamento de doenças respiratórias e cardiovasculares (WHO, 2006; SOUZA *et al.*, 1998; POPE III *et al.*, 2002). Estas partículas têm como principais fontes de emissão os processos mecânicos, como ressuspensão do solo, do sal marinho, das cinzas de combustão e das emissões biogênicas naturais (SOLCI e FREITAS, 2009).

As partículas finas ou respiráveis (PM_{2.5}) são aquelas que possuem diâmetro aerodinâmico de até 2,5 µm (MARCAZZAN *et al.*, 2001; MASIOL *et al.*, 2014), que por sua vez, penetram mais profundamente no trato respiratório, atingindo os alvéolos pulmonares (SHAKA e SALIBA, 2004; US.EPA, 1999). Estas partículas podem ser tanto primárias, ou seja, geradas por processos de combustão industrial, veículos automotivos, usinas termelétricas, metalurgia, refinarias de óleo e queimadas de florestas (ALVES, 2005; SOLCI e FREITAS, 2009), quanto secundárias, originadas de condensação de vapores quentes, seguida de coagulação e aglomeração. Também são formadas a partir de reações químicas entre gases (processos de conversão gás-partícula), como por exemplo, sulfatos formados a partir do SO₂, nitratos, metais em níveis de traços e material carbonáceo (SEINFELD, 1989; SEINFELD e PANDIS, 2006). Neste caso, os principais componentes dessas partículas são aerossóis secundários (ex.: NO₃⁻, SO₄²⁻), metais (ex.: Zn, Cu, Pb) e substâncias orgânicas com origens notadamente antropogênicas. As partículas secundárias podem ser transportadas a longas distâncias, por correntes de ar favoráveis, e possuem um tempo de permanência de dias ou semanas, interferindo na química e na física da atmosfera, não somente em escala local, mas também em escala regional e global (KARACA, 2009; SEINFELD e PANDIS, 2006).

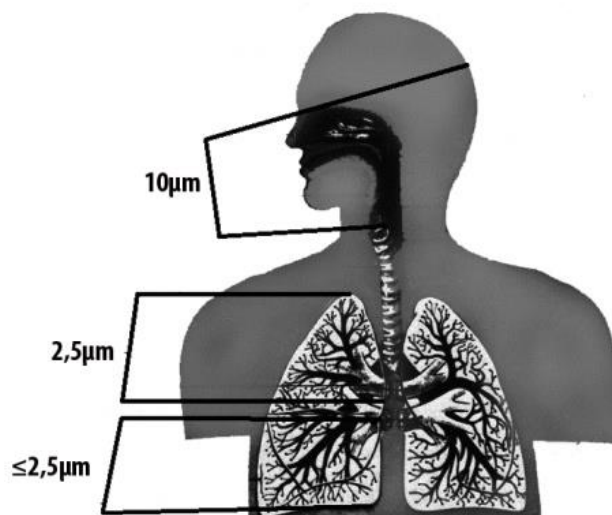


Figura 1.2: Penetração do PM no trato respiratório
Fonte: Adaptado do US.EPA, 1999.

O PM é considerado um dos principais causadores da poluição atmosférica. Os efeitos adversos deste poluente na atmosfera começam pelos aspectos estéticos, pois este interfere na visibilidade e está associado à produção de corrosão e sujeira em superfícies (edifícios, tecidos, outros materiais) (INEA, 2013; LIMA, 2006), até a penetração no sistema respiratório (SOUZA *et al.*, 1998; ZHANG *et al.*, 2011), transportando substâncias mais perigosas, tais como os metais (PAULINO *et al.*, 2014), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (LOPES *et al.*, 2014), além de agir também como um suporte para micro-organismos, como fungos, bactérias e vírus (KAMPA e CASTANHAS, 2008; VOUTSA e SAMARA, 2002), ocasionando problemas associados à saúde, causando graves danos ao sistema cardiorrespiratório e nervoso (ANDERSON *et al.* 2012, 2011; WHO, 2006; SOUZA *et al.*, 1998).

1.2. Legislação

A legislação brasileira possui padrões de qualidade do ar para PM₁₀ e PTS, estabelecidos em 1990 pela Resolução CONAMA nº 03/90 (CONAMA, 1990). Atualmente, estes padrões estão sob revisão e novos valores estão previstos para entrar em vigor a partir de 2016. Entretanto, ainda não há diretrizes de exposição humana para o PM_{2.5} no Brasil. O ideal seria que o monitoramento deste poluente já tivesse ocorrendo em várias regiões do país, para subsidiar o estabelecimento

do mesmo a nível federal. Devido a falta de dados a nível nacional, se torna mais difícil estabelecer padrões de qualidade, apesar desse poluente ser mais perigoso à saúde (MATEUS, 2013). Portanto, os níveis de $PM_{2.5}$ monitorados no Brasil, em geral, são comparados com as diretrizes internacionais estabelecidas pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US.EPA), Comunidade Europeia (CE) e Organização Mundial de Saúde (OMS).

A Tabela 1.1 apresenta os padrões nacionais e internacionais de qualidade do ar para material particulado e metais, os quais são os limites estabelecidos para evitar danos à saúde humana.

Tabela 1.1: Padrões nacionais e internacionais de qualidade do ar para material particulado e metais

| PADRÕES ($\mu g m^{-3}$) | BRASIL¹ | EUA² | OMS³ | CE^{4,5} |
|--|---------------------------|------------------------|--|-------------------------|
| PTS | 240 (24h) 80 (anual) | | | |
| PM_{10} | 150 (24h) 50 (anual) | 150(24h) | 50 (24h) 20 (anual) | 50 (24h) |
| $PM_{2.5}$ | | 35 (24h) 15 (anual) | 25 (percentil 99 de 24h) 10 (anual) | 25 (anual) |
| Pb | | 1,5 (anual) | 0,5 (anual) | 0,5 (anual) |
| Cd | | | 5,0 * (anual) | 5,0* (anual) |
| Mn | | | 0,15 (anual) | 0,15 (anual) |
| Ni | | 0,24* (24h) | 20* (anual) | 20 * (anual) |
| V | | | 20* (anual) | |

Fonte: 1 – CONAMA, 1990; 2- EPA, 2006; 3 – WHO, 2006; 4 – CE, 2008; 5- CE, 2004.

Nota: * $ng m^{-3}$

1.3.

Poluição do ar no estado do Rio de Janeiro

A expansão industrial e populacional, juntamente com o aumento da frota de veículos, têm contribuído para o agravamento da poluição atmosférica. De acordo com o Inventário de Emissões Atmosféricas da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (FEEMA, 2004), os veículos são responsáveis pela geração de 40 % do material particulado inalável (PM_{10}) presente no ar. Desse total, aproximadamente 35 % é constituído de material particulado fino ($PM_{2.5}$) (INEA, 2015).

O Instituto Estadual do Ambiente do Rio de Janeiro (INEA) tem a mais vasta rede de monitoramento da qualidade do ar do Brasil, incluindo, desde 2011, o monitoramento do material particulado fino. Entretanto, poucos estudos

científicos foram realizados no estado para este poluente, principalmente, associando-o a fatores meteorológicos e topográficos da região onde foi monitorado. Além disso, ainda há poucas pesquisas realizadas de avaliação da composição química dos metais presentes no $PM_{2.5}$, os quais facilitariam a identificação da fonte poluidora e, conseqüentemente, permitiriam uma ação otimizada de controle. Por fim, também ainda não foi verificada, até o presente momento, a proposição de modelos de previsão deste poluente para a cidade do Rio de Janeiro. Por este motivo, houve a motivação da realização deste trabalho que visa avaliar a relação das condições meteorológicas, da sazonalidade, das bacias aéreas e da composição dos metais presentes no $PM_{2.5}$ com as concentrações de $PM_{2.5}$, fazendo uso de métodos quimiométricos de classificação e de previsão.

1.4. Estrutura da tese

A ideia principal foi apresentar uma tese metodológica que é composta por capítulos, constando em forma geral: introdução, objetivos, revisão bibliográfica e metodologia (Capítulos de 1 a 4), que servem como um embasamento geral do estudo; resultados em formato de artigos científicos completos (capítulos 5 a 8) e finalizando com as considerações finais e perspectivas futuras, referências bibliográfica e anexos (capítulo 9).

O Capítulo 1 apresenta a introdução e o Capítulo 2, os objetivos do estudo.

O Capítulo 3 faz um levantamento de alguns trabalhos já desenvolvidos no Brasil e no mundo, que tratam sobre material particulado presente na atmosfera, em especial sobre estudos relativos ao $PM_{2.5}$ no Rio de Janeiro.

O Capítulo 4 apresenta toda metodologia que será adotada para elaboração dos resultados discutidos nos capítulos de 5-8.

Os Capítulos 5-8 são os artigos resultantes das pesquisas realizadas, que foram publicados e submetidos a revistas internacionais.

O Capítulo 5 aborda a influência exercida pelas características físicas da dispersão atmosfera (meteorologia e topografia) sobre as concentrações de $PM_{2.5}$ em diferentes áreas na cidade do Rio de Janeiro. Para tal, foram adotadas ferramentas quimiométricas, tais como Análise de Componentes Principais (PCA)

e Análise de aglomerados (CA), para avaliação de sazonalidades e da definição de bacia área, estabelecida pela Fundação de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA).

O Capítulo 6 apresenta a avaliação de dois modelos de previsão (Redes Neurais Artificiais e Holt-Winters) de concentrações diárias de $PM_{2.5}$, considerando os dados observados de três anos de monitoramento, incluindo os meteorológicos da cidade do Rio de Janeiro.

O Capítulo 7 traz a validação do método de extração e determinação de material particulado fino atmosférico que é adotado no Laboratório de Química Atmosférica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (LQA/PUC-Rio).

O Capítulo 8 apresenta a aplicação dos modelos receptores para proposição das fontes de emissão do material particulado coletados no estado do Rio de Janeiro, considerando a sua composição química e meteorologia local.

Por fim, o Capítulo 9 apresenta as considerações finais, perspectivas futuras, referências bibliográficas e apêndices.

Na sequência são apresentados os artigos (resultados):

Capítulo 5 - Ventura, L. M. B., Pinto, F. O., Soares, L. M., Luna, A. S., Gioda, A. Chemometric evaluation of fine particulate matter with atmospheric dispersion. Submetido ao periódico *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*.

Qualis CAPES: A1 – Geociências e A2 – Engenharias II

Capítulo 6 - Ventura, L. M. B., Pinto, F. O., Soares, L. M., Luna, A. S., Gioda, A. Forecasting $PM_{2.5}$ daily concentration in metropolitan areas applying: Holt-Winters and artificial neural network models. Submetido ao periódico *Science of the Total Environment*. Qualis CAPES: A2 – Química

Capítulo 7 - Ventura, L. M. B., Amaral, B. S., Wanderley, K. B., Godoy, J. M., Gioda, A., 2014. Validation Method to Determine Metals in Atmospheric Particulate Matter by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Vol. 25, No. 9, 1571-1582. Qualis CAPES: A2 – Química

Capítulo 8 - Ventura, L. M. B., Mateus, V. L., Almeida, A. C. S. L., Wanderley, K., Taira, F. T., Gioda, A. Exploratory study of water-soluble organic carbon relationships with metals and meteorological conditions in the atmosphere. Submetido ao periódico *Chemosphere*. Qualis CAPES: A2 – Química

2. Objetivo

2.1. Objetivo geral

Avaliar o comportamento do material particulado fino ($PM_{2.5}$) na atmosfera do Rio de Janeiro, considerando os aspectos físicos locais, tais como meteorologia, topografia e sazonalidade, assim como os aspectos químicos, tais como fontes de emissão e composição química, usando ferramentas quimiométricas de classificação e previsão.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a influência da meteorologia, topografia e sazonalidade nas concentrações de $PM_{2.5}$ em bairros com distintas fontes de emissão na cidade do Rio de Janeiro;
- Avaliar dois modelos de previsão capazes de estimar concentrações de $PM_{2.5}$, considerando os dados observados, incluindo os meteorológicos da cidade do Rio de Janeiro;
- Validar o método de extração de metais presentes no $PM_{2.5}$ e determinação por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) adotado pelo grupo do LQA/PUC-Rio;
- Aplicar modelos receptores para determinação das fontes de emissão do material particulado coletados no estado do Rio de Janeiro, considerando a sua composição química e meteorologia local.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Estudos de PM no Rio de Janeiro

No Brasil, estudos sobre qualidade do ar têm sido concentrados na região sudeste. A maioria desses estudos mediram partículas grossas (PTS e PM₁₀), pois inicialmente eram estes os parâmetros avaliados. Atualmente, as partículas finas mostraram-se mais perigosas à saúde. Nos últimos dez anos, vêm aumentando gradativamente o número de estudos sobre as partículas com diâmetro aerodinâmico menor, assim como os estudos sobre a composição química deste material particulado.

O objetivo deste capítulo é levantar o estado da arte dos estudos já realizados, em especial no estado de Rio de Janeiro, sobre material particulado atmosférico e sua composição química. As concentrações observadas em todos os artigos abordados estarão dispostas de forma consolidada na Tabela 3.1.

Um dos primeiros trabalhos relacionados à investigação das concentrações de material particulado atmosférico em suspensão e de sua composição química foi realizado por TRINDADE *et al.* em 1981. Neste estudo, foram utilizadas amostras coletadas de agosto de 1975 a abril de 1978, em duas regiões da cidade do Rio de Janeiro: Copacabana (uma região costeira) e São Cristóvão (uma área industrial). A composição química do material particulado dos dois locais foi sensível às diferentes atividades socioeconômicas. Duas importantes atividades no que diz respeito às fontes de metais ocorriam naquele período, a incineração de lixo doméstico, proibida somente a partir de abril de 1977, e o uso de gasolina contendo tetraetil chumbo, cuja proibição ocorreu na década de 90. Esta última atividade justificava os elevados níveis de Pb na atmosfera, enquanto as primeiras respondiam por níveis de Cd e Cr. Em São Cristóvão foram observadas altas concentrações de V, Ni, Fe, Mn, Cr e Zn.

GIODA *et al.* (2004) avaliou a qualidade do ar na cidade de Volta Redonda, na região do Médio Paraíba do estado do Rio de Janeiro, nos períodos de dezembro de 1995 a maio de 1996 e abril e maio de 1999. A área urbana de

Volta Redonda é dominada principalmente por indústrias metalúrgicas e indústrias de cimento. Quatro pontos de amostragem foram selecionados, sotavento (a favor do vento) das fontes de emissão: FEEMA (FE), Belmonte (BE), Retiro (RE), Conforto (CF) e Centro de Pesquisas (CP); enquanto um ponto a barlavento (contra o vento) foi escolhida como uma estação de referência: Aeroclube (AE). Foram avaliadas as concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), dióxidos de enxofre (SO_2), partículas totais em suspensão (PTS), partículas inaláveis (PM_{10}) e metais traços associados ao material particulado. O material particulado foi coletado em filtros de fibra de vidro por amostradores de grandes volumes (Hi-Vol) e, posteriormente, extraídos com ácido nítrico $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ a quente. Os metais dissolvidos na amostra foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica por chama (FAAS) usando lâmpada de catodo oco de cada metal analisado. Os resultados do monitoramento mostraram que as concentrações de PTS em Volta Redonda não excederam os padrões de 24h estabelecidos pelo CONAMA ($240 \mu\text{g m}^{-3}$) e a agência ambiental europeia ($250 \mu\text{g m}^{-3}$). Além disso, as concentrações encontradas foram menores do que em outras cidades brasileiras e estrangeiras, não sendo o principal poluente naquela cidade. De acordo com a direção do vento e locais de monitoramento de locais de amostragem a fonte mais provável de PTS em Volta Redonda era a planta CSN (tratamento de minérios e queima de carvão), seguido pela Tupy cimento (esmagamento e mistura de calcário). Da mesma forma, os níveis de PM_{10} estavam abaixo dos limites diários estipulados pelo CONAMA e US.EPA ($150 \mu\text{g m}^{-3}$). O PM_{10} correspondia mais de 50 % do PTS, indicando que as partículas eram oriundas de fontes antropogênicas. Zn e Fe apresentaram as maiores concentrações. A concentração de zinco variou de 2,5 a $7,0 \mu\text{g m}^{-3}$ no PTS e de 0,006 a $4,3 \mu\text{g m}^{-3}$ no PM_{10} , correspondendo a 3-10 % de concentração de metal no material particulado. A concentração de Fe variou de 2,1 a $5,2 \mu\text{g m}^{-3}$ no PTS e de 1,4 a $3,7 \mu\text{g m}^{-3}$ de PM_{10} , representando 2-6 % de concentração de metal no material particulado. As concentrações de Cr e V estavam abaixo do limite de detecção. As concentrações de Pb, Cd e Ni não ultrapassaram os padrões estabelecidos por agências internacionais. Nesta região, o principal problema estava relacionado com as altas concentrações de poluentes orgânicos (BTEX).

SOUZA *et al.* (2002) realizou um estudo sobre a qualidade do ar na cidade de São João de Meriti, situado na Baixada Fluminense da região metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ). A campanha de monitoramento foi realizada durante o inverno, de maio a setembro do ano 2000, onde foi instalada uma estação automática de monitoramento, medindo continuamente ácido sulfídrico (H_2S), óxidos de nitrogênio (NO_x), ozônio (O_3), dióxido de enxofre (SO_2), material particulado inalável (PM_{10}), hidrocarbonetos totais (HCT), monóxido de carbono (CO), além dos parâmetros meteorológicos, tais como temperatura, umidade relativa, pressão atmosférica, direção e velocidade dos ventos e radiação solar. O objetivo foi investigar o impacto na qualidade do ar da cidade em função da Rodovia Presidente Dutra. Foi utilizado um modelo para investigar o perfil de vento e outro para a transferência radiativa para calcular a estabilidade local da atmosfera. Segundo SOUZA *et al.* (2002), o monitoramento da qualidade do ar na cidade de São João de Meriti evidenciou que no período de estudo ocorreram violações nos níveis de concentração de partículas inaláveis. No entanto, os poluentes gasosos monitorados mantiveram seus níveis de concentração abaixo dos padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 03/90. Durante a campanha, a elevação da concentração deste material particulado ocorria no período noturno onde, o tráfego na rodovia Presidente Dutra é reduzido. Ao longo do dia, onde é comum a presença de engarrafamentos próximos à estação de monitoramento, os valores da concentração não ultrapassavam o padrão brasileiro. A provável fonte de emissão, causadora das violações da qualidade do ar estaria na direção nordeste/noroeste, devido à predominância dos ventos ali monitorados. Nesta direção, a única grande atividade industrial nas cercanias era a fábrica da Bayer.

QUITÉRIO *et al.* (2004a) estudou as concentrações de PTS e os metais traços no centro da cidade do Rio de Janeiro, mais precisamente na Cinelândia, que é uma área representada pela frota de veículos, incluindo os veículos leves e pesados movidos a diesel. As amostras foram coletadas no período de setembro de 2001 a agosto de 2002, usando Hi-Vol e os metais foram determinados por espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), seguindo o método US.EPA IO-3.4 (1999). Os resultados mostraram que a média geométrica ($133 \mu\text{g m}^{-3}$) estava 1,66 vezes maior que o padrão primário nacional e 2,2 vezes maior que o padrão secundário nacional. Este valor foi mais elevado do

que a média das concentrações anuais relatadas para Tóquio (Japão), Montreal (Canadá), Sydney (Austrália) e algumas áreas urbanas da América Latina como Caracas (Venezuela), San Salvador (El Salvador) e Córdoba (Argentina). Porém, foram semelhantes aos valores encontrados em Buenos Aires (Argentina), São Paulo (Brasil), Guayaquil (Equador) e Lima (Peru). Além disso, as concentrações de Mn, Fe, Cu, Cr, Ni, Cd e Pb foram 1,6-53 vezes menores do que as observadas nos EUA e cidades europeias. Os valores de Cr e Pb também foram menores do que os relatados para o centro da cidade em La Plata (Argentina). Níveis de Mn, Fe, Zn, Cu e Cd foram comparáveis aos valores registrados no centro da cidade em La Plata (Argentina). Já a concentração média de Ni foi 645 vezes maior do que o padrão EPA ($0,24 \text{ ng m}^{-3}$). Segundo QUITÉRIO *et al.* (2004a), as concentrações de metais presentes no ar foram relativamente baixas em comparação com os valores reportados para as cidades não muito poluídas. Este fato pôde ser explicado devido as principais atividades desenvolvidas na área serem administrativas e comerciais, sendo a principal fonte de emissão os escapamentos de veículos. Os níveis mais elevados de PTS podem ser atribuídos às emissões dos veículos a diesel, que representavam cerca de 15 % da frota total à época.

No artigo publicado por QUITÉRIO *et al.* (2004a) teve início o uso de ferramentas estatísticas para correlacionar e caracterizar os poluentes atmosféricos (concentrações de PM e metais) às suas fontes de emissão. Aplicaram-se duas técnicas de análise multivariada, análise de aglomerados (do inglês, *Cluster Analysis*, CA) e análise dos componentes principais (do inglês, *Principal Component Analysis*, PCA). Os resultados da PCA mostraram três componentes principais (PC), que explicaram 79 % da variância dos dados. A PC1 foi atribuída as emissões de origem natural, em especial, derivada de ressuspensão da poeira do solo. Pb e Cu, pertencentes a PC2, foram atribuídos às fontes antropogênicas, que não eram de emissão veicular, pois no Brasil, desde 1995, estes não eram mais usados como aditivos nos combustíveis. Este resultado foi confirmado aplicando o fator de enriquecimento.

Ainda no mesmo ano, QUITÉRIO *et al.* (2004b) publicou outro artigo avaliando as concentrações de PTS e os metais traço no distrito industrial de Santa Cruz, zona oeste da cidade do Rio de Janeiro. As amostras foram coletadas no período de março de 2001 a fevereiro de 2002. Os níveis de PTS foram determinados por gravimetria e os metais por espectrometria de emissão atômica

com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). A média geométrica do PTS no estudo foi de $87 \pm 40 \mu\text{g m}^{-3}$, que é maior do que os padrões primários brasileiros de qualidade do ar. Além disso, as concentrações de metais foram comparadas com os valores da literatura e com as normas dos órgãos internacionais reguladores de qualidade do ar, como por exemplo a US.EPA. Os níveis de Mn, Fe, Zn, Cu, Cr e Al foram mais elevados do que os valores reportados para outras áreas industriais e urbanas ao redor do mundo. Concentrações de Mn, Cr e Ni foram mais elevadas do que as normas US.EPA vigentes à época. Foram aplicadas às concentrações globais observadas no estudo dois métodos estatísticos de análise multivariada, CA e PCA, a fim de caracterizar as fontes de emissão. Os resultados da PCA apresentaram três componentes principais significativas, que explicaram 71,6 % da variância dos dados. O PC1 estaria associado à presença de indústrias metalúrgicas e de fabricação de aço. Nesta componente, os elementos presentes são característicos de indústrias siderúrgicas (Ca, Mn, Cu e Fe), metalúrgicas (Zn e Cu) e de produção de solventes e tintas (Ni e Mo) (SHREVE, 1980). Para avaliar se esta proposição poderia ser verdadeira, foi aplicada uma regressão linear múltipla (do inglês, *Multiple Linear Regression*, MLR), que encontrou coeficientes de determinação (R^2) entre 0,9391 e 0,9968, confirmando que eles poderiam ser originados de uma fonte comum (indústrias do aço e de tintas e solventes). O PC2 e o PC3 refletiram um padrão complexo de poluição originado a partir de várias fontes, mas a correlação univariada entre as componentes PC2 e PC3 foi bastante fraca. Os resultados do CA sugeriram que o Ni e Co tinham clara correlação com o PTS, além de apresentarem uma mesma tendência sazonal, com altos valores de concentração entre abril e setembro.

Depois de estudar esses dois pontos antagônicos na cidade do Rio de Janeiro QUITÉRIO *et al.* (2005) avaliou as concentrações de PTS e metais traços em sete cidades da Baixada Fluminense (Belford Roxo, Japeri, Magé, Nova Iguaçu, Queimados, São João de Meriti e Mesquita) na RMRJ, cujas fontes de poluição eram as indústrias locais, emissões veiculares e insumos naturais. As amostragens foram realizadas utilizando Hi-Vol, no período de fevereiro de 2002 a Julho de 2003. Os níveis de PTS foram determinados por gravimetria e os metais (Ca, Mg, K, Na, Mo, Mn, Fe, Zn, Cu, Co, Ni, Al, Cd e Pb) por ICP-OES. As médias geométricas de PTS encontraram-se entre $55,4 \pm 15,9$ e $241,5 \pm 40,0 \mu\text{g m}^{-3}$. Estes valores foram muito similares aos observados em

outras áreas industriais e urbanas da América Latina, como Caracas (Venezuela, $53 \mu\text{g m}^{-3}$), São Paulo (Brasil, $53 \mu\text{g m}^{-3}$), Cordoba (Argentina, $97 \mu\text{g m}^{-3}$) e menor do que as concentrações notificadas para Buenos Aires (Argentina, $185 \mu\text{g m}^{-3}$), Guayaquil (Equador, $127 \mu\text{g m}^{-3}$), Lima (Peru, $176 \mu\text{g m}^{-3}$), México (México, $201 \mu\text{g m}^{-3}$), Guatemala (Guatemala, $237 \mu\text{g m}^{-3}$) e Quito (Equador, $238 \mu\text{g m}^{-3}$). Japeri e Mesquita tiveram os maiores valores, ultrapassando os padrões primários brasileiros de qualidade do ar. Fatores de enriquecimento calculados usando K com referência mostraram que Zn, Cu, Cd e Pb ocorreram devido às emissões antrópicas. As concentrações médias de Zn, Cu e Cd, foram 1,1; 2,9; 3,0 e 88, 61, 130, vezes maiores do que os valores relatados para outras áreas industriais, respectivamente. Logo, sugeriu-se que seja mantido o monitoramento a fim de avaliar as estratégias de controle. Foram aplicadas CA e PCA para verificar semelhança na distribuição geométrica ou sazonal a cada uma das cidades da Baixada Fluminense. As PCAs sugeriram a formação de 3 a 4 componentes principais e as CAs de 2 a 4 grupos, que explicaram de 77,5 a 86,6 % da variância dos dados. Entretanto, não foi possível identificar uma distribuição geográfica ou sazonal ou uma fonte de emissão única associada a todos os PCs. As duas primeiras componentes eram formadas por elementos (PTS, Ca, Mg, Mn, Fe, Cd, Pb, Na, K, Zn e Al) oriundos provavelmente de fontes naturais e as duas últimas componentes por elementos de fontes antropogênicas (Ni, Co e Cu).

O distrito industrial de Volta Redonda (RJ) foi novamente alvo de estudo por LOYOLA *et al.* em 2006. Neste trabalho, foram utilizadas ferramentas estatísticas para interpretar as concentrações de PTS e de 12 metais (Ca, Na, K, Mg, Zn, Fe, Al, Cu, Ni, Cd, Pb e Mn) provenientes de quatro locais neste distrito, a fim de avaliar a influência das emissões veiculares e industriais na região. Segundo LOYOLA *et al.* (2006), a atribuição das fontes de emissão dos metais encontrados no material particulado desta região foi um grande desafio, devido a vasta diversidade da malha industrial. Nesta região, existiam mais de 10 indústrias, desde pequenas a grandes, respondendo pela produção metalúrgica, plástico, couro, têxtil, química, alimentícia, insumos para a impressão, e principalmente, a produção do aço, com a presença da Companhia Siderurgica Nacional (CSN) e mais seis além dela. Os metais Ca, Zn, Al, Fe e Mg apresentaram as maiores concentrações; os níveis dos três primeiros metais foram maiores do que os encontrados em outras áreas industriais. Estes três metais são

empregados na fabricação do aço, que é a principal atividade socioeconômica da região. Através de análises estatísticas foi possível notar boa correlação entre os metais presentes na matéria prima da produção de aço e/ou escórias de alto forno do processo siderúrgico.

SELLA *et al.* (2006) realizou um estudo na região costeira do estado do Rio de Janeiro, para conhecer as concentrações de PTS e metais (Ca, Cu, Mo, Mn, Ti, V, Zn e K) em uma atmosfera com forte influência de “spray” marinho. As amostras de PTS foram coletadas de fevereiro de 2004 a Janeiro de 2005 utilizando Hi-Vol em dois pontos de amostragem, um ponto na costa de Cabo Frio (sítio 1) e outro em Rio Bonito (sítio 2), a 50 km do outro ponto e muito próximo a uma rodovia com grande fluxo de veículos. Os metais foram extraídos do PTS com ácido e determinados por ICP-OES. Os resultados mostraram que os níveis de PTS no sítio 1 ($23\text{-}659 \mu\text{g m}^{-3}$) foram mais elevados que no sítio 2 ($24\text{-}56 \mu\text{g m}^{-3}$). Este fato se deve a possível contribuição do aerossol marinho, que é responsável por emissões de partículas com diâmetro superior ao emitidos pela queima de combustível fóssil. Vanádio foi o único elemento estudado, cujas concentrações foram maiores no sítio 1 ($0,8\text{-}20,9 \text{ ng m}^{-3}$), em comparação com o sítio 2 ($0,6\text{-}7,1 \text{ ng m}^{-3}$). As maiores concentrações de V no sítio 1 foram obtidas durante os eventos de ressurgência, com ventos predominantes de NE em alta velocidade, o que indica a influência desse fenômeno em presença V na atmosfera. A fim de identificar as fontes de contribuição sobre as concentrações de metais, PTS e a velocidade do vento foi realizada a PCA, que identificou que as fontes de partículas atmosféricas estavam distribuídas em quatro componentes. No sítio 1, essas componentes explicaram 86,5 % da variância total dos dados e indicaram duas fontes: continental e marinha. Em contrapartida, no sítio 2, essas componentes explicaram 89,2 % da variância dos dados e indicaram que a queima de combustível fóssil foi a fonte principal dos metais na atmosfera. Segundo SELLA *et al.* (2006), o fenômeno ocorrido no primeiro local de amostragem é interessante e incomum, já que as emissões antropogênicas certamente são as causas principais de metais tóxicos na atmosfera.

MARIANI e MELLO (2007) estudaram o comportamento do $\text{PM}_{2,5}$ e $\text{PM}_{2,5-10}$ em Niterói (zona costeira situada na RMRJ), durante o período de outubro de 1998 à setembro de 1999. As amostras de material particulado foram extraídas em água e, então, determinadas às concentrações de seus íons

inorgânicos solúveis em água (do inglês, *water-soluble inorganic species*, WSIS). As concentrações médias de $PM_{2.5-10}$ e $PM_{2.5}$ foram 21 e 17 $\mu g\ m^{-3}$, respectivamente. As concentrações observadas na estação seca (maio a outubro) foram cerca de duas vezes maior do que as do período chuvoso (novembro a abril). O WSIS foi responsável por cerca de 30 % da massa do material particulado. Cl^- , Na^+ e Mg^{+2} foram os íons predominantes em $PM_{2.5-10}$, indicando uma significativa influência de aerossóis marinhos. No $PM_{2.5}$, o SO_4^{2-} e NH_4^+ foram os íons mais abundantes, sugerindo que estes estavam presentes na forma de $(NH_4)_2SO_4$.

SOLURI *et al.* (2007) realizou a amostragem de aerossol em dez locais distribuídos em diferentes regiões da cidade do Rio de Janeiro (Santa Cruz, Campo Grande, Guaratiba, Recreio, Realengo, Honório Gurgel, Jacarepaguá, Maracanã, Ilha do Fundão e Gávea), entre setembro de 2003 a setembro de 2004. As frações do $PM_{2.5}$ e $PM_{2.5-10}$ foram amostradas usando um sistema com filtros em série. Foram determinadas a massa do aerossol, o carbono elementar, utilizando analisador de carbono total (TOC); a fração solúvel em água de NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- por cromatografia iônica; e os metais (Na, K, Mg, Al, Ca, Fe e Ti) extraídos por dissolução química com HNO_3 e HF de alta pureza por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Neste estudo as concentrações médias anuais de PM_{10} variaram de 18 a 38 $\mu g\ m^{-3}$, sem violação dos padrões brasileiros de qualidade do ar; e de $PM_{2.5}$ entre 7 e 13 $\mu g\ m^{-3}$. Foi aplicado modelo receptor aos dados gerados da pesquisa, que identificaram que a poeira do solo explica 37-63 % da massa da fração grossa ($PM_{2.5-10}$). Por outro lado, as concentrações de carbono negro e de aerossol secundários estavam relacionados a fontes antropogênicas, como a queima de combustíveis, explicando 17-29 % e 5-58 %, respectivamente, da fração das partículas finas ($PM_{2.5}$).

GODOY *et al.* (2009) continuou o estudo iniciado por SOLURI *et al.* (2007), nos mesmos pontos de amostragem, monitorando PM de setembro de 2003 a dezembro de 2005. Filtros em série (do inglês, *Stacked Filter Units*, SFU) foram usados para coletar partículas finas e grossas, analisando 48 elementos por ICP-MS (Li, Be, Na, Mg, Al, K, Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Nb, Mo, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, W, Pb, Bi, Th and U), além dos mesmos parâmetros

químicos que haviam sido avaliados no estudo anterior na cidade do Rio de Janeiro. Neste novo estudo as concentrações médias anuais foram similares ao estudo anterior (PM_{10} de 20 a $37 \mu g m^{-3}$; $PM_{2.5}$ de 7 a $12 \mu g m^{-3}$). A maior concentração diária foi registrada, para ambos os poluentes, em Jacarepaguá ($34 \mu g m^{-3}$). As técnicas de análise fatorial (do inglês, *Principal Factor Analysis*, PFA), análise fatorial absoluta (do inglês, *Absolute Principal Factor Analysis*, APFA) e análise hierárquica de aglomerados (do inglês, *Hierarchical Cluster Analysis*, HCA) foram aplicadas para a geração dos modelos receptores, a fim de identificar e quantificar as fontes de emissão dos aerossóis. A poeira do solo foi um componente importante, sendo responsável por 22-72 % e 25-48 % para as partículas grossas e finas, respectivamente. Por outro lado, fontes antropogênicas como o tráfego de veículos e de combustão a óleo representaram cerca de 65 % da fração $PM_{2.5}$.

TOLEDO *et al.* (2008) avaliou a poluição do ar em uma região suburbana da cidade do Rio de Janeiro, o Campus da Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ), no bairro de Bonsucesso, localizado na Bacia aérea III, que é considerada a mais poluída da RMRJ, cujas principais fontes de emissão eram as indústrias e os veículos. Foram feitas coletas de PM_{10} usando Hi-Vol, de setembro de 2004 a agosto 2005. As concentrações mássicas de PM_{10} foram determinados por gravimetria e os metais (Ca, Mg, K, Na, Mo, Mn, Fe, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, Al, Cd e Pb) por ICP-OES. A concentração média de PM_{10} observada para o período foi de $169 \pm 42 \mu g m^{-3}$, que é 3,4 vezes maior que o padrão nacional recomendado ($50 \mu g m^{-3}$). Além disso, 51 % das amostragens excederam o limite de 24 horas recomendado pela Resolução CONAMA nº 03/90. Ca, Zn e Al foram os metais que apresentaram as concentrações mais elevadas, registrando de 1,2 a $2,1 \mu g m^{-3}$. Além das determinações das concentrações mássicas e de metais, foram utilizadas duas técnicas estatísticas para a identificação das fontes de emissão dos metais analisados (modelos receptores): CA e PCA. O PCA indicou três componentes principais significativas, que explicaram 82,3 % da variância dos dados. Ambas as PC1 (Ni, Cd, Pb, Cu, Fe, Mn, Cr e Mg) e PC2 (Al, Zn e Ca) estiveram associadas às emissões terrestre, veiculares e industriais, enquanto a PC3 (Co) esteve associada, principalmente, ao material geológico. Já a matriz de correlação da CA mostrou dois blocos principais, que indicaram que Cd, Ni, Pb e Cu, estavam no mesmo subgrupo do primeiro conjunto, associados a emissões veiculares,

enquanto Cd e Ni seriam também devido a processos metalúrgicos. No outro subgrupo, Fe e Mg poderiam estar relacionados com fontes da crosta terrestre e marinho, e Mn e Cr à queima de combustíveis fósseis. Metais do segundo grupo, Co, Al e Ca, seriam elementos naturais associados ao material geológico.

PAULINO *et al.* (2010) analisou os níveis de PTS e os metais contidos em três locais da RMRJ: São Cristóvão e Maracanã, ambos pertencentes à cidade do Rio de Janeiro, cuja a principal fonte de poluição era o tráfego de veículos e Belford Roxo, uma área suburbana caracterizada por emissões industriais e veiculares. A amostragem foi realizada utilizando Hi-Vol, de março a novembro de 2007. Os metais (Ca, Mg, Mn, Fe, Zn, Cu, Co, Ni, Al, Cd e Pb) foram determinado por ICP-OES, de acordo com o método US.EPA IO-3.4. As médias geométricas de PTS calculadas foram $211,2 \mu\text{g m}^{-3}$ em Belford Roxo, $64,2 \mu\text{g m}^{-3}$ no Maracanã e $106,6 \mu\text{g m}^{-3}$ em São Cristóvão. Os resultados para a área de Belford Roxo mostraram uma clara deterioração das condições atmosféricas, com níveis de PTS 2,0-3,6 vezes maior do que o padrão nacional primário. Foi calculado o fator de enriquecimento usando Mg como referência e concluiu-se que Zn, Cu, Pb e Cd indicaram uma importante contribuição de fontes antropogênicas. Na área suburbana, a média da concentração de Zn foi elevada, chegando a $3,5 \mu\text{g m}^{-3}$, sendo atribuído à proximidade de uma empresa que produzia lubrificantes e aditivos para lubrificantes.

NASCIMENTO *et al.* (2011) avaliaram a influência da sazonalidade sobre a concentração de metais traços associados ao PTS monitorado em Ilha Grande, uma área de proteção ambiental, localizada na região conhecida como Costa Verde, ao sul do estado do Rio de Janeiro. As amostras de PTS foram coletadas entre janeiro e agosto de 2002. Os elementos (Al, P, S, Ti, Mn, Fe, Zn, Pb e Sr) foram determinados por espectrometria de fluorescência de raio-X (XRF). Os resultados não mostraram clara influência dos dois períodos climáticos, chuvosos (dezembro a maio) e secos (junho a novembro), diferentes sobre as concentrações dos elementos traço analisados. A única exceção foi a concentração média de S que, durante a estação seca, foi cerca de 60 % mais elevada do que durante a estação chuvosa. Isto foi, provavelmente, devido à queima de biomassa, que segundo NASCIMENTO *et al.* (2011) é uma prática comum na região sudeste e Amazônia brasileira e/ou à presença de aerossóis marinhos. Os coeficientes de correlação linear sugeriram fortemente que P, Pb e Mn eram oriundos da mesma

fonte de emissão. Além disso, as concentrações destes metais eram muito similares às verificadas em zonas urbanas. Logo, as fontes potenciais de tais elementos seriam de áreas industriais de São Paulo (a 250 km de distância) e do Rio de Janeiro (a 100 km de distância), ou até mesmo pela progressiva ocupação e atividade turística.

GIODA *et al.* (2011) analisou o material particulado inalável (PM₁₀) em locais urbanos (Centro), industriais (Duque de Caxias) e rurais (Seropédica), localizadas na região metropolitana do Rio de Janeiro. As amostras foram coletadas utilizando Hi-Vol, entre outubro de 2008 e setembro de 2009. As amostras foram analisadas para determinação dos íons inorgânicos solúveis em água (NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) por cromatografia, metais (Al, Cd, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb, V, Zn, Ti, Si) por ICP-OES e carbono orgânico solúvel em água (do inglês, *water-soluble organic carbon*, WSOC) por analisador de TOC. Os resultados mostraram que as concentrações médias de PM₁₀ foram de 34 µg m⁻³ em Seropédica, 47 µg m⁻³ no Centro e 71 µg m⁻³ em Duque de Caxias. Observou-se um aumento da concentração média dessas partículas, devido à estagnação do ar durante o período de maio a setembro para todas as áreas, acompanhado de um aumento na hospitalização por problemas respiratórios. O Zn foi o elemento mais abundante em todos os locais, seguido por Al, Si, Fe e Cu. Os níveis de metais na zona industrial foram, em sua maioria, quase o dobro do verificado na zona rural. As concentrações dos metais foram influenciadas principalmente pela localização geográfica e das características específicas de cada local. No entanto, as maiores concentrações de alguns metais foram observadas em momentos específicos e foram, provavelmente, devido à queima de biomassa. PCA foi aplicada para melhor explicar a origem das espécies no que diz respeito às suas características regionais. As componentes principais mostraram claramente que as principais espécies Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺ e Al foram originados do solo, enquanto Cr, Ni, Cd, Pb e V eram originados de fontes antropogênicas, confirmando os resultados sugeridos pelas correlações. Além disso, também foi demonstrado que as principais espécies em Duque de Caxias eram de origem antropogênica, e as principais espécies em Seropédica eram de origem do solo.

Este artigo foi o primeiro a analisar o WSOC do material particulado do estado do Rio de Janeiro. Esta fração é extremamente importante para o clima,

uma vez que estudos mostraram que as espécies presentes podem atuar como núcleos de condensação ou alterar o pH da chuva e aumentar a solubilidade de substâncias orgânicas tóxicas. As concentrações diárias de WSOC variaram de 0,8 a 10 $\mu\text{g C m}^{-3}$, com uma média para o período estudado de 2,6 $\mu\text{g C m}^{-3}$ para o Centro, 3,9 $\mu\text{g C m}^{-3}$ para Duque de Caxias, e 3,1 $\mu\text{g C m}^{-3}$ para Seropédica. Estes resultados ficaram bem mais próximos aos observados em uma cidade suburbana e uma área rural no Japão, que apresentaram médias de 2,7 $\mu\text{g C m}^{-3}$ e 1,5 $\mu\text{g C m}^{-3}$, respectivamente, e bastante distante dos valores registrados em Nanjing, uma grande cidade na China, que mediram concentrações de 17 a 50 $\mu\text{g C m}^{-3}$. O WSOC representou 9 a 14 % da massa total do PM_{10} , semelhante ao que foi observado em Nanjing (10 %).

LOYOLA *et al.* (2012) pesquisou uma área urbana altamente impactada pelo tráfego de veículos na cidade do Rio de Janeiro (Jardim Botânico), coletando amostras de PTS, PM_{10} e $\text{PM}_{2.5}$, com Hi-Vol, de janeiro a abril de 2009. Nestas amostras foram determinadas as concentrações de metais (Ca, Mg, Mn, Fe, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, Al, Cd, Pb, Mo e V) por ICP-OES, seguindo o método US.EPA IO-3.4. Os resultados mostraram que o $\text{PM}_{2.5}$ variou de 7,6 a 117,2 $\mu\text{g m}^{-3}$, com uma média 29,2 $\mu\text{g m}^{-3}$. Os metais mais abundantes do $\text{PM}_{2.5}$ foram Fe e Ca (307 e 60 ng m^{-3} , respectivamente), enquanto que as concentrações de Mg, Zn e Cu foram aproximadamente de 20 ng m^{-3} . Ca, Mg, Fe e Al foram os metais mais abundantes presentes em PTS e PM_{10} , com concentrações maiores que 427 ng m^{-3} . No estudo foram aplicadas duas técnicas de análise multivariada, PCA e CA, além do coeficiente de correlação de *Spearman*. Os resultados do CA mostraram que para partículas finas, o fator de correlação entre Ca e Mg foi relativamente baixo (0,58), assim como o de Fe e Mn (0,74). A correlação fraca entre os metais pode indicar uma alta variedade de fontes relacionadas com o fluxo veicular. A PCA mostrou três PCs, que respondiam por 71 % da variância dos dados. Estas componentes representaram os insumos naturais (Ca e Mg), as emissões veiculares (Mn, Fe e Zn) e diesel e óleo de combustão (V). Além disso, os resultados encontrados pela PCA mostraram que as partículas grossas eram quimicamente diferentes das partículas finas, confirmando que elas eram originárias de diferentes fontes. Para partículas mais grossas, Ca, Al e Mg foram atribuídos aos aerossóis marinhos e a ressuspensão de poeira do solo, enquanto que o Fe e metais antropogênicos (Zn e Cu) foram provenientes de desgastes de

pneus e freios. Em partículas finas, a presença desses metais foi atribuída à corrosão dos tubos de escape de veículos.

MATEUS *et al.* (2013) estudou o comportamento do PTS e do PM_{2.5} em zonas rurais (Seropédica) e zonas industriais (Santa Cruz - CIEP João XXIII e Conjunto Alvorada) da RMRJ, no período de agosto de 2010 a julho de 2011. Foram adotados neste estudo dois métodos de extração de metais, um com água e outro com HNO₃, em seguida foram determinadas as concentrações de Al, Ca, Cr, Cu, Cd, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Si, Sb, Ti, V e Zn por ICP-MS e ICP-OES. Os WSIS foram determinados por cromatografia de iões. Os parâmetros meteorológicos também foram considerados, pois eles podem afetar as concentrações de material particulado na atmosfera. A média anual de PTS excedeu aos padrões brasileiros (80 µg m⁻³ em Santa Cruz (88,5 µg m⁻³ no Conjunto Alvorada). Por outro lado, os níveis médios de PM_{2.5} ultrapassaram as diretrizes da Organização Mundial da Saúde (10 µg m⁻³) em todos os locais. Embora os níveis de PTS tenham sido menores na área rural, os níveis de PM_{2.5} foram semelhante em ambas as áreas. Isto se deve ao tamanho das partículas, uma vez que partículas menores podem percorrer longas distâncias, enquanto que as partículas maiores são depositadas próximas às fontes de emissão. Foi realizada uma PCA aos dados de PM_{2.5} juntamente com os dados de sua composição química, que revelaram dois PCs, que explicaram 74 % da variância dos dados. A PC1 explicou aproximadamente 55 % da variância dos dados, divididos em dois subgrupos: um relacionado com os principais constituintes do aço e da escória de ferro (Al, Ca, K, Ga e Zn) e os outros aditivos que compreendem (Mg), subprodutos indesejáveis (Si) e produtos do beneficiamento da bauxita (Na). A PC2 indicou que o manganês era um dos constituintes de ferro-gusa, mas este é também considerado um marcador solo.

RODRÍGUEZ-COTTO *et al.* (2014) publicou o primeiro estudo relacionando os efeitos do material particulado na cidade do RJ com respostas imunológicas usando células pulmonares humanas (BEAS). O material particulado atmosférico foi coletado em locais já previamente estudados (Gioda *et al.*, 2011 e Mateus *et al.* 2013): zonas industriais (Duque de Caxias (PM₁₀) e Santa Cruz (PM_{2.5}); uma área urbana (Centro, PM₁₀) e rural (Seropédica, PM_{2.5}, PM₁₀). As amostras foram extraídas em solventes com diferentes polaridades (acetona, hexano e água) a fim de verificar qual fração era a mais tóxica. Foram

empregadas ferramentas estatísticas básicas (e.x, teste t *student*, $p < 0,05$) para avaliar a diferença de comportamento das células. O estudo concluiu que os extratos de acetona do PM₁₀ foram mais tóxicos que os extratos aquosos, embora somente neste último tenha sido observado a produção de citocinas pró-inflamatórias (IL-6 e IL-8). Por outro lado, quando as BEAS foram expostas aos extratos aquosos de PM_{2,5} de Santa Cruz, houve uma redução na produção de IL-6 e IL-8. De um modo geral, o metal predominante em todas as amostras foi o Zn. Neste primeiro estudo, não se encontrou relação direta entre os metais e as alterações nas citocinas. Estes resultados demonstraram que o material particulado do RJ podem aumentar ou diminuir a secreção de citocinas *in vitro* estando em algum local específico e dependente do tempo.

MAIA *et al.* (2014) determinou as concentrações de metais traço no PM_{2,5} coletado em uma área industrializada a fim de caracterizar as principais fontes de emissão. A amostragem foi efetuada, de março a agosto de 2010, utilizando um Hi-Vol instalado as margens da Rodovia Washington Luís e aproximadamente a 5 km de um complexo petroquímico. Os metais (Ca, Mg, Cu, Fe, Zn, Cr, Co, Ni, Cd, Pb, V e Mo) foram extraídos dos filtros com ácidos nítrico e clorídrico concentrados, e o extrato foi analisado por ICP-OES. As concentrações de PM_{2,5} obtidas estiveram no intervalo de 12,1 a 73,8 $\mu\text{g m}^{-3}$, com média de 36,1 $\mu\text{g m}^{-3}$. A concentração de alguns metais (Co, Mo e V) ficaram entre 0,5 a 605,3 ng m^{-3} , sendo Fe, Zn e Ca os elementos mais abundantes. A CA e a PCA indicaram que o Ca e o Mg tinham como principal origem fontes naturais, provavelmente de ressuspensão do solo. Por outro lado, Cu, Ni, Cd e Pb eram predominantemente de fontes de origem antrópica.

PAULINO *et al.* (2014) avaliou a qualidade do ar na vizinhança de um complexo petroquímico, onde se encontrava uma refinaria, uma usina termelétrica e várias indústrias petroquímicas, no município de Duque de Caxias, na RMRJ. Amostras de PM₁₀ e PM_{2,5} foram coletadas por amostrador Hi-Vol ao longo de 2008-2009. As concentrações de doze elementos (Ca, Mg, Ni, Al, Cu, Fe, Pb, Mn, Zn, V, Cr, Co, Mo e Cd) foram determinados por ICP-OES, seguindo o método US.EPA IO-3.4. As concentrações médias de PM₁₀ variaram de 42,2 a 80,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ e as concentração de PM_{2,5} de 21,2 a 45,8 $\mu\text{g m}^{-3}$. As concentrações de Cr, Co, Ni, Cd e Pb foram menores que os seus limites de detecção para as duas frações de material particulado analisados. Ca, Fe e Al foram os metais mais abundantes no

PM₁₀. Estes elementos são os principais componentes da crosta terrestre e do solo e são provavelmente resultantes da ressuspensão de poeira. No PM_{2.5}, Fe e Ca foram os elementos mais abundantes. Após a remoção de dados estranhos, uma análise estatística multivariada foi realizada, que incluiu CA e PCA. Também foram aplicados os testes de Mann-Whitney e de Kruskal-Wallis, para duas e múltiplas amostras independentes, respectivamente, para comparar os resultados. Esses métodos foram selecionados porque os resultados para cada local de amostragem são independentes, mas não seguem uma distribuição normal. Concentrações de Ca, Mg, Mn, Fe, Cu e Al observadas na zona petroquímica foram significativamente maiores, mas a análise de componentes principais revelou padrões semelhantes nos pontos monitorado mais próximos ao complexo petroquímico e da rodovia. Além disso, as análises estatísticas realizadas no estudo de PAULINO *et al.* (2014) concluíram que, apesar da alta magnitude das atividades industriais na área estudada, os resultados sugeriram que a refinaria e as indústrias não eram as mais relevantes fontes de poluição dos metais. A presença de metais no material particulado pareceu estar mais associada às emissões de transporte rodoviário e cargas que atuavam dentro do parque industrial, do que as fontes industriais.

3.2. Estudos de PM no Brasil

Além das pesquisas realizadas no estado do Rio de Janeiro, muitos estudos têm sido produzidos no Brasil, principalmente na Amazônia, que é a maior floresta tropical do mundo (ARTAXO *et al.* 2000; WOROBIEC *et al.*, 2007; COSTA *et al.*, 2012). Tal como um dos primeiros trabalhos desenvolvidos nesta região por ARTAXO *et al.* 1993, que avaliou a composição elementar do material particulado em duas estações de monitoramento da qualidade do ar. A primeira estação de amostragem estava situada em Cuiabá, no cerrado brasileiro, sul da bacia amazônica. Este local é fortemente afetado pela queima de biomassa na savana regional. A segunda estação de amostragem de aerossol estava localizada na Serra do Navio, na parte norte da bacia amazônica, livre de emissões provenientes da queima de biomassa, além de estar isenta de atividades industriais em, pelo menos, 1000 quilômetros ao redor do local de amostragem. As partículas

de aerossol finas (PM_{2.5}) e grossas (PM₁₀) foram amostradas usando SFU. Os resultados observados por ARTAXO *et al.* (1993) mostraram que as concentrações médias de PM_{2.5} foram de 10,9 µg m⁻³ em Cuiabá e de 14,2 µg m⁻³ na Serra do Navio. As concentrações médias de metais traços como Zn, Cu, Ni, Sr, Zr, Rb e Pb foram muito baixas, mostrando a ausência de fontes de emissões atmosféricas de origem antropogênica, com a exceção as de queima de biomassa. P, Ca, Cr, Zn, Br, Rb, Sr, Zr e Pb mostraram concentrações semelhantes para ambos os locais de coleta, apesar da distância entre as duas estações de amostragem. A variabilidade das concentrações elementares foi analisada por meio da APFA para os dados observados nas duas estações de monitoramento. Em ambos os pontos foram encontrados apenas três fatores responsáveis pela maior parte da variabilidade dos metais traços. Em Cuiabá, o primeiro fator (Al, Ca, Ti, Mn, Fe e Zn) representou partículas de aerossol ressuspensas do solo, o segundo fator (PM₁₀, K e Cl) representou a queima de biomassa e o terceiro fator (S, K, Ca, Zn e Mn) representou partículas de aerossóis biogênicos. Na Serra do Navio, o primeiro fator (Al, Si, Ca, Ti, Mn, e Fe) representou claramente partículas de aerossol do solo, o segundo fator (K, S, Zn, Br, PM_{2.5} e Cl) representou partículas de aerossóis biogênicos e o terceiro fator (Cl) representava partículas de aerossóis marinhos.

GODOY *et al.* 2005 analisou aerossóis encontrados nas proximidades do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda (CTJL), que está localizado na região sul do Brasil, no estado de Santa Catarina. O CTJL é o complexo termelétrico formado por sete usinas de energia, com uma capacidade total de 832 MW. O monitoramento de PM_{2.5} e PM₁₀ ocorreu em duas campanhas, durante as estações do verão de 1999 e inverno de 2000, em 12 locais diferentes ao redor do CTJL, usando SFU. A análise de elementos traço (Li, Be, Na, Mg, Al, K, Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Nb, Mo, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, W, Pb, Bi, Th e U) foi realizada por ICP-MS, em ambas frações de tamanho (PM_{2.5} e PM₁₀). Análise de carbono negro (do inglês, *Black Carbon*, BC) foi realizada por refletância. As concentrações de PM₁₀ variaram de 26,47 a 45,19 µg m⁻³ para os 12 pontos de amostragem, enquanto as concentrações de PM_{2.5} variaram entre 5,44 e 9,60 µg m⁻³. As concentrações de Li, Na, Mg, Al, K encontradas PM_{2.5} e no PM₁₀ no verão foram da mesma ordem das observadas no inverno. Modelos receptores tais como APF, CA e APFA foram

aplicadas a fim de identificar e quantificar as fontes de emissão das partículas de aerossol. As emissões do CTJL foram as principais fontes de emissão de elementos como As, Bi, Cd, Pb, Sb e Se em ambas as frações mássicas de aerossol, que variaram de 34 % até 83 %.

SOUZA *et al.* (2010) estudou a distribuição da fração fina e grossa das partículas, bem como a distribuição dos principais constituintes inorgânicos solúveis em água (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) nessas frações, em São José dos Campos (SJC), no estado de São Paulo. As amostras de $\text{PM}_{2.5}$ e $\text{PM}_{2.5-10}$ foram coletadas de fevereiro de 2004 a fevereiro de 2005 no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). As coletas foram realizadas, durante 24 h em intervalos de 6 dias, através de um amostrador dicotômico PM_{10} . As médias aritméticas (\pm desvio padrão) das concentrações de PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ e $\text{PM}_{2.5-10}$ nesse período foram, respectivamente, $31,2 \pm 14,0$, $15,7 \pm 7,9$ e $14,8 \pm 8,4 \mu\text{g m}^{-3}$. A média da razão $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ foi de $0,52 \pm 0,17$, o que significa que, em média, metade da massa total do PM_{10} é atribuída ao PM fino. De acordo com a OMS (WHO, 2006) o valor 0,5 para a razão $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ é típico das áreas urbanas dos países em desenvolvimento e é considerado ser o limite inferior da faixa normalmente observada em países desenvolvidos (0,5-0,8). O SO_4^{2-} e NH_4^+ foram os íons mais abundantes associados ao $\text{PM}_{2.5}$, constituindo em média 20 % da massa total do particulado fino e 57 % da massa total dos íons inorgânicos solúveis em água associados a ele. As concentrações de K^+ e Ca^{2+} no $\text{PM}_{2.5}$ e $\text{PM}_{2.5-10}$ em SJC foram superiores às relatadas por outros estudos realizados em regiões urbanizadas e industrializadas, como a RMSP (BOUROTTE *et al.*, 2007) e a RMRJ (MARIANI E MELLO, 2007), podendo estar relacionadas à uma maior influência de processos biogênicos e atividades antrópicas, como queima de biomassa e processos industriais.

BOUROTTE *et al.* (2011) caracterizou e comparou a composição química da fração solúvel do PM_{10} no estado de São Paulo, com variáveis meteorológicas, tais como, direção do vento e trajetórias de massas de ar. O PM_{10} foi coletado durante o inverno de 1999 em dois locais contrastantes: na cidade de São Paulo, um dos maiores centros urbanos do mundo, e no Parque Estadual da Serra do Mar (Cunha), Reserva de Mata Atlântica. Os dados meteorológicos também monitorados foram temperatura do ar, umidade relativa, precipitação, velocidade e direção do vento. Os extratos aquosos do PM_{10} foram analisados por

cromatografia iônica para quantificação dos íons maiores (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) e por ICP-MS para quantificação dos elementos traço (Al, Ti, V, Mn, Fe, Zn, Ni, Cu, Pb, Co, Cd, Ba). Os resultados observados por BOUROTTE *et al.* (2011) nos dois pontos de amostragem de PM_{10} mostraram uma grande variação de concentração. Como esperado, as concentrações mais elevadas foram encontradas no local urbano. Além disso, as espécies químicas predominantes foram SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Zn, Fe, Al, Ba, Cu, Pb, Mn e Ni em São Paulo, e Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Zn e Ni em Cunha. A composição química relacionada com a direção do vento que prevaleceu durante a amostragem, refletiu um transporte de curta escala influenciado pela ocupação do solo e as atividades antrópicas.

SILVA *et al.* (2014) avaliou as concentrações de Cu no material particulado em dois pontos de amostragem no estado da Bahia, Ilha de Bananeira e Porto de Aratu. O primeiro é um local de atividades artesanais e pesqueiro e o segundo está diretamente ligado às atividades do complexo petroquímico de Camaçari. Os teores de cobre encontrados variaram de 14,46 – 29,21 ng m^{-3} em Bananeira e 130,22 – 164,31 ng m^{-3} no Porto de Aratu. Neste estudo foi também validado o método de determinação do Cu aplicando a técnica de espectrometria de absorção atômica com geração de vapor químico (CVG AAS). Os limites de detecção e quantificação encontrados foram 0,3 e 0,99 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente, além de precisões de desvio padrão relativo de 2,8 a 4,6%, para as concentrações de Cu de 5,0 e 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Novamente, o Porto de Aratu foi estudado em 2010 por MKOMA *et al.* (2014). As concentrações de $\text{PM}_{2.5}$ encontradas foram de 13,9 $\mu\text{g m}^{-3}$ e as de PM_{10} de 24,8 $\mu\text{g m}^{-3}$. Os padrões da qualidade do ar diário (150 $\mu\text{g m}^{-3}$) e anual (50 $\mu\text{g m}^{-3}$) para PM_{10} não foram ultrapassados. A taxa de $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ foi de 0,6, muito similar as verificadas em São Paulo. Além disso, foi estudada a composição química e as fontes dos íons solúveis em água em aerossóis finos e grossos. Os valores correspondentes para o total de íons inorgânicos foram 2143 ng m^{-3} e 4880 ng m^{-3} , respectivamente. As concentrações dos íons inorgânicos individuais em ambas as frações de tamanho de PM foram na ordem de $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ para os ânions, estes corresponderam a pouco mais de 23% do total dos íons solúveis em água. Os cátions seguiram a seguinte ordenação na fração de $\text{PM}_{2.5}$

$\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$ e na fração de PM_{10} $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Quanto às maiores concentrações de Na^+ e Cl^- é presumivelmente derivado principalmente do sal do mar, como o local de amostragem foi de cerca de menos de 1 km do Oceano Atlântico sul e todas as trajetórias de massa de ar atrasados durante esta campanha de amostragem eram essencialmente oceânica.

3.3.

Estudos de PM ao redor do mundo

O comportamento do $\text{PM}_{2.5}$ na atmosfera, bem como o conhecimento de sua composição química é atualmente uma preocupação mundial, por esta razão muitos países estão realizando estudos a fim de caracterizar suas regiões. Entretanto, poucos estudos têm sido desenvolvidos na avaliação da qualidade do ar na América Latina, em especial aqueles que abordam sobre o $\text{PM}_{2.5}$. Apesar disso, alguns estudos no Chile, Argentina e México foram publicados.

Estes países tem em comum, estarem enfrentando problemas econômicos similares, por se tratarem de países latinos em desenvolvimento, que tem que conciliar crescimento econômico com sustentabilidade ambiental.

ARKOULI *et al.* (2010) publicou o primeiro estudo sobre a distribuição temporal e horizontal das concentrações de $\text{PM}_{2.5}$ e PM_{10} na cidade de Buenos Aires, na Argentina. As medições ocorreram por um ano (maio de 2006 a maio de 2007). A estação fria (julho a setembro), que apresentaram os menores valores do coeficiente de ventilação, indicou maior probabilidade de má qualidade do ar e isso foi confirmado pelas maiores concentrações de PM_{10} ($177 \mu\text{g m}^{-3}$) e $\text{PM}_{2.5}$ ($65 \mu\text{g m}^{-3}$) medidos, que ocorreram no mesmo dia. O valor médio anual do $\text{PM}_{2.5}$ medido foi o mesmo que o regulamentado para Buenos Aires ($15 \mu\text{g m}^{-3}$). O limite diário de PM_{10} na qualidade do ar regulamentado para Buenos Aires era $150 \mu\text{g m}^{-3}$, similar ao estabelecido pelo CONAMA. Logo, este limite foi excedido apenas uma vez ao longo do período monitorado, mas quando comparado com o limite estabelecido pela comunidade europeia ($50 \mu\text{g m}^{-3}$), este foi excedido 36 vezes, em especial no período do inverno (junho a agosto). A fração de $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ foi de 0,44, o que indica que as partículas grossas ($> 2,5 \mu\text{m}$) originadas de poeira da estrada, ressuspensão de solo e processos de abrasão são as frações dominantes do PM_{10} .

Em contraste com a maior parte dos países latino americanos, o governo chileno tem adotado como prioridade trabalhar em prol da melhoria da qualidade do ar (JHUN *et al.*, 2013). O monitoramento de PM_{2.5} na cidade de Santiago data desde 1989 por amostradores dicotômetros. Por esta razão JHUN *et al.* (2013) examinou as tendências de PM_{2.5} durante o período de 1998 a 2010. Em apenas nove anos, entre 1989 e 1997, as concentrações médias anuais de PM_{2.5} reduziram dramaticamente em 32 $\mu\text{g m}^{-3}$ (76 - 44 $\mu\text{g m}^{-3}$). Esta tendência gradualmente foi reduzida nos 12 anos posteriores, entre 1998 e 2009, quando as concentrações diminuíram 13 $\mu\text{g m}^{-3}$ (43 - 30 $\mu\text{g m}^{-3}$). As últimas concentrações anuais, no entanto, excederam o novo padrão PM_{2.5} anual do Chile (20 $\mu\text{g m}^{-3}$), em cerca de 50 %.

As concentrações observadas de 2003 a 2005 na região metropolitana do México mostraram-se bem superiores as verificadas em Buenos Aires (15 $\mu\text{g m}^{-3}$), no Chile (30 $\mu\text{g m}^{-3}$), em São Paulo (16 $\mu\text{g m}^{-3}$) e até mesmo no Rio de Janeiro (8-30 $\mu\text{g m}^{-3}$), variando de 90 a 115 $\mu\text{g m}^{-3}$. Estes valores se aproximam dos valores encontrados pela China e Índia, que são países que têm apresentado sérios problemas de qualidade do ar para material particulado, devido, principalmente ao uso de carvão em suas matrizes energéticas.

DUAN *et al.* (2015) mediu PM₁₀ e PM_{2.5} em uma cidade poluída da China, Shijiazhuang, no ano de 2007, usando microbalança de cristal de quartzo, que já forneciam a concentração em mg m^{-3} . As concentrações médias mensais de PM_{2.5} variaram de 63 a 150 $\mu\text{g m}^{-3}$. Estas concentrações foram muito similares às concentrações observados em outras cidades da China, tais como a capital, Beijing (99,6 $\mu\text{g m}^{-3}$), Guangzhou (56,3 $\mu\text{g m}^{-3}$), Shanghai (61,6 $\mu\text{g m}^{-3}$), Chengdu (96,1 $\mu\text{g m}^{-3}$) e Shenyang (76,3 $\mu\text{g m}^{-3}$), observadas em 2013 (MARTINI *et al.*, 2015). Estas concentrações anuais foram muito maiores que as observadas por pesquisadores no Brasil (SOLURI *et al.* 2007; GODOY *et al.*, 2009; MATEUS *et al.* 2013) e pelo INEA. Tanto em Beijing quanto em Shijiazhuang a fração PM_{2.5}/PM₁₀ foi de 0,7. Muito superior ao verificado em São Paulo (0,5) por SOUZA *et al.* (2010) e no Rio de Janeiro (0,3) por GODOY *et al.* (2009).

Na Índia os níveis de qualidade do ar reportados por DESHMUKH *et al.* (2011) não foram muito diferentes dos observados nos últimos anos na China. DESHMUKH *et al.* (2011) também pesquisou uma cidade da Índia (Durg) por

um período de um ano (julho de 2009 a junho de 2010). As concentrações diárias de $PM_{2.5}$ variaram de 26 (outono) $\mu g m^{-3}$ a 263 $\mu g m^{-3}$ (inverno), além disso verificou concentrações médias anuais de $PM_{2.5}$ de 135 de $\mu g m^{-3}$, ultrapassando os padrões anuais estabelecidos pela agencia ambiental da Índia (65 $\mu g m^{-3}$). KHANNA *et al.* (2015) também monitorou e analisou as concentrações de vinte e cinco metais traços (Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Y, Cd, In, Sn, Sb, Ba, Pb) adsorvidos em $PM_{2.5}$ na cidade de Delhi, na Índia. O $PM_{2.5}$ foi coletado somente no período de inverno (dezembro de 2013 a janeiro de 2014) e os metais foram analisados por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (ED-XRF). A concentração média diária observada no inverno foi 286,23 $\mu g m^{-3}$, que são 8 vezes maiores que os padrões diários estabelecidos pela EPA (2006). As concentrações dos metais seguiram a seguinte sequência: Si > K > S > Ca = Fe > Zn = Pb > Br. Si teve uma elevada correlação com Ca, Fe e K, indicando ser de origem do solo. Cu e Zn foram considerados traçadores de emissões veiculares, sendo, respectivamente, de abrasões de freio e desgaste dos pneus.

Além destes países, alguns estudos de diferentes partes do globo, com características distintas de emissão, como é o caso da Europa, Porto Rico, Índia, Canadá e Líbano também foram desenvolvidos e aqui abordados.

WALLACE *et al.* 2009 inventigou os efeitos de inversões de temperatura nos níveis de dióxido de nitrogênio (NO_2) e material particulado fino ($PM_{2.5}$) na atmosfera da Região Metropolitana de Hamilton Census (CMA) e no arredores, de Ontário, no Canadá. Hamilton CMA inclui a cidade de Oakville e pequenas comunidades rurais e possui fontes de emissão industrial e é rodeada por grandes rodovias, trans-Ontario e Ontario-EUA. Dados de NO_2 e $PM_{2.5}$ foram obtidos a partir de três estações de monitoramento da qualidade do ar *in situ* localizados na área de estudo, nos anos de 2003 a 2007. A concentração média diária de $PM_{2.5}$ foi de 6,8 $\mu g m^{-3}$ no horário de 02:00h, quando foram observas as seguintes condições meteorológicas: velocidade do vento de 12,7 $km.h^{-1}$, temperatura de 5,5 °C e umidade relativa de 84,8 %. No horário de 14h a concentração de $PM_{2.5}$ foi de 8,4 $\mu g m^{-3}$, com velocidade do vento registrada de 19 $km.h^{-1}$, temperatura de 12,7°C e umidade de 30,6 %. Os resultados indicaram aumentos de 49 % e 54 % em NO_2 e $PM_{2.5}$, respectivamente, durante os episódios de inversão noturnas.

Inversões durante o dia resultaram em um aumento de 11 % em NO₂, mas uma diminuição de 14 % na PM_{2.5}.

TRAVERSI *et al.* (2009) realizou uma pesquisa em três cidades do sul da Europa, localizadas na planície da Padana: Torino, Pavia e Verona, coletando PM_{2.5} por 12 meses, ao longo de 2006, incluindo fevereiro de 2006, o qual correspondeu ao mês dos Jogos Olímpicos de Inverno de Torino. Foram analisados os extratos orgânicos do PM_{2.5} capaz de prever a atividade mutagênica/cancerígena do ambiente. Os pontos de amostragens estiveram localizados no centro de cada cidade, onde possui um tráfego intenso com aproximadamente, mais de 10.000 veículos/dia. O amostrador adotado para a coleta de PM_{2.5} operou em uma baixa vazão volumétrica (16,7 L.min⁻¹), que imita as funções do aparelho respiratório humano em condições normais. A média anual de PM_{2.5} registrada em Torino foi de 46,5 (± 31,6) µg m⁻³, em Pavia 34,8 (± 25,1) µg m⁻³, e em Verona 37,3 (± 27,8) µg m⁻³, as quais foram concentrações bastante similares e até quatro vezes maiores que os recomendados pela OMS (WHO, 2006).

As propriedades mutagênicas dos extratos orgânicos de PM_{2.5} foram avaliadas com o teste de Ames. As bactérias utilizadas no estudo foram três cepas de *Salmonella typhimurium*: TA98, nitroreductase-less mutante TA98NR e YG1021 carregando uma produtora nitrorreductase plasmídeo. Os resultados mostraram um papel central dos derivados nitro sobre mutagenicidade PM_{2.5} urbano em relação a influência da nitroreductase. A proporcionalidade entre as respostas mutagênicas foram de 1:3:6, essa crucial contribuição foi evidenciada nas três cidades estudadas, especialmente em Torino. Os nitro-derivados foram os responsáveis em aumentar os danos potenciais ao DNA, o que enfatizou a necessidade de uma avaliação precisa dos riscos à saúde humana e da introdução de uma nova abordagem de avaliação das propriedades toxicológicas dos diferentes compartimentos ambientais, considerando a qualidade da poluição, além de sua quantidade.

FUENTES-MATTEI *et al.* 2010 avaliou a resposta imunológica de células epiteliais brônquicas humanas (BEAS-2B) aos extratos orgânicos isolados de material particulado fino (PM_{2.5}), em Porto Rico, de novembro de 2000 a dezembro de 2001. As amostras de PM_{2.5} foram coletadas em duas estações de monitoramento, Guaynabo e Fajardo. A estação de Guaynabo estava localizada ao

norte do país em uma área urbana/industrializada, próxima a um porto comercial altamente ativo, com fluxo intenso de caminhões pesados e com a presença da maior via de tráfego. Além disso, nas proximidades da estação estavam presentes duas usinas de energia elétrica, um moinho de grãos, uma refinaria de petróleo (atualmente fechada, porém ativa durante o período da amostragem). A estação do Fajardo estava localizada na ponta mais distante do nordeste da ilha, designada como uma reserva natural (*Faro de las Cabezas de San Juan*), no entorno encontrava-se floresta de mangue e tráfego de veículos leves.

A determinação de elementos traço foi realizada por ICP-MS, seguindo o método EPA 3540C. As concentrações mensais de $PM_{2.5}$ obtidas no local com características urbana (Guaynabo) foi sempre maior do que as da área rural (Fajardo). A concentração média anual de $PM_{2.5}$ coletadas no local urbano foi de $11,6 \mu g m^{-3}$, o que foi 30 % maior do que no local rural ($8,5 \mu g m^{-3}$). Na fração não polar do material particulado em Fajardo as concentrações dos metais foram menores do que em Guaynabo, exceto as concentrações de Arsênio e Cádmio.

MASSOUD *et al.* (2011) elaborou os primeiros estudos de caracterização química de PM_{10} e $PM_{2.5}$ em três diferentes locais da cidade urbana de Beirute, no Líbano, Universidade Americana de Beirute (AUB), Lycée Abel Kader (LAK) e Grande Lycée Franco Libanais (GLFL), sendo LAK e GLFL distantes 1,8 e 4 km da AUB, respectivamente. As amostras de PM_{10} e $PM_{2.5}$ foram coletadas durante 24 h a cada 6 dias, de maio de 2009 a abril 2010. As médias anuais de PM_{10} foram $54,7 \pm 10,7$, $60,7 \pm 12,4$ e $74,7 \pm 16,5 \mu g m^{-3}$ em AUB, LAK e GLFL, respectivamente. Para $PM_{2.5}$, médias anuais foram de $20,2 \pm 1,6$ em AUB, $20,6 \pm 2,2$ em LAK e $20,3 \pm 2,0 \mu g m^{-3}$ em GLFL. Percebeu-se que os níveis mais elevados de PM_{10} e $PM_{2.5}$ foram agravados quando os ventos eram originados do quadrante sul com um aumento de até 150 % para as PM_{10} e 49 % para $PM_{2.5}$. Níveis mais baixos foram observados quando o vento era originado a partir do quadrante norte. Isto foi atribuído a tempestades de poeira rica em partículas grossas e ressuspensão de partículas durante os períodos secos. As concentrações inorgânicas representaram 29,7 a 35,6 $\mu g m^{-3}$ e 46,0 a 53,5 $\mu g m^{-3}$ da massa total de PM_{10} e $PM_{2.5}$, respectivamente.

O total da massa de íons foram 36, 42 e 30 % da massa de PM_{10} em AUB, LAK e GLFL, respectivamente. Para $PM_{2.5}$, as substâncias iônicas foram maiores que em PM_{10} sua porcentagem em massa foi de 46 % em AUB, 54 % em LAK e

55 % em GLFL. Espécies aniônicas constituíram 80 % das substâncias na AUB, esse percentual caiu para 78 % em LAK e GLFL. SO_4^{2-} foi o componente principal dos íons inorgânicos em PM_{10} em todos os locais, seguido de NO_3^- , Cl^- e Ca^{2+} em AUB. Em LAK e GLFL, as concentrações de Ca^{2+} foram mais elevadas do que NO_3^- , Cl^- e Na^+ . Para $\text{PM}_{2.5}$, SO_4^{2-} foi o principal componente inorgânico em todos os locais e Ca^{2+} foi o cátion predominante. Ao mesmo tempo, Ca, S, Si e Na foram verificados predominante no PM_{10} , enquanto S no $\text{PM}_{2.5}$.

As variações temporais e espaciais foram avaliadas com base no estudo de três fatores: coeficientes de correlação (R) para os componentes de partículas e de produtos químicos, Coeficiente de divergência (COD) e fatorização da matriz positiva (PMF). Baseado nos fatores R e COD das concentrações de PM, os três locais mostraram-se homogêneos. No entanto, quando os elementos individuais foram comparados, a heterogeneidade entre os locais foi encontrada. Este último foi atribuído à variabilidade na contribuição percentual biogênica e de origem antrópica local, tais como fontes de tráfego e ressuspensão de poeira. Alguns fatores contribuíram para isso, tais como a proximidade com o mar Mediterrâneo, a densidade populacional e a estrutura topográfica da cidade.

PATERAKI *et al.* (2012) avaliou a influência da meteorologia sobre as partículas de diâmetros diferentes (PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, $\text{PM}_{2.5-10}$) durante uma campanha que abrangeu o período de junho 2003 a dezembro de 2008 em Aghia Paraskevi, uma área suburbana de Atenas - Grécia. O local de amostragem estava situado a 9 km de distância do centro de Atenas e a estrada mais próxima com o tráfego regular estava a 200 m. O PM_{10} foi coletado com dados diários e o $\text{PM}_{2.5}$ foi coletado em uma base de dados horários e, em seguida, calculou-se o seu valor médio diário.

A médias diária de PM_{10} foi de $34,1 \mu\text{g m}^{-3}$, de $\text{PM}_{2.5-10}$ foi de $16,2 \mu\text{g m}^{-3}$ e de $\text{PM}_{2.5}$ foi de $17,7 \mu\text{g m}^{-3}$. Além disso, os parâmetros meteorológicos apresentaram os seguintes resultados: velocidade do vento de $1,3 \text{ m.s}^{-1}$, temperatura de $17,5^\circ\text{C}$ e umidade relativa de 59,4 %. Em geral, os valores de temperatura e umidade relativa média anual apresentaram grandes variações, enquanto a velocidade do vento, principalmente, variou entre $1,33 \text{ m.s}^{-1}$ e $1,95 \text{ m.s}^{-1}$ (2003-2005) e apresentou valores inferiores a $0,71 \text{ m.s}^{-1}$ (2006-2008). O aumento das concentrações das partículas foi favorecido pelas transformações que

ocorreram na atmosfera, pois atingiram os seus valores de pico durante os dias de temperatura mais elevada.

DUBEY *et al.* (2012) estudou as concentrações de metais traço no ambiente de 31 locais com e sem a presença de mineração de carvão na região Dhanbad, Jharkhand - Índia (área industrial). As amostras de PM₁₀ foram coletadas com 24h de amostragem, duas vezes por semana, durante quatro semanas, de dezembro de 2008 a janeiro de 2009. Os metais traços (Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Cd, Pb e Ni) foram extraídos por digestão ácida (HNO₃ 71 %) em seguida foram determinados por espectrometria de absorção atômica (AAS).

As concentrações de PM₁₀ variaram de 170-339 µg m⁻³ para a área de mineração de carvão, enquanto 59-176 µg m⁻³ para área sem a mineração. Essas concentrações são quase 10 vezes maiores que os valores recomendados pela OMS (WHO, 2006). Além disso, DUBEY *et al.* (2012) verificaram que nos pontos de amostragem com minas de exploração de carvão a céu aberto apresentaram as maiores concentrações. Em média, a tendência de concentração dos metais foi decrescente: Fe > Cu > Zn > Mn > Cr > Cd > Pb > Ni.

Os dados obtidos foram processados para análise estatística, incluindo métodos univariados (análise de correlação) e multivariados: análise de componentes principais (PCA) e fatores de enriquecimento (AFE) para identificar as fontes e as suas contribuições no material particulado. O estudo revelou correlação muito forte entre Pb-Ni, Fe-Mn e Fe-Zn, com coeficientes de correlação de 0,638, 0,739 e 0,614, respectivamente, para a área de mineração de carvão, enquanto para a área de não-mineração foram verificados coeficientes de correlação de 0,817, 0,677 e 0,539, respectivamente, para Pb-Ni, Fe-Mn e Zn-Cd. As componentes principais da PCA identificaram um domínio de origem do solo (~ 30 %), corroborado com o estudo de correlação, onde, $r = 0,677$ e $0,739$ ($p < 0,01$) para áreas de mineração e não mineiras, respectivamente. Fontes locais, tais como atividades de construção, mineração, ressuspensão de poeira na estrada provavelmente contribuíram para esta PC. Vários países desenvolvidos têm usado com sucesso medidas de controle, tais como a lavagem da estrada com água e supressão química para evitar a ressuspensão de poeira. Fontes veiculares contribuíram por aproximadamente 23 % e as atividades industriais contribuíram em ~20 %. AFE retratou emissões antropogênicas de metais traço, Pb, Cd e Cr em áreas de mineração de carvão, enquanto Cu, Pb e Cd na área sem mineração.

Atualmente, diversos países já tem padrões de qualidade do ar para $PM_{2.5}$ e PM_{10} , entretanto ainda é irrisório o número de países que adotam material particulado $< 1 \mu m$ ($PM_{1.0}$) como padrão (MORAWSKA *et al.*, 2008; AGUDELO-CASTAÑEDA *et al.*, 2014). $PM_{1.0}$ é formada por partículas primárias resultantes da combustão (ZHAO *et al.*, 2008; WINGFORS *et al.*, 2011). Esta fração de partícula é composta da nucleação (a partir de partículas emitidas pela combustão dos motores de veículos) e acumulação (partículas fotoquímicas de poluição atmosférica e combustão) (BATHMANABHAN e MADANAYAK, 2010).

Análises químicas indicam que íons inorgânicos solúveis em água e as carbonáceos são os principais componentes deste material particulado (LYU *et al.* 2015). Em ambientes urbanos, $PM_{1.0}$ são emitidos por fontes móveis superam 90% da concentração total (BOND, 2004; MORAWSKA *et al.*, 2008). Logo, ele pode ser um bom indicador de fontes veiculares (LEE *et al.*, 2006). Com isso, torna-se importante o estudo das partículas $PM_{1.0}$ em áreas de tráfego pesado (AGUDELO-CASTAÑEDA *et al.*, 2014).

Partículas submicrométricas ($PM_{1.0}$) têm como característica uma maior área de superfície específica, diferentes composições química, tempo de residência na atmosfera e no meio ambiente, gerando efeitos na saúde humana e no clima (GRANTZ *et al.*, 2003; COLETTE *et al.*, 2008; DAVIDSON *et al.*, 2002; ESPOSITO *et al.*, 2012.; CAGGIANO *et al.*, 2010).

$PM_{1.0}$ apresenta um risco mais elevado que $PM_{2.5}$, pois pode ser depositado no trato respiratório, aumentando os efeitos negativos para a saúde (SLEZAKOVA *et al.*, 2007; CHEN *et al.*, 2012; RAINHO, *et al.* 2013), além de transportar poluentes, como hidrocarbonetos policíclicos aromático (HPAs). Assim, há uma preocupação considerável sobre a relação entre a exposição à HPA no ar ambiente e seu potencial impacto na saúde humana, como o aumento da incidência de câncer (DYBING *et al.*, 2013). Logo, estas partículas tem se tornado atualmente o novo alvo de estudo do material particulado atmosférico.

Tabela 3.1: Concentrações de material particulado e composição química observadas nos estudos ($\mu\text{g m}^{-3}$)

| Autor | Locais monitorados | MP - $\mu\text{g/m}^3$ | Al | Ca | Cd | Cr | Cu | Fe | K | Mg | Mn | Na | Ni | Pb | Ti | V | Zn | |
|--------------------------------|--------------------------|------------------------|------|-----|-----|----|----|----|-----|-----|-----|----|------|----|----|----|----|---|
| SOLURI <i>et al.</i> (2007) | Gávea | PM _{2,5} | 7,8 | 130 | 122 | - | - | - | 88 | 91 | 26 | - | 260 | - | - | 18 | - | - |
| | | PM _{2,5-10} | 12 | 370 | 310 | - | - | - | 298 | 158 | 187 | - | 1,53 | - | - | 40 | - | - |
| | | PM ₁₀ | 19,7 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Maracanã | PM _{2,5} | 11 | 119 | 57 | - | - | - | 136 | 107 | 15 | - | 180 | - | - | 20 | - | - |
| | | PM _{2,5-10} | 16,5 | 670 | 600 | - | - | - | 624 | 269 | 180 | - | 1060 | - | - | 60 | - | - |
| | | PM ₁₀ | 28 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Ilha do Fundão | PM _{2,5} | 13 | 126 | 84 | - | - | - | 130 | 137 | 17 | - | 200 | - | - | 25 | - | - |
| | | PM _{2,5-10} | 19,1 | 570 | 820 | - | - | - | 660 | 345 | 205 | - | 1150 | - | - | 80 | - | - |
| | | PM ₁₀ | 32 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Recreio dos Bandeirantes | PM _{2,5} | 7,5 | 112 | 52 | - | - | - | 88 | 94 | 21 | - | 210 | - | - | 17 | - | - |
| | | PM _{2,5-10} | 11,8 | 310 | 430 | - | - | - | 283 | 197 | 155 | - | 1160 | - | - | 40 | - | - |
| | | PM ₁₀ | 19,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Jacarepaguá | PM _{2,5} | 11 | 145 | 74 | - | - | - | 110 | 122 | 020 | - | 210 | - | - | 23 | - | - |
| | | PM _{2,5-10} | 18,7 | 820 | 800 | - | - | - | 608 | 365 | 222 | - | 1360 | - | - | 80 | - | - |
| | | PM ₁₀ | 29,7 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

[illegible]

[illegible]

[illegible]

| Autor | Locais monitorados | | MP - □g/m³ | Al | Ca | Cd | Cr | Cu | Fe | K | Mg | Mn | Na | Ni | Pb | Ti | V | Zn | |
|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|------------------|-----------|--------|--------|----------|-----|-----------|------------|------------|-------|------|--------|-----|----------|---|----|------------|
| QUITÉRIO <i>et al.</i> (2004) a | Rio de Janeiro (mar/01-fev/02) | Santa Cruz | PTS | 87 | 5774 | 23770 | 0,9 | 421 | 335 | 3890 3 | 48 | 6643 | 1216 | 175 | 0,5 | 101 | - | - | 2120 |
| QUITÉRIO <i>et al.</i> (2004) b | Centro RJ (set/01-ago/02) | Cinelândia | PTS | 133 | 474,6 | 2203,6 | 0,3 | 2,1 | 70,7 | 1212, 8 | 610,3 | 512,5 | 24,1 | 2546,0 | 3,1 | 14, 9 | - | - | 628,3 |
| QUITÉRIO <i>et al.</i> (2005) | Baixada Fluminense (fev/02-Jul/03) | Belfod Roxo | PTS | 144, 2 | 697,3 | 1109,5 | 0,5 | 1,7 | 55,0 | 980,7 | 746,5 | 228,4 | 21,6 | 2520,8 | 0,3 | 12, 2 | - | - | 810,4 |
| | | Japeri | | 190, 7 | 1189,5 | 1108,6 | 0,3 | 2,0 | 77,7 | 1892, 6 | 1284, 2 | 452,5 | 34,2 | 2973,6 | 0,3 | 7,1 | - | - | 763,6 |
| | | Magé | | 55,4 | 596,1 | 447,2 | 0,2 | 1,3 | 272, 7 | 236,8 | 622,4 | 69,4 | 5,6 | 2610,3 | 0,6 | 4,9 | - | - | 79,0 |
| | | Nova Iguaçu | | 184, 3 | 1001,0 | 1862,6 | 14, 1 | 3,1 | 42,0 | 1796, 9 | 1124, 1 | 414,1 | 54,5 | 4125,0 | 1,2 | 11, 9 | - | - | 1107, 9 |
| | | Queimados | | 112, 6 | 760,3 | 802,3 | 0,3 | 1,2 | 55,1 | 936,9 | 870,6 | 199,4 | 21,9 | 2483,6 | 0,1 | 6,4 | - | - | 725,4 |
| | | São João de Meriti | | 149, 2 | 837,1 | 1488,8 | 1,0 | 2,7 | 70,4 | 1204, 9 | 1076, 6 | 328,6 | 61,1 | 2853,2 | 0,3 | 17, 6 | - | - | 854,6 |
| | | Mesquita | | 241, 6 | 1412,9 | 3123,2 | 1,1 | 3,8 | 49,3 | 1974, 3 | 1959, 5 | 569,8 | 49,4 | 4685,8 | 0,4 | 21, 7 | - | - | 1498, 1 |
| SOUZA <i>et al.</i> (2002) | Baixada Fluminense (maio-set/00) | São João de Meriti | PM ₁₀ | 400 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| TOLEDO <i>et al.</i> (2008) | RMRJ (set/04-ago/05) | Bonsucesso | PM ₁₀ | 169 | 1490 | 1197 | 0,4 | 2,4 | 22 | 775 | - | 206 | 16 | - | 2,1 | 15, 9 | - | - | 2124 |

| Autor | Locais monitorados | MP - $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Al | Ca | Cd | Cr | Cu | Fe | K | Mg | Mn | Na | Ni | Pb | Ti | V | Zn | | | |
|--|--|------------------------------------|-------------------|-------|--------|--------|------|------|-------|--------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|--------|------|
| PAULIN O <i>et al.</i> (2010) | RMRJ (mar- nov/07) | São Cristóvão | | 102,6 | 1161,5 | 1233,6 | 0 | 88,5 | 96,7 | 1162,7 | - | 457,8 | 23,5 | - | 3,1 | 13,0 | - | - | 2991,9 | |
| | | Maracanã | PTS | 64,2 | 1837,5 | 1719,6 | 0 | 0,7 | 149,5 | 942,8 | - | 413,5 | 21,0 | - | 3,0 | 7,9 | - | - | 3351,5 | |
| | | Belford Roxo | | 211,2 | 1678,7 | 1700,1 | 0 | 1,2 | 87,2 | 1767,4 | - | 611,2 | 35,6 | - | 4,1 | 12,0 | - | - | 3511,0 | |
| GIODA <i>et al.</i> (2011) | RMRJ (out/08- set./09) | Centro RJ | | 46,5 | 3660 | 630 | 600 | 3670 | 1420 | 810 | 350 | 200 | 16600 | 2760 | 3440 | 9570 | 20200 | 6780 | 6140 | |
| | | Duque de Caxias | PM ₁₀ | 71,1 | 4240 | 310 | 140 | 6340 | 310 | 1530 | 400 | 190 | 33000 | 2360 | 3830 | 23500 | 54700 | 5070 | 7000 | |
| | | Seropédica | | 34,2 | 4010 | 400 | 580 | 2940 | 200 | 640 | 330 | 120 | 23000 | 1940 | 1760 | 6490 | 25900 | 3170 | 6370 | |
| MATEUS <i>et al.</i> (2013) | RMRJ (ago/10- jul/11) | Seropédica | PM _{2,5} | 12,1 | 5390 | 240 | 1050 | 2200 | 0050 | 0140 | 140 | 70 | 7210 | 1590 | 1720 | 6200 | 7690 | 3030 | 5070 | |
| | | | PTS | 41,4 | 3550 | 660 | 1070 | 1890 | 0 | 0400 | 0910 | 200 | 29200 | 2530 | 2170 | 6640 | 34800 | 6210 | 3150 | |
| | | Santa Cruz CIEP João XXIII | PM _{2,5} | 12,4 | 5650 | 240 | 0720 | 4980 | 0010 | 0120 | 120 | 050 | 5890 | 1560 | 2130 | 7980 | 8120 | 4420 | 5630 | |
| | | | PTS | 63,1 | 4170 | 1650 | 0700 | 6250 | 0120 | 1320 | 132 | 0 | 350 | 49800 | 3680 | 3170 | 7650 | 54000 | 6950 | 3290 |
| | | Santa Cruz Conjunto Alvorada | PM _{2,5} | 12,1 | 5540 | 280 | 0680 | 4600 | 0060 | 0150 | 150 | 050 | 7340 | 1320 | 1830 | 6200 | 7860 | 3920 | 5450 | |
| | | | PTS | 88,5 | 3550 | 2540 | 0700 | 2340 | 0 | 0170 | 291 | 0 | 11210 | 2790 | 3370 | 8940 | 12580 | 9370 | 2820 | |
| PAULIN O <i>et al.</i> (2014) | RMRJ Duque de Caxias (2008- 2009) | Polícia Rodoviária Federal | PM _{2,5} | 21,2 | <LD | 37 | - | - | 13 | 101 | - | <LD | 3 | - | - | - | - | - | 38 | |
| | | | PM ₁₀ | 42,2 | 148 | 241 | - | - | 19 | 394 | - | 80 | 9 | - | - | - | - | - | 78 | |
| | | Cora Coralina | PM _{2,5} | 45,8 | 230 | 229 | - | - | 52 | 458 | - | 93 | 10 | - | - | - | - | - | - | 43 |
| | | | PM ₁₀ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | Adelina de Castro | PM _{2,5} | 36,0 | 66 | 112 | - | - | 24 | 125 | - | 28 | 5 | - | - | - | - | - | - | 75 |
| | | | PM ₁₀ | 80,7 | 424 | 503 | - | - | 34 | 775 | - | 149 | 16 | - | - | - | - | - | - | 135 |

| Autor | Locais monitorados | MP - □g/m³ | Al | Ca | Cd | Cr | Cu | Fe | K | Mg | Mn | N _a | Ni | P | Pb | Ti | V | Zn | | |
|--|---------------------------|---|-------------------|----------|--------|----------|------------|------------|------------|------------|----|----------------|-----------|---|------------|----|------------|--------|--------|-------|
| MAIA <i>et al.</i> (2014) | RMRJ (mar- agos/10) | Duque de Caxias Polícia Rodoviária Federal | PM _{2,5} | 36, 1 | - | 63,1 | 0,5 | 1,2 | 19,8 | 81 | - | 17,5 | - | - | 1,5 | - | 21,9 | - | <LD | 73,8 |
| RODRÍGU EZ- COTTO <i>et al.</i> (2014) * | RMRJ (2009- 2010) | Duque de Caxias | PM ₁₀ | 71, 1 | 0,1313 | - | 0,009 2 | 0,0039 | 0,259 1 | 0,133 3 | - | - | - | - | 0,005 8 | - | 0,007 7 | 0,0038 | 0,0053 | 2,636 |
| | | Santa Cruz CIEP João XXII | PM _{2,5} | 29, 4 | <0,06 | - | - | 0,001 | 0,021 | 0,071 | - | - | 0,01 7 | - | <0,01 | - | - | 0,005 | 0,016 | 1,7 |
| | | Santa Cruz Conjunto Alvorada | PM _{2,5} | 21, 1 | <0,06 | - | - | <0,00 4 | 0,035 | 0,042 | - | - | 0,01 2 | - | 0,001 | - | - | 0,002 | 0,017 | 0,339 |
| | | Centro | PM ₁₀ | 46, 5 | 0,0980 | - | 0,004 2 | 0,000 | 3,645 | 0,124 0 | - | - | - | - | 0,010 9 | - | 0,006 9 | 0,0038 | 0,0165 | 2,955 |
| | | Seropédica | PM _{2,5} | 27, 8 | <0,06 | - | - | 0,001 | 0,043 | 0,071 | - | - | 0,01 9 | - | <0,01 | - | - | 0,003 | 0,014 | 0,713 |
| | | | PM ₁₀ | 34, 2 | 0,1020 | - | 0,000 7 | 0,000 | 0,080 8 | 0,028 2 | - | - | - | - | 0,000 | - | 0,000 | 0,0004 | 0,000 | 1,540 |
| LOYOLA <i>et al.</i> (2012) | RMRJ jan- abril /09 | Jardim Botânico | PTS | 53, 7 | 1095 | 503 8 | - | 13 | 179 | 4101 | - | 132 0 | 54 | - | - | - | - | 7 | 128 | |
| | | | PM ₁₀ | 22, 9 | 427 | 299 7 | - | <LOD a | 87 | 994 | - | 803 | 14 | - | - | - | - | - | 5 | 39 |
| | | | PM _{2,5} | 29, 2 | <LODa | 60 | - | <LOD a | 35 | 307 | - | 21 | 5 | - | - | - | - | - | 2 | 20 |

| Autor | Locais monitorados | MP - $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Al | Ca | Cd | Cr | Cu | Fe | K | Mg | Mn | Na | Ni | Pb | Ti | V | Zn | | |
|--------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|------------------|------|------|------|-----|-----|-----|------|----|-----|-----|----|-----|-----|----|---|------|
| GIODA <i>et al.</i> (2004) | Volta Redonda (dez/95- maio/96) | Feema | PTS | 163 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | |
| | | Belmonte | PTS | 116 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | |
| | | Retiro | PTS | 95 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | |
| | | Aeroclube | PTS | 54 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | |
| | | Conforto | PTS | 82 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | |
| | Volta Redonda (abr-mai/99) | Feema | PTS | 154 | - | - | 5 | - | 70 | 3200 | - | - | 200 | - | 20 | 90 | - | - | 6900 |
| | | | PM ₁₀ | 78 | - | - | 8 | - | 50 | 3000 | - | - | 200 | - | 20 | 130 | - | - | 6000 |
| | | Belmonte | PTS | 110 | - | - | 14 | - | 190 | 5200 | - | - | 300 | - | 30 | 180 | - | - | 4200 |
| | | | PM ₁₀ | 65 | - | - | 4 | - | 160 | 3700 | - | - | 200 | - | <LD | 180 | - | - | 3400 |
| | | Retiro | PTS | 90 | - | - | <LD | - | 200 | 4300 | - | - | 200 | - | 15 | 150 | - | - | 3500 |
| | | Aeroclube | PTS | 68 | - | - | <LD | - | 97 | 2100 | - | - | 100 | - | 17 | 610 | - | - | 3600 |
| | | Centro de Pesquisas | PTS | 87 | - | - | <LD | - | 242 | 3200 | - | - | 200 | - | <LD | 90 | - | - | 2400 |
| | | | PM ₁₀ | 44 | - | - | <LD | - | 580 | 1400 | - | - | 100 | - | <LD | 110 | - | - | 4300 |
| LOYOLA <i>et al.</i> (2006) | Região do Médio Paraíba | Barra Mansa | PTS | 65,9 | 3988 | 5617 | 1 | 4 | 65 | 1668 | - | 621 | 88 | - | 2 | 14 | - | - | 488 |
| | | Jardim Paraíba (set/04-Jul/05) | PTS | 57,3 | 5297 | 7217 | 0 | 5 | 503 | 1669 | - | 629 | 97 | - | 2 | 10 | - | - | 6644 |
| | | Resende - (nov/04-jul/05) | PTS | 41,7 | 4031 | 4959 | 0 | 115 | 104 | 903 | - | 450 | 63 | - | 2 | 2 | - | - | 4941 |
| | | Volta Redonda (març/04-jul/05) | PTS | 48,9 | 4477 | 6266 | 0 | 4,0 | 91 | 939 | - | 550 | 65 | - | 2 | 3 | - | - | 5694 |

| Autor | Locais monitorados | MP - $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Al | Ca | Cd | Cr | Cu | Fe | K | Mg | Mn | Na | Ni | Pb | Ti | V | Zn | | |
|------------------------------------|---------------------------------------|--|----------------------|------|------------|-----------|-------|------|-----------|------------|------------|------|-----------|----------|-----|----------|------------|------|-----------|
| SELLA <i>et al.</i> (2006) | ERJ Cabo Frio (fev/04 - jan/05) | Local 1 - Em frente ao mar de Arraial do Cabo- | PTS | 204 | - | 2200 | - | - | 2770 0 | - | 3790 | - | 8100 | - | - | - | 90600 0 | 4430 | 1520 0 |
| | | Local 2 - Rio Bonito. a 50 Km do mar | PTS | 35,7 | - | 2980 | - | - | 3890 0 | - | 5480 | - | 1220 0 | - | - | - | 15600 0 | 2460 | 2300 0 |
| NASCIMENTO <i>et al.</i> (2011) | ERJ (15 jan- 25 ago./02) | Angra dos Reis Ilha Grande | PTS | - | - | - | - | - | - | - | - | 11 | - | - | 4,3 | - | - | - | |
| MARIANI <i>et al.</i> (2007) | RMRJ (out/98 - set/99) | Niterói | PM _{2.5} | 25,7 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| | | | PM _{2.5-10} | 17,1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ARTAXO <i>et al.</i> (1993) | Amazônia a (julh/90- abr/92) | Cuiabá | PM _{2.5} | 10,9 | 10400 0 | 3240 0 | - | 3790 | 1530 | 19900 0 | 36900 0 | - | 4000 | - | 570 | 168 0 | 7680 | - | 6390 |
| | | Serra do Navio | PM _{2.5} | 14,2 | 20900 0 | 6200 0 | - | 2510 | 1320 | 14000 0 | 37500 0 | - | 4130 | - | 170 | 820 | 15900 | 1200 | 3690 |
| GODOY <i>et al.</i> (2005) | Santa Catarina | Verão/199 9 | PM _{2.5} | 7,30 | 134 | - | 0,047 | - | 0,44 | 57 | 99,2 | 38,1 | 0,97 | 217 | - | 1,3 | - | 0,61 | 5,4 |
| | | | PM ₁₀ | 26,9 | 926 | - | 0,027 | - | - | 325 | 267 | 207 | 5,4 | 107 5 | - | 1,4 | 52,8 | 1,7 | 7,2 |
| | | Inverno /2000 | PM _{2.5} | 8,31 | 112 | - | 0,19 | - | 1,2 | 59 | 172 | 50,0 | 1,8 | 147 | - | 5,7 | 8,2 | 0,63 | 34 |
| | | | PM ₁₀ | 19,5 | 1032 | - | 0,084 | - | 1,6 | 431 | 359 | 186 | 10,0 | 738 | - | 3,9 | 63,2 | 1,6 | 20,9 |

| Autor | Locais monitorados | | MP - $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | | Al | Ca | Cd | Cr | Cu | Fe | K | Mg | Mn | Na | Ni | Pb | Ti | V | Zn |
|------------------------------|--|---------------------------------|---|------|----|----|-----------|----|-----------|----|---|----|----|----|-----------|-----------|----|------------|-----------|
| SOUZA <i>et al.</i> (2010) | São Paulo (24/2/2004 a 24/2/2005) | São José dos Campos | PM _{2,5} | 15,7 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | | PM _{2,5-10} | 14,8 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | | PM ₁₀ | 31,2 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| SILVA <i>et al.</i> (2014) | Bahía | Ilha de Bananeira | PM | - | - | - | - | - | 14,5 0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | Porto Aratu | PM | - | - | - | - | - | 164, 3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| MKOMA <i>et al.</i> (2014) | Bahía (2010) | Porto de Aratu | PM ₁₀ | 24,8 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | | PM _{2,5} | 13,9 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| MATTEI <i>et al.</i> (2010)* | Porto Rico (nov/00 - dez/01) | Guaynabo urbana/industrializada | PM _{2,5} | 11,6 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | Fajardo reserva natural | PM _{2,5} | 8,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Porto Rico (nov e dez/00 e mar/01 - set/01) | Guaynabo | PM _{2,5} (polar orgânico) | 11 | - | - | 216, 8 | - | 1401 | - | - | - | - | - | 292, 6 | 354, 7 | - | 3410, 1 | 985, 4 |
| | | | PM _{2,5} (não-polar orgânico) | | - | - | 192, 7 | - | 370, 2 | - | - | - | - | - | 386, 9 | 358, 3 | - | 347,9 | 418, 8 |
| | | Fajardo | PM _{2,5} (não polar orgânico) | 7,9 | - | - | 193, 5 | - | 110, 1 | - | - | - | - | - | 224 | 357, 3 | - | 306,8 | 220, 8 |

[illegible]

| Autor | Locais monitorados | | MP - $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Al | Ca | Cd | Cr | Cu | Fe | K | Mg | Mn | Na | Ni | Pb | Ti | V | Zn | |
|----------------------------------|--|-----------------------------|-------------------------------|--------|----|-----|-------|-------|-------|-------|-----|----|-------|----|-------|-------|------|-------|------|
| WALLACE <i>et al.</i> (2009) | Canada- Ontário (2003 - 2007) | 02:00h | PM _{2.5} | 6,8 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| | | 02:00h | | 10,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | |
| | | 14:00h | | 8,4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| | | 14:00h | | 7,2 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| TRAVERSI <i>et al.</i> (2009) | Itália (jan-dez/06) | Torino | PM _{2.5} | 46,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| | | Pavia | PM _{2.5} | 34,8 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| | | Verona | PM _{2.5} | 37,3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| PATERAKI <i>et al.</i> (2012) | Grécia- Atenas (jun/03 - dez/08) | Subúrbio Aghia Paraskevi | PM _{2.5} | 17,7 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| | | | PM _{2.5-10} | 16,2 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| | | | PM ₁₀ | 34,1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| DUBEY <i>et al.</i> (2012) | Índia - Dhanbad. Jharkhand (dez/08 - jan/09) | Mineração de Carvão | PM ₁₀ | 254,5 | - | - | 057 | 277,5 | 3190 | 14500 | - | - | 914,5 | - | 10,05 | 179 | - | - | 1215 |
| | | Não Mineração de carvão | | 117,5 | - | - | 42,5 | 272,5 | 12255 | 10322 | - | - | 256,5 | - | 15,1 | 376,5 | - | - | 1292 |
| KHANNA <i>et al.</i> (2015) | Índia (dez/13 - jan/14) | Delhi | PM _{2.5} | 286,23 | - | 1,2 | 0,008 | 0,006 | 0,06 | 1,1 | 3,0 | - | 0,06 | - | 0,005 | 0,4 | 0,08 | 0,003 | 0,3 |

Nota: LD - limite de detecção

*metais ng m-3

3.4.

Modelos de previsão de PM na qualidade do ar

Lugares onde há pouca circulação de ar, devido às condições geográficas e meteorológicas desfavoráveis, podem favorecer episódios críticos de alta poluição atmosférica (PEREZ *et al.*, 2000). Entretanto, se as autoridades conseguissem prever tais episódios, poderiam acionar medidas preventivas, a fim de proteger os cidadãos, tais como, o fechamento de indústrias e restrição de circulação de veículos, com objetivo de reduzir emissões antropogênicas, pois certamente as concentrações futuras seriam menores do que as previstas (PEREZ e REYES, 2002).

Logo, seria muito conveniente que as cidades (agências ambientais) tivessem um modelo de previsão de qualidade do ar confiável, que pudesse fornecer informação de episódios futuros, para que as autoridades tenham tempo hábil para implementar ações paliativas para melhoria da qualidade do ar, além de permitir alertar a população sobre futuras condições adversas com antecedência (PEREZ e REYES, 2006).

Nos últimos anos, métodos estatísticos clássicos e métodos de redes neurais têm sido utilizados por diversos autores para a previsão de curto prazo para gases e material particulado na qualidade do ar (PEREZ e REYES, 2002; ABDULWAHAB *et al.*, 2005; PEREZ e REYES, 2006; GRIVAS e CHALOULAKOU, 2005; MARKOVIC *et al.*, 2008; DÍAZ-ROBLES *et al.*, 2008; ANDRIC *et al.*, 2009; CHATTOPADHYAY e CHATTOPADHYAY, 2011; PEREZ, 2012; UL-SAUFIE *et al.*, 2013; GENNARO *et al.*, 2013; LUNA *et al.*, 2014) como forma de fornecer subsídio para a gestão da qualidade do ar em diferentes partes do mundo (PEREZ, 2012).

Estes modelos têm sido implantados para prever concentrações médias de poluentes atmosféricos com horas ou dias de antecedência, para que as autoridades tenham tempo de acionar seus planos de contingência. Como estes são fenomenológicos, eles usam dados de poluição do passado e/ou algumas informações meteorológicas para prever concentrações futuras. Entretanto, é percebida uma preferência pelos modelos químicos determinísticos, cuja precisão das previsões nas cidades não são maiores do que as obtidas por modelos estatísticos (STERN *et al.*, 2008; KONOVALOV *et al.*, 2009). Além disso,

segundo FERNANDO *et al.* (2012), modelos estatísticos são muito mais fácil, mais rápido e mais económico de implantar.

Existem ainda poucos trabalhos sobre modelos de previsão para PM_{2.5} (PEREZ e REYES, 2000; MCKENDRY, 2002; ORDIERES *et al.*, 2005; THOMAS e JACKO, 2007; PEREZ e SALINE, 2008; VOUKANTSIS *et al.*, 2011). No entanto, é importante continuar a trabalhar nesta linha de pesquisa e tentar encontrar o modelo de previsão mais adequado, devido aos problemas de saúde cujo este poluente é associado.

Como é sabido que o material particulado tem uma distribuição não-linear (ORDIERES *et al.*, 2005), muitos pesquisadores então vem desenvolvendo redes neurais artificiais (ANN), como uma ferramenta não-linear, de previsão de qualidade do ar (PEREZ e REYES, 2002; PEREZ e REYES, 2006; THOMAS e JACKO, 2007), pois além de resolver grande número de problemas, tem se mostrado mais eficiente do que as modelagens e métodos estatísticos tradicionais (HORNIK, 1993; MASTERS, 1993; GENNARO *et al.*, 2013).

Modelos de redes neurais artificiais têm sido usados para a previsão de um vasto número de poluentes, com diversas escalas de concentrações e tempo (COMRIE, 1997; GARDNER e DORLING, 1998; THOMAS e JACKO, 2007; LUNA *et al.*, 2014) e tem apresentado muito bons resultados, sendo consideradas como um método confiável para previsões ambientais. Além disso, numerosos estudos expressam que o desempenho da ANN é geralmente superior em comparação com os métodos estatísticos tradicionais, como a regressão múltipla, classificação e árvores de regressão e modelos auto-regressivos (GARDNER e DORLING, 1998; PEREZ *et al.*, 2000; CHALOULAKOU *et al.*, 2003; PEREZ e SALINI, 2008; GENNARO *et al.*, 2013).

Todos os artigos de previsão de qualidade do ar sinalizaram que a escolha adequada de variáveis de entrada pode ser a etapa mais importante da modelagem estatística. No estudo realizado por GRIVAS e CHALOULAKOU (2005) foi observada uma redução de 65-70 % do RMSE quando adicionada as informações das condições meteorológicas locais, aumentando consideravelmente a precisão do modelo. Pois, a qualidade do ar é extremamente depende das condições meteorológicas locais.

Embora as relações estatísticas entre as condições meteorológicas e as concentrações de poluentes atmosféricos possam sugerir o uso de modelos de

regressão linear multivariada, as relações poluição/meteorologia são tipicamente complexas e têm propriedades não-lineares que podem ser melhor representadas por ANN. Na publicação de GARDNER e DORLING (1998) é relatado que a previsão de concentrações de material particulado deve ser mais difícil do que para gases poluentes comuns, devido à complexidade dos processos que controlam a sua formação, transporte e remoção na atmosfera. Por esta razão, é esperado bons resultados da predição por ANN, dada a sua capacidade para capturar altamente o caráter não-linear destes processos.

No Brasil, nenhuma agência ambiental tem atualmente modelos de previsão da qualidade do ar sendo operado a pleno, para que pudessem adotar planos de contingência para episódios críticos de qualidade do ar.

Na América Latina, o Chile é o único país a fazer uso de modelos de previsão. Isto se deve ao fato da poluição do ar ser motivo de grande preocupação para a população da região metropolitana de Santiago nos últimos 15 anos, já que foi considerada uma das cidades mais poluídas do continente americano, juntamente com São Paulo e Cidade do México (PEREZ e REYES, 2006). Este fato provavelmente motivou as inúmeras pesquisas com modelos de previsão desenvolvidos para esta cidade, tal como aqueles construídos por PEREZ (2000), PEREZ e REYES (2002), PEREZ e REYES (2006), PEREZ e SALINE (2008).

Entretanto, a agência ambiental de Santiago, capital do Chile, tem utilizado modelo de previsão desenvolvido por seus técnicos (um modelo linear, não publicado) desde 1999. Este modelo lhes permite impor restrições às emissões de antecedência, antes que níveis perigosos sejam atingidos (PEREZ e REYES, 2002). As autoridades da cidade de Santiago impõem restrições às emissões nos dias em que se espera que o máximo de 24 h de concentração de PM_{10} exceda $240 \mu g m^{-3}$, pois esse dia será considerado em situação de "pré-emergência". De acordo com a Organização Mundial de Saúde (1979), este limite é da ordem de grandeza do valor máximo que os seres humanos podem ser expostos sem colocar um risco grave para a saúde.

PEREZ *et al.* (2000) aplicaram ANN para prever as concentrações de $PM_{2.5}$ na atmosfera da cidade de Santiago, a qualquer hora do dia, pelo ajuste de uma função das concentrações médias horárias medidas no dia anterior obtidas de uma estação de monitoramento. Foram realizados dois modelos ANNs, um com a entrada de somente dados de concentração de $PM_{2.5}$ e outro associando as

condições meteorológicas (temperatura, umidade relativa e velocidade do vento). As previsões realizadas com adição das informações meteorológicas ao modelo apresentaram resultados ligeiramente melhores.

Em 2002 foi publicado um novo estudo para cidade de Santiago, onde PEREZ e REYES (2002) desenvolveram um modelo ANN que utilizava como valores de entrada os dados de concentrações de PM_{10} medidos até 18 h no presente dia, além dos valores previstos de variáveis meteorológicas, a fim de prever o nível alcançado pela máxima média móvel de 24 h (24 MA) da concentração de PM_{10} , no dia seguinte. Os resultados revelaram que dentre as variáveis meteorológicas de entrada mais relevante, a diferença entre a temperatura máxima e mínima prevista era a mais importante. Os erros na previsão eram na ordem de 20 %.

PEREZ e REYES (2006) anos mais tarde publicaram outro estudo sobre a aplicação de um modelo de ANN integrado, com objetivo de fazer previsões da máxima média de 24 h de concentrações de PM_{10} com 1 dia de antecedência. As entradas para o modelo foram concentrações medidas até 19 h de cinco estações de monitoramento da cidade de Santiago do presente dia, além das medidas e valores de previsão de variáveis meteorológicas. Os resultados das previsões seriam distribuídos em três níveis ou classes de qualidade do ar: boa (A), ruim (B) e crítico (C). De acordo com o valor da máxima observada média de 24 h de PM_{10} (MO) em movimento, o dia seria classificado como um dia de classe A (bom), se $MO < 195 \mu g m^{-3}$, classe B (ruim), se $195 \mu g m^{-3} < MO < 240 \mu g m^{-3}$ ou classe C (crítico), se $MO > 240 \mu g m^{-3}$. A condição definida para a cidade inteira seria aquela observada pela pior classe dentre todas as estações de monitoramento oficiais. Após a classificação da cidade, acionaria o plano de contingência, onde em dias de classe B, 40 % dos veículos automóveis sem catalisador não poderiam circular. Em dias de classe C, 60 % dos veículos sem conversor catalítico e 20 % daqueles com conversor catalítico não seriam autorizados a circular. Além disso, nos dias da Classe C, uma série de indústrias identificadas como emissoras de poluentes seriam obrigadas a parar de operar. Valores de previsão utilizando o modelo ANN foram comparados com os resultados obtidos com um modelo linear com as mesmas variáveis de entrada e com persistência. De acordo com os resultados apresentados, em geral, o modelo ANN mostrou-se mais preciso, pois os modelos lineares (MLR e ARIMA) não conseguiram prever as concentrações extremas (episódios críticos de poluição do ar).

Em 2008, Perez e Saline publicaram um novo estudo sobre a capacidade de três tipos de métodos de previsão das máximas média das 24 h das concentrações de $PM_{2.5}$ com um dia de antecedência: uma rede neural multicamadas, um algoritmo linear e um algoritmo de agrupamento. As variáveis de entrada foram concentrações medidas em quatro estações de monitoramento e informação meteorológicas medidas e previstas. Os resultados mostraram que embora os três métodos possam ser usados como ferramentas operacionais, o algoritmo de agrupamento pareceu ser mais preciso na detecção de situações de altas concentrações.

A primeira década dos anos 2000 foi muito rica em publicações que avaliaram os modelos de previsão para material particulado atmosférico no mundo. Mas, somente o Chile tem avançado neste tipo de pesquisa na América do Sul.

ORDIERES *et al.* (2005) analisou e comparou topologias diferentes de ANN para a previsão das concentrações diárias de $PM_{2.5}$ em uma região fronteira entre o México e EUA, com até 16 h de antecedência, acrescentando informações das condições meteorológicas locais (velocidade do vento, direção do vento, umidade relativa e temperatura). As três topologias estudadas foram: Perceptron de múltiplas camadas (do inglês, *Multiple linear Perceptron*, MLP), Função de base radial (do inglês, *Radial Base Function*, RBF) e Quadrado do Perceptron das múltiplas camadas (do inglês, *Square Multiple linear Perceptron*, SMLP). Os resultados de três topologias diferentes de redes neurais foram comparados de forma a identificar seus pontos fortes e fracos. Além disso, dois modelos clássicos foram construídos (um modelo de persistência e outro de regressão linear), de modo a comparar seus resultados com os fornecidos pelos modelos de redes neurais. Os resultados demonstraram claramente que os modelos ANN não só superaram os modelos clássicos, mas também apresentaram valores bastante semelhantes entre topologias diferentes. A RBF mostrou-se ser a rede com os tempos mais curtos de treinamento, combinado com uma maior estabilidade durante a fase de previsão, caracterizando, assim, esta topologia como uma solução ideal para o seu uso em aplicações ambientais.

Ainda no ano de 2005, GRIVAS e CHALOULAKOU (2005) publicaram um estudo que aplicou três modelos de redes neurais a cidade de Atenas, na Grécia, para previsão horária de PM_{10} . Os dados de alimentação foram dados horários de

PM₁₀ de quatro estações de monitoramento e de variáveis meteorológicas (temperatura, pressão atmosférica, precipitação, umidade relativa, radiação solar, velocidade e direção do vento). A arquitetura de rede neural utilizada foi *feed-forward*, com a topologia de MLP. O primeiro modelo usou o conjunto completo de variáveis de entrada (MLPf), o segundo usou as variáveis selecionadas por um algoritmo genético de processo de otimização (GA-MLP) e o terceiro foi desenvolvido sem as variáveis meteorológicas de entrada (MLP_{no met}). Os resultados dos modelos de ANN foram bastante satisfatórios, com valores do coeficiente de determinação (R^2) variando entre 0,50 e 0,67 para os quatro locais e os valores do índice de concordância entre 0,80 e 0,89. O desempenho dos modelos de redes neurais examinados foi superior em comparação com vários modelos de regressão linear que foram desenvolvidos em paralelo. Por esta razão, os modelos de redes neurais foram adotados em tempo real para previsão das concentrações horárias de PM₁₀ durante os dias dos Jogos Olímpicos de Atenas em 2004. Os resultados mostraram que a o RMSE do conjunto de treino variou de 11,22-36,63 $\mu\text{g m}^{-3}$ e das validações de 12,59-37,32 $\mu\text{g m}^{-3}$. Os piores resultados foram verificados quando as redes neurais não fizeram uso das informações meteorológicas.

VOUKANTSIS *et al.* (2011) propôs uma metodologia que consiste em análise de componentes principais e ANN, a fim de inter-comparar a qualidade do ar e dados meteorológicos, além de prever os níveis de concentração de poluentes atmosféricos (PM₁₀ e PM_{2.5}) em áreas urbanas de Salónica (Grécia) e Helsinque (Finlândia). Os resultados demonstraram um índice de concordância entre os dados medidos e modelados das concentrações de PM₁₀ entre 0,80 e 0,85 e RMSE de 5,88-26,58 $\mu\text{g m}^{-3}$. Segundo VOUKANTSIS *et al.* (2011), estes parâmetros estatísticos indicam um melhor desempenho dos parâmetros de previsão da qualidade do ar, quando comparado com estudos anteriores correspondentes. Verificou-se também que o desempenho dos modelos de previsão das concentrações médias diárias de PM₁₀ não foi substancialmente diferente para ambas as cidades, apesar das grandes diferenças dos dois ambientes urbanos.

GENNARO *et al.* (2013) desenvolveram uma ANN para prever, com 1 dia de antecedência, concentrações diárias de PM₁₀ em dois ambientes contrastantes no nordeste da Espanha, um sítio regional (Montseny), e outro

urbano (Barcelona), que é altamente influenciado pelas emissões veiculares. Os dados de entrada do modelo foram as concentrações horárias de PM_{10} , dados meteorológicos locais e de informações sobre a origem das massas de ar, como por exemplo, a poeira do Saara. Os índices de desempenho das previsões mostraram melhores resultados para Montseny ($R^2 = 0,86$) do que para Barcelona ($R^2 = 0,73$), que sofre mais influencia de fontes locais e algumas vezes inesperadas. Além disso, uma análise de sensibilidade foi realizada para compreender a importância das diferentes variáveis de entrada, a qual mostrou que a meteorologia local e origem das massas de ar são fatores fundamentais para os modelos de previsão.

UL-SAUFIE *et al.* (2013) desenvolveu modelo de previsão de concentração de PM_{10} para os próximos 1, 2 e 3 dias para Negeri Sembilan, Malasia, com uma abordagem diferente dos demais estudos apresentados, que realizavam, em geral, previsões para as próximas 24 horas para o dia seguinte. Eles usaram MLR e ANN, combinando-as com PCA. Os resultados mostraram que os modelos PCA combinados com MLR e ANN melhoraram a precisão de todos os três dias de antecedência da previsão de concentração de PM_{10} , pois foram observados RMSE de $14,23 \mu g m^{-3}$ (MLR) e $13,99 \mu g m^{-3}$ (ANN) para o dia seguinte e $23,03 \mu g m^{-3}$ (MRL) e $22,42 \mu g m^{-3}$ (ANN) para os próximos 3 dias. Contudo, quando combinados estes modelos ao PCA, os RMSE foram ainda menores, $11,34 \mu g m^{-3}$ (PCA-MLR) e $11,11 \mu g m^{-3}$ (PCA-ANN) para o dia seguinte e $18,27 \mu g m^{-3}$ (PCA-MLR) e $15,64 \mu g m^{-3}$ (PCA-ANN) para os próximos 3 dias.

No estudo realizado por THOMAS e JACKO (2007), um modelo de regressão linear e um modelo de ANN foram desenvolvidos para prever $PM_{2.5}$ horária e as concentrações de monóxido de carbono (CO) em Indiana, nos EUA. Os dados de entrada foram dados de tráfego, concentração de poluentes, meteorológicos. Ambos os modelos tinham razoável precisão na previsão de concentração horária de $PM_{2.5}$, com $RMSE < 4 \mu g m^{-3}$. Eles concluíram que estes modelos são computacionalmente menos complicados e requerem um número menor de preditores, em comparação com os modelos determinísticos.

Nos EUA os modelos de qualidade do ar fotoquímicos determinísticos como *Community Air Quality Modelling System* da US.EPA (CMAQ) são comumente usados para gestão regulatória e planejamento de bacias aéreas

urbanas. No entanto, segundo FERNANDO *et al.* (2012), estes modelos são muito complexos, computacionalmente pesados, exigem frequentes e caras atualizações dos inventários de emissões, portanto, são impróprios para rotinas de previsão diárias da qualidade do ar.

FERNANDO *et al.* (2012) usou um modelo de rede neural artificial (EnviNNet) e um modelo determinístico fotoquímico (Models3-CMAQ) para prever a concentração de PM₁₀ em um local monitorado pela agência ambiental de Phoenix, Arizona - EUA. Os resultados mostraram que a rede neural captou de forma satisfatória picos de PM₁₀, enquanto CMAQ encontrou problemas a este respeito. Concluiu-se que ANN eram muito mais fácil, mais rápida e econômica de implantar, sem comprometer a precisão das previsões: RMSE = 25,02 $\mu\text{g m}^{-3}$ para ANN e RMSE= 34,40 $\mu\text{g m}^{-3}$ para o CMAQ.

Por fim, foi consensual dentre todos os artigos que trataram sobre modelos de previsão da qualidade do ar que os modelos de redes neurais artificiais são mais eficientes do que os modelos lineares na previsão da concentração de material particulado atmosférico. Estes estudos encontraram RMSE entre 4 a 37 $\mu\text{g m}^{-3}$ quando aplicado o modelo de redes neurais artificiais.

4. Metodologia

4.1. Área de estudo

O estado do Rio de Janeiro (RJ) encontra-se ao leste da região sudeste, delimitando-se pelo estado de Minas Gerais (MG), Espírito Santo (ES) e São Paulo (SP), além de ter sua costa leste-sul banhada pelo Oceano Atlântico (Figura 4.1).

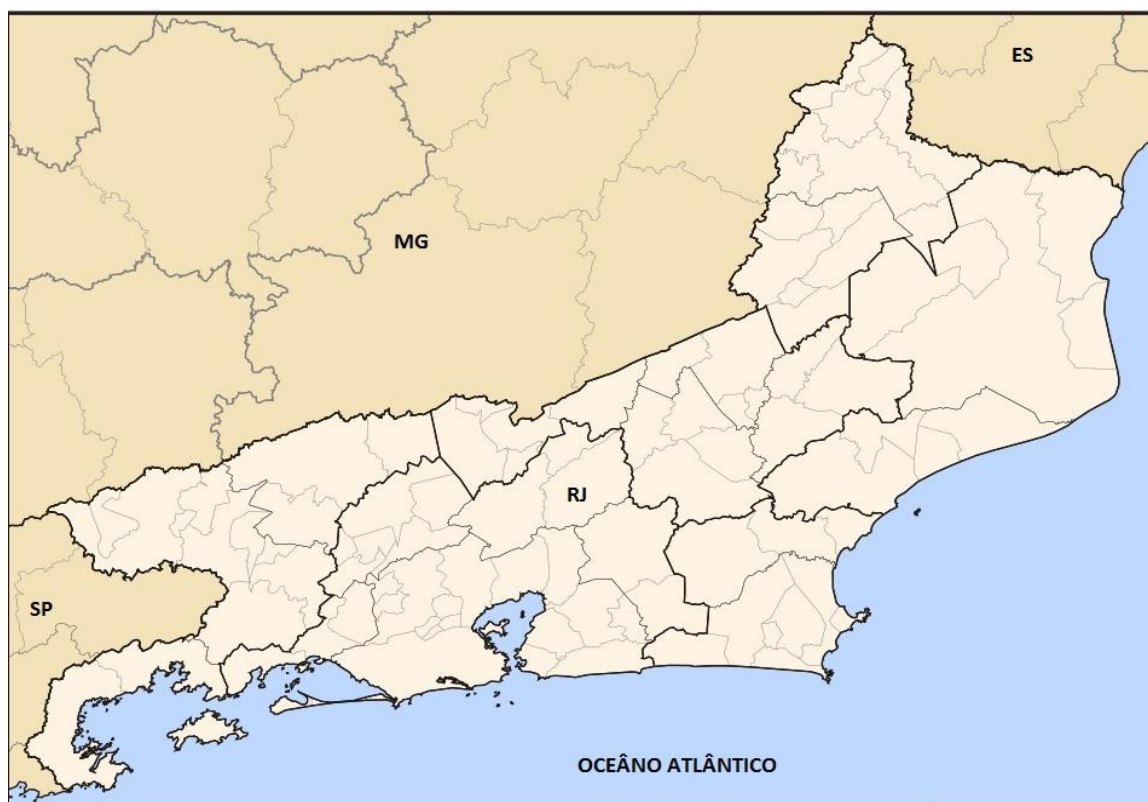


Figura 4.1: Posição geográfica do estado do Rio de Janeiro

Fonte: Própria

A paisagem do estado do Rio de Janeiro apresenta fortes contrastes: morros, vales, baías recortadas pelo litoral, dunas, restingas, praias planas, lagos e florestas tropicais naturais (INEA, 2009). A cobertura vegetal composta por matas e florestas

(naturais e plantadas) corresponde a 15 % do total da área ocupada por estabelecimentos rurais.

O Rio de Janeiro é o quarto menor estado da Federação, com uma área de 43.696,054 km². No entanto, detém o 2º lugar no Produto Interno Bruto (PIB) nacional e o 3º em população e extensão de litoral, que favorece o acesso às riquezas da plataforma continental, onde se origina a maior parte da produção de petróleo do país, que corresponde a 70 % da produção nacional de petróleo (INEA, 2009).

Segundo o INEA (2009) as principais indústrias do estado são metalúrgicas, siderúrgicas, químicas, alimentícias, mecânicas, editorial e gráfica, de papel e celulose, de extração mineral, de derivados de petróleo e naval. Em geral, estas atividades industriais têm alto ou médio potencial poluidor do ar, de acordo com critérios estabelecidos pelo INEA. Além da parcela da contribuição de emissão das atividades industriais, devem-se somar as emissões das atividades de geração de energia e, principalmente, as de origem veicular.

Devido às inúmeras fontes de emissão o INEA prioriza o monitoramento da qualidade do ar em três regiões administrativas do estado do Rio de Janeiro: Região Metropolitana, Região do Médio Paraíba e Região Norte Fluminense (INEA, 2009). Segundo o Instituto, estas regiões têm as mais variadas tipologias e fontes de emissão, ocupação industrial e densidade demográfica. A Figura 4.2 mostra a localização dessas regiões do estado.

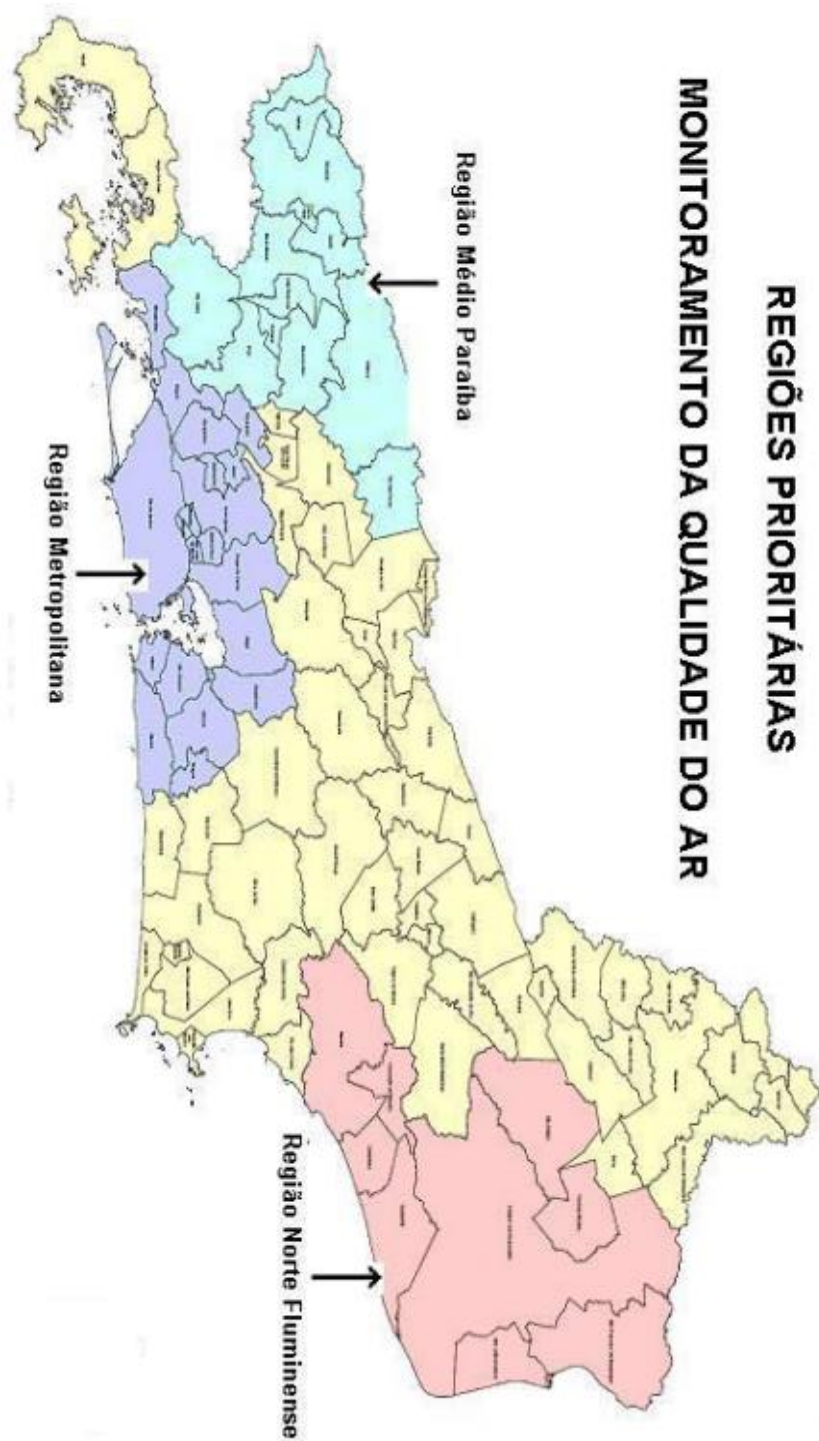


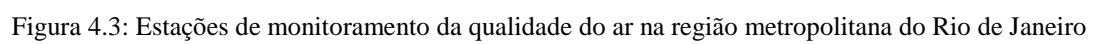
Figura 4.2: Regiões do estado do Rio de Janeiro

Fonte: INEA, 2009

4.1.1. Região metropolitana do Rio de Janeiro

A Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) congrega 21 municípios, ocupa 15,38 % da área total do estado e concentra, numa superfície de pouco mais de 6.734 km², uma população de aproximadamente 12 milhões de pessoas, cerca de 75 % da população do estado (IBGE, 2011). Das regiões metropolitanas existentes no país, a RMRJ é a que apresenta a maior densidade demográfica, aproximadamente 1.773 hab km⁻², e é a de maior grau de urbanização, 98 % (CEPERJ, 2014), responsável pela geração de cerca de 70 % da renda interna do estado e de 12,5 % da nacional (IBGE, 2011). Aliado a isto, a RMRJ possui a quinta maior frota de veículos automotores do Brasil (ANFAVEA, 2012).

Segundo o INEA (2009), o grande número de veículos e indústrias na RMRJ, em uma área de alta densidade demográfica, aliados a uma topografia irregular, paralela à orla marítima, que atua como barreira física aos ventos predominantes do mar, não permitindo a ventilação adequada das áreas situadas mais para o interior, justificou a intensificação da rede de monitoramento nessa região (Figura 4.3).



85

A RMRJ foi delimitada por quatro bacias aéreas (Figura 4.4), com três delas cruzando a cidade do RJ, sendo seccionadas pela cota 100 da carta topográfica, ou seja acima de 100 metros do nível do mar, que teriam características similares em termos de topografia, meteorologia e fontes de emissões (FEEMA, 2006).

Segundo PIRES (2005), uma das formas de fazer a gestão da qualidade do ar é delimitando as bacias aéreas, que são polígonos cuja topografia é o principal fator relacionado à dispersão e transporte dos poluentes atmosféricos, constituída por unidades de passagem de elementos em suspensão chamados de corredores de poluição (GODOY *et al.*, 2009).

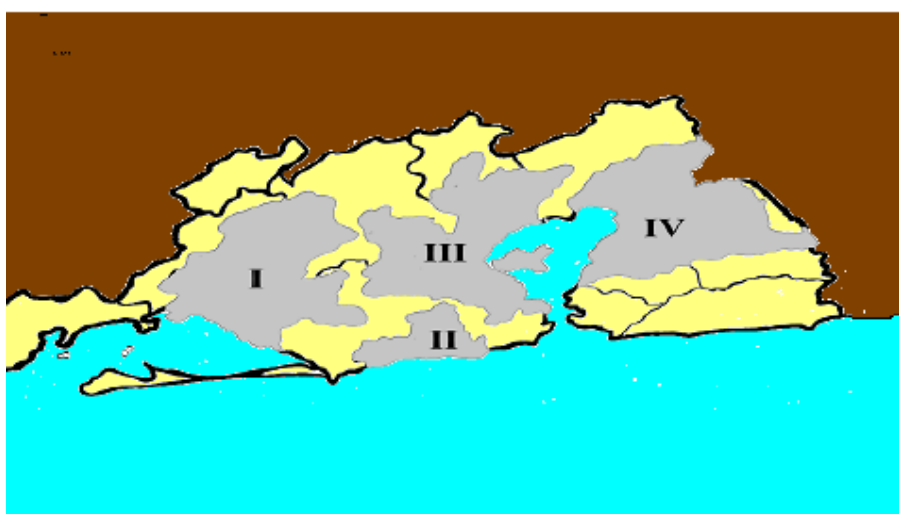


Figura 4.4: Delimitação das bacias aéreas da RMRJ

Fonte: INEA, 2009

A bacia aérea I, com uma área de 730 km², compreende aos distritos de Itaguaí e Coroa Grande, no município de Itaguaí; os municípios de Seropédica, Queimados e Japerí e as regiões administrativas de Santa Cruz e Campo Grande, no município do Rio de Janeiro. A bacia aérea II, com uma área de cerca de 140 km², envolve as regiões administrativas de Jacarepaguá e Barra da Tijuca, no município do Rio de Janeiro. A bacia aérea III ocupa uma área de cerca de 700 km² e abrange os municípios de Nova Iguaçu, Belford Roxo e Mesquita; os distritos de Nilópolis e Olinda, no município de Nilópolis; os distritos de São João de Meriti, Coelho da Rocha e São Mateus, no município de São João de Meriti; os distritos de Duque de Caxias, Xerém, Campos Elíseos e Imbariê, no município de Duque de Caxias; os

distritos de Guia de Pacobaíba, Inhomirim e Suruí, no município de Magé e as regiões administrativas de Portuária, Centro, Rio Comprido, Botafogo, São Cristóvão, Tijuca, Vila Isabel, Ramos, Penha, Méier, Engenho Novo, Irajá, Madureira, Bangu, Ilha do Governador, Anchieta e Santa Tereza, no município de Rio de Janeiro. Finalmente, a bacia aérea IV, com área de cerca de 830 km², abrange parte do Município de Niterói, além dos municípios de São Gonçalo, Itaboraí, Magé e Tanguá (INEA, 2009).

4.1.1.1. Cidade do Rio de Janeiro

A cidade do Rio de Janeiro está entre as trinta maiores megacidades do mundo, estando em segundo lugar entre as cidades brasileiras com 6 milhões de habitantes, representando 53 % da população do estado, e uma densidade demográfica de 5.265 hab km⁻² (IBGE, 2011). Além disso, possui uma frota de 2,6 milhões de veículos (DETRAN, 2012), quase 1 veículo para cada 3 habitantes e a segunda maior participação no PIB do país (IBGE, 2011).

A cidade do Rio de Janeiro é composta de regiões com características diferentes, assim como possui distintas fontes de poluição do ar. Além disso, conta com uma topografia e meteorologia complexa (PIRES, 2005 e FEEMA, 2006). Na cidade do Rio de Janeiro a topografia, devido à cadeia de montanhas, tem uma grande importância na dispersão atmosférica dos poluentes e, conseqüentemente, na qualidade do ar, pois se encontram as duas maiores florestas urbanas do mundo: o maciço da Pedra Branca e a Floresta da Tijuca. Esta última cobre uma extensão de 3.300 hectares e foi tombada pela ONU como reserva da biosfera (INEA, 2009). Outros fatores que também influenciam são a ocupação irregular do solo, a presença do mar e as Baías da Guanabara e Sepetiba (SOLURI *et al.*, 2007; GODOY *et al.*, 2009). A proximidade com o mar favorece a ventilação natural, no entanto a topografia acidentada, paralela à linha da costa, dificulta a circulação do ar (SOLURI *et al.*, 2007; GODOY *et al.*, 2009).

4.1.2. Região do Médio Paraíba

A Região do Médio Paraíba (RMP) possui uma área de aproximadamente 10.000 km² correspondendo a 21 % da área do estado e população de 844.829 habitantes. A RMP é composta pelos municípios de Resende, Barra Mansa, Volta Redonda, Barra do Piraí, Rio Claro, Piraí, Valença, Rio das Flores, Itatiaia, Quatis, Pinheiral e Porto Real (INEA, 2009). Pelo fato de estar inserida em um dos maiores eixos viários do país, a Rodovia Presidente Dutra, que liga Rio de Janeiro e São Paulo, esta região é de grande importância econômica, principalmente no que tange as atividades industriais (INEA, 2009). Na Região Industrial do Médio Paraíba destacam-se os setores associados à siderurgia, em especial a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) e o setor metal-mecânico, em Volta Redonda e outros municípios do Médio Paraíba. O setor automotivo, bem como sua cadeia produtiva (pneus, química, vidros e infraestrutura de logística industrial) localizado em Resende e Porto Real (SEA, 2011).

Os problemas ambientais relacionados à poluição do ar se devem, basicamente, ao porte, ao tipo e a localização das atividades industriais implantadas na região, bem como a intensa circulação de veículos pesados ao longo da Rodovia Presidente Dutra (INEA, 2009). O monitoramento da qualidade do ar na RMP é realizado através de 22 estações, cuja a distribuição espacial está apresentada na Figura 4.5.

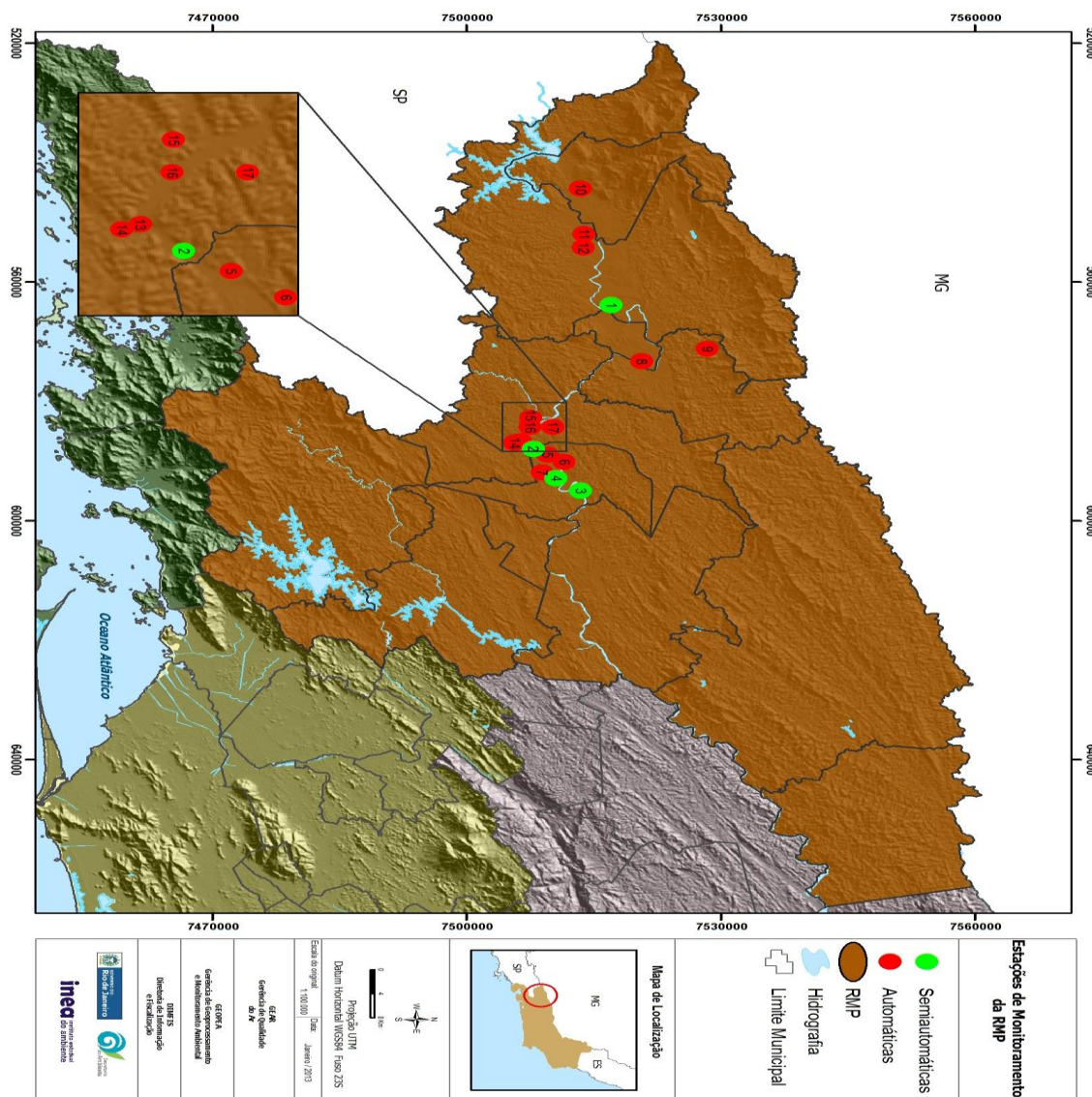


Figura 4.5: Estações de monitoramento da qualidade do ar na Região do Médio Paraíba

Fonte: Adaptado INEA, 2013

4.2. Pontos monitorados

O estado do Rio de Janeiro tem uma complexa dispersão atmosférica, pois é banhado pelo mar, recebendo influências da brisa marinha, mas por outro lado tem diversas elevações rochosas próximas à costa, o que dificulta a circulação de ar. Além disso, há um diversificado número de fontes de emissão ao longo do estado, tal como, marinhas, ressuspensão da poeira do solo, queimada, veicular e industrial.

Por esta razão, neste estudo foram adotados 15 pontos de monitoramento (Quadro 1 do Anexo), que recebem contribuição das fontes de emissão citadas.

O INEA (2013) divulgou no Relatório da Qualidade do Ar do estado do Rio de Janeiro o mapa do monitoramento de $PM_{2.5}$ do estado do Rio de Janeiro (Figura 4.6), onde se pode observar os pontos adotados neste estudo.

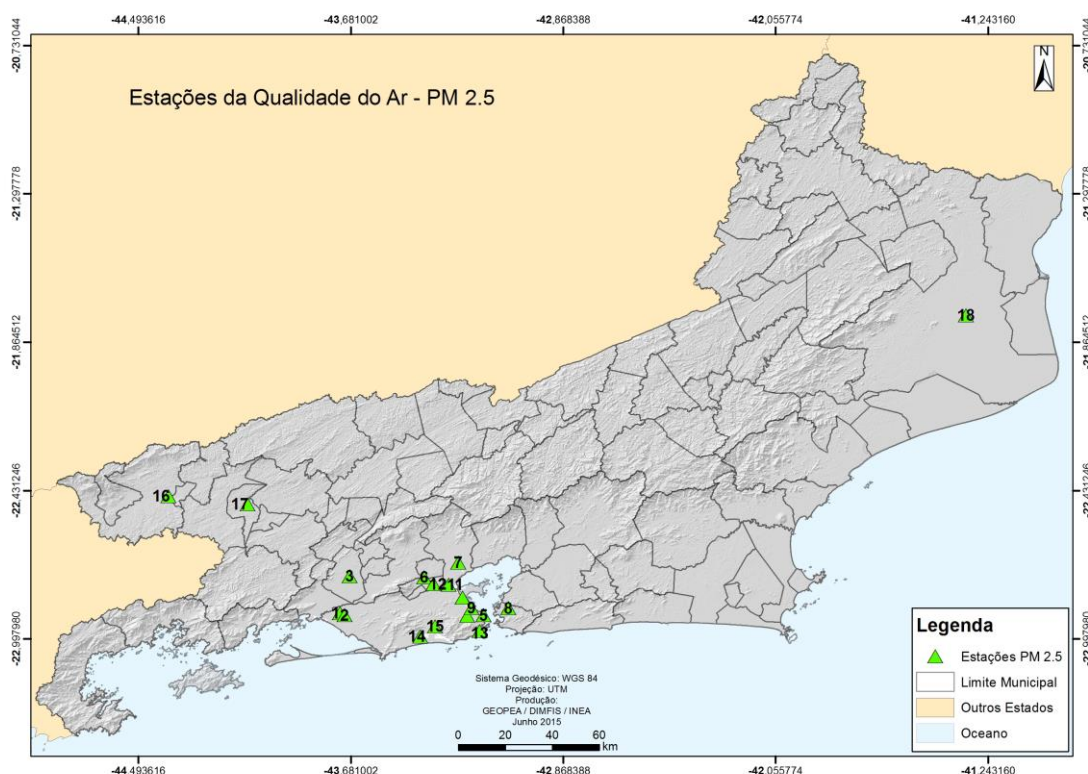


Figura 4.6: Mapa dos pontos de monitoramento de $PM_{2.5}$: 1 – Santa Cruz/Conjunto Alvorada, 2 – Santa Cruz/João XXIII, 3 – Seropédica, 4 – Maracanã, 5 – Centro, 6 – Belford Roxo, 7 – Duque de Caxias/Campos Elíseos, 8 – Fonseca/Niterói, 9 – Caju, 10 – Ramos, 11 – Duque de Caxias/INSS, 12 – São João de Meriti, 13 – Copacabana, 14 – Recreio dos Bandeirantes, 15 – Jacarepaguá/Taquara, 16 – Resende, 17 – Volta Redonda, 18 – Campos dos Goytacazes.

Fonte: Adaptado INEA, 2013

A Estação de Copacabana (CO), localizado no sul da cidade do Rio de Janeiro, é uma área altamente residencial, cuja emissão antropogênica majoritária é a veicular. CO não está localizada em qualquer bacia aérea definida pela FEEMA (2006). Como sua costa é toda banhada pelo oceano Atlântico, recebe fortes influências de brisas marítimas e consequentemente de aerossóis marinhos. Em

contra partida, tem edificações bastante altas e formações rochosas que prejudicam a dispersão atmosférica.

A estação do Recreio dos Bandeirantes (RC) está localizada em uma área residencial da zona oeste da cidade do Rio de Janeiro, com predominância de edificações que não superam quatro andares, e está muito próxima à costa litorânea, tendo como fontes de emissão as mesmas verificadas em CO. Entretanto, RC está dentro da bacia aérea II.

A estação de Jacarepaguá/Taquara (JP), na zona oeste da cidade, na bacia aérea II, é uma área residencial, com participação econômica no setor industrial, devido à presença de indústrias farmacêuticas. Entretanto, o processo de fabricação de fármacos gera baixíssimas emissões atmosféricas. No entanto, as principais fontes de poluição neste bairro são as emissões veiculares, devido à presença de muitas estradas que intensificam o fluxo de veículos na região, tal como a Linha Amarela e a Estrada dos Bandeirantes, as quais foram classificadas pela FEEMA (2004) por serem grandes emissoras de poluição atmosférica. Além disso, o bairro é rodeado por morros, o que gera maior dificuldade de dispersão de poluentes atmosféricos.

A estação de monitoramento do Centro (CE) está localizada no centro da cidade do Rio de Janeiro, na Bacia aérea III, que é uma área com grande participação na atividade econômica dedicada ao setor de comércio e serviços, com a ausência de indústrias. A principal fonte de emissão nesta área é a veicular, devido à presença de intenso tráfego. As mesmas características são observadas no Maracanã (MA), que faz fronteira com o bairro Centro. MA e CE estão localizados na bacia aérea III, porém MA está localizado em uma área residencial na zona norte da cidade.

Pode-se dizer que a principal fonte de emissão antropogênica dos bairros Centro, Maracanã, Jacarepaguá, Copacabana e Recreio é veicular, devido à presença do intenso fluxo de veículos na região. Para tentar minimizar o tráfego diário nessas áreas, as autoridades locais publicaram o Decreto municipal nº 29231/08, que proíbe a circulação de caminhões em determinadas rotas, durante os horários de pico (das 6 às 10 horas e das 17 às 20 horas).

A Estação de Ramos (RA), localizada no norte da cidade do Rio de Janeiro, na bacia aérea III, é uma área com participação econômica no setor industrial. Por conseguinte, as emissões industriais e veiculares são elevadas nesta área, devido, por exemplo, ser toda tangenciada pela Avenida Brasil, que segundo o Inventário de Emissões Região Metropolitana (FEEMA, 2004) é a avenida mais poluída da RMRJ.

A estação Belford Roxo (BR) situada na periferia da RMRJ, na bacia aérea III, está em uma área de participação econômica do setor industrial. Logo, existem fontes de emissões industriais e veiculares. A última fonte é devido à presença de uma importante rodovia federal (BR-116 – Rodovia Presidente Dutra), com o tráfego de veículos pesados que atravessam os estados do Rio de Janeiro e São Paulo. Além destas duas fontes majoritárias de emissão, há ainda a ressuspensão do solo devido a existência de vias não pavimentadas.

A estação de São João de Meriti (SJ), no bairro Jardim José Bonifácio, localizada também na periferia da RMRJ e na bacia aérea III, tem a mesma característica da cidade de Belford Roxo, pois eles são vizinhos e compartilham as mesmas peculiaridades, consequentemente sofrendo as mesmas contribuições para a qualidade do ar.

A estação de Duque de Caxias (CA), situada no bairro de Campos Elíseos, na cidade de Duque de Caxias, também localizada na periferia da RMRJ e na bacia aérea III, está em uma área de forte participação econômica no setor industrial, devido à presença do complexo petroquímico, incluindo uma refinaria e usinas termelétricas. Neste bairro há a presença de fontes de emissões industriais e veiculares, pois está próxima a BR-040 (Rodovia Washington Luiz), que liga o estado do Rio de Janeiro a Minas Gerais.

As estações de Santa Cruz (CJ e CL), também localizadas na zona oeste da cidade do Rio de Janeiro, na bacia aérea I, na fronteira da cidade de Itaguaí, têm a característica de ser uma área de forte participação econômica no setor industrial, devido à presença de um distrito industrial, que inclui duas grandes siderúrgicas e metalúrgicas. Neste local, há a presença de fontes industriais e também veicular, este último devido à presença da Rodovia Federal, que liga o estado do Rio de Janeiro a São Paulo, que é uma das maiores megacidades do mundo.

A estação de Seropédica (SE), também pertencente à bacia aérea I, está localizada no bairro da Embrapa, na cidade de Seropédica. Nesta área, a principal fonte de emissão é veicular, devido a duas das principais estradas que tangem a cidade, além da ressuspensão da poeira do solo, por estar em uma área rural, onde nem todas as vias são pavimentadas.

A estação Niterói (NF), localizada no bairro de Fonseca no município de Niterói, na bacia aérea IV, é uma área residencial, porém com grande contribuição das emissões veiculares, pois está localizada ao lado da ponte Rio-Niterói, que liga Rio de Janeiro a Niterói, cuja tem um alto fluxo de veículos circulantes diário.

A estação Volta Redonda (VG), localizada no distrito de Volta Grande na cidade de Volta Redonda, na região do Médio Paraíba, está em uma área de forte participação econômica no setor industrial, com a presença siderúrgicas e cimenteiras. Além das veiculares, devido à intensa circulação do tráfego de veículos pesados na área, para abastecimento das indústrias locais.

Por fim, a estação Resende (RS), situada no Pólo Industrial da cidade de Resende, também da região do Médio Paraíba, vizinha a cidade de Itatiaia, onde encontra-se o Parque Nacional Agulhas Negras, é uma área industrial, devido à presença das indústrias automotivas, de aço, hidrelétricas e usinas nucleares. Além destas fontes de emissão há ainda a presença da BR-116 (Rodovia Presidente Dutra), que liga os estados do Rio de Janeiro e São Paulo.

4.3.

Amostragem de PM_{2.5}

Segundo a US.EPA (2006) a técnica, mais adequada para coleta de PM é a filtração, e o equipamento mais utilizado para monitoramento da qualidade do ar é o Amostrador de Grande Volume (AGV ou Hi-Vol) por apresentar fácil manuseio e manutenção, baixo custo, portabilidade e fornecer uma boa precisão nos resultados de amostragem.

O método para determinação da concentração mássica de material particulado na atmosfera, com diâmetro aerodinâmico de até 2,5 μm (PM_{2.5}) adotado pelo INEA foi adaptado da NBR 13412 para PM₁₀ - Determinação da

concentração de partículas inaláveis pelo método do amostrador de grande volume acoplado a um separador inercial de partículas.

Neste estudo foram utilizados os dados da amostragem de material particulado coletado pelo INEA obtidos através de amostradores de grande volume acoplado a um separador inercial de partículas (AGVMP252/Energética, São Paulo, Brasil) instalados a aproximadamente 3 metros acima do nível do solo (Figura 4.7). O $PM_{2.5}$ foi coletado em filtros de fibra de vidro (Milipore), com uma vazão volumétrica de aproximadamente $1,14 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$, por 24 h (1440 min), a cada seis dias, seguindo o calendário de amostragem do INEA (Quadro 2, 3 e 4 do Anexo).



Figura 4.7: Amostrador de grande volume (Hi-Vol) acoplado a um separador inercial de partículas

Fonte: INEA, 2009

Os filtros coletados foram levados ao Laboratório de Química Atmosférica do Departamento de Química da PUC- Rio (LQA/PUC-Rio), em sacos de PVC, com lacre e com número de identificação, fornecidos pelo INEA. Os mesmos foram

acondicionados a 4° C em refrigerador, por um tempo de aproximadamente 30 dias, até a determinação.

4.4.

Determinação da concentração de PM_{2.5}

A massa do material particulado foi obtida por análise gravimétrica, medindo a massa do filtro antes e depois da coleta em balança analítica (E. Mettler, Zürich, $\pm 0,0001$ g), seguindo o método descrito na NBR 13412, semelhante ao método ASTM-D4096. As informações das massas, vazão volumétrica de ar e tempo de amostragem foram fornecidas pelo INEA, cujo realizou a amostragem.

Para a obtenção da concentração do material particulado foi considerada a vazão média do período de amostragem, corrigida para as condições-padrão (Qp) (Equação 4.1).

$$Qp = Qr \cdot \left(\frac{Pm}{Tm}\right) \left(\frac{Tp}{Pp}\right) \quad (\text{Equação 4.1})$$

Onde:

Qp = vazão média nas condições padrão, em m³ min⁻¹

Qr = vazão média nas condições reais de temperatura e pressão, em m³ min⁻¹

Pm = pressão média durante o período de amostragem ou pressão barométrica média no local de amostragem, em kPa (mmHg)

Tm = temperatura ambiente média durante o período de amostragem ou temperatura ambiente média sazonal (ou anual) local de amostragem (K)

Tp = temperatura padrão definida como 298 K

Pp = pressão padrão definida como 101,3 kPa (ou 760 mmHg)

Posteriormente, foi então calculado o volume total de ar amostrado (Equação 4.2).

$$Vp = Qp \cdot t \quad (\text{Equação 4.2})$$

Onde:

V_p = ar total amostrado em unidade de volume nas condições-padrão (m^3)

t = tempo de amostragem, em min

Por fim, foi então obtida a concentração do $PM_{2.5}$ pela Equação 4.3

$$C = \frac{(M_f - M_i) \cdot 10^6}{V_p} \quad (\text{Equação 4.3})$$

Onde:

C = concentração de massa, em $\mu g m^{-3}$

M_f, M_i = massas final e inicial do filtro, em g

4.5.

Comparação das concentrações de $PM_{2.5}$ com padrões de qualidade do ar

As concentrações de material particulado fino ($PM_{2.5}$) das estações de monitoramento estudadas foram avaliadas em relação aos padrões diários (24 h), estabelecidos pela US.EPA ($35 \mu g m^{-3}$), relativos a exposição humana de curto prazo e com os padrões anuais da US.EPA ($15 \mu g m^{-3}$), relativos a exposição de longo prazo.

4.6.

Extração de metais presentes no $PM_{2.5}$

Para a realização da extração dos metais foi necessária amostras de filtro branco (filtro de fibra de vidro, modelo AP-40 810-50, da Millipore) e de filtros com PM. Para tal, os filtros foram cortados no tamanho $3 \times 3 \text{ cm}^2$, com o auxílio de tesoura de Teflon e pesados em balança analítica (Shimadzu do Brasil, Brasil, $\pm 0,0002 \text{ g}$). Após, a alíquota do filtro foi transferida para um tubo de polipropileno de 25 mL e foi adicionado 3,0 mL de HNO_3 (16 mol L^{-1}) bidestilado (Merck, PA /purificado na PUC-Rio). Estes tubos foram fechados e aquecidos em placa de aquecimento elétrica (Modelo 510, Fisaton, Brasil) por 2 horas a 95° C , para garantir um leve refluxo, dentro de uma capela com exaustor. Em seguida foram

resfriados à temperatura ambiente e diluídos com água Milli-Q, avolumando a 25,0 mL. Os extratos foram centrifugados (Centrifuga Fanem LTDA) por, aproximadamente, 5 minutos com rotação de 3.000 rpm, para separar o material insolúvel, ficando com uma solução sobrenadante de 12 % v/v (2,0 mg L⁻¹) de HNO₃, que posteriormente foi analisada por ICP-OES. Este método de extração foi inicialmente utilizado por AMARAL, 2010.

4.7. Determinação de metais por ICP-OES

Para a determinação de metais em material particulado atmosférico foi utilizado o espectrômetro ICP-OES (Perkin Elmer, Optima DV 7300) cujas condições de operação estão reportadas na Tabela 4.1. Os brancos foram analisados em paralelo e nas mesmas condições que as amostras.

Tabela 4.1: Condições operacionais do espectrômetro Perkin Elmer Optima DV 7300

| Parâmetros | Condições normais |
|------------------------------|--------------------------|
| Vazão de Ar no Plasma | 15 L min ⁻¹ |
| Vazão de Ar no nebulizador | 0,6 L min ⁻¹ |
| Vazão de Ar auxiliar | 1,0 L min ⁻¹ |
| Potência do Equipamento | 1400 W |
| Taxa de aspiração da amostra | 1,5 mL min ⁻¹ |
| Tempo da medida | 30 s |
| Número de replicatas | 7 |

A Tabela 4.2 apresenta as linhas espectrais adotadas no espectrômetro Perkin Elmer Optima DV 7300, que tem uma faixa espectral de 167 a 753 nm, com resolução espectral de 0,006 nm a 200 nm.

A partir da solução padrão primária multielementar *Certipur Multielement Standard IV*, de 1000 mg L⁻¹ da Merck (Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Ga, K, Li, Mn, Ni, Sr, Na, Cu, In, Mg, Pb, Tl e Zn), e padrões monoelementares de V e

Ti 1000 mg L⁻¹ Titrisol® da Merck foram preparadas as curvas analíticas. Foi utilizada uma curva de calibração externa com adição do padrão interno de 0; 0,1; 0,2; 0,5 e 1,0 mg L⁻¹ para Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti e V, e outra de 0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0 mg L⁻¹ para Al, Fe, Na, K, Mg, Zn e Ca. O Y foi utilizado como padrão interno, sendo adicionados 0,10 mg L⁻¹, preparados a partir de 1,0 mg L⁻¹ do padrão monoelementar Y Titrisol® da Merck. As concentrações de Na, Ca, Mg, K e Zn são bem maiores que as dos demais analito, portanto estes foram determinados radialmente e os demais axialmente.

Tabela 4.2: Linhas espectrais adotadas para as determinações

| Elementos | Linhas espectrais (nm) |
|-----------|------------------------|
| Al | 396,153 |
| Ca | 422,673 |
| Cd | 214,440 |
| Cr | 267,716 |
| Cu | 327,393 |
| Fe | 259,939 |
| K | 766,490 |
| Mg | 280,271 |
| Mn | 257,610 |
| Na | 589,592 |
| Ni | 231,604 |
| Pb | 220,353 |
| Ti | 334,940 |
| V | 292,402 |
| Zn | 206,200 |

Para obtenção da concentração de metais presentes em todo o material particulado amostrado (C_{i1}) em mg L⁻¹ foi aplicada a Equação 4.4:

$$Ci_1 = Ci_{pm} \frac{m_{TOTPM}}{m_{CORTPM}} - Ci_{BRA} \frac{m_{TOTBRA}}{m_{CORTBRA}} \quad (\text{Equação 4.4})$$

Onde, *i* são os analitos, C_{iPM} e C_{iBRA} são as concentrações dos analitos obtidas da determinação por ICP-OES do PM e do filtro branco (mg L^{-1}), m_{totPM} e m_{totBRA} são as massas de PM total amostrada e a do filtro branco inteiro (g), m_{cortPM} e $m_{cortBRA}$ são as massas do PM e do filtro branco cortados de uma área de 9 cm^2 (g).

Para transformação da concentração para $\mu\text{g m}^{-3}$ (C_{i2}) foi aplicada a Equação 4.5.

$$Ci_2 = \frac{Ci_1 V}{Q_p t} \quad (\text{Equação 4.5})$$

Onde, *V* é o volume da solução ácida obtida da extração do PM (L), Q_p é a vazão volumétrica de ar padrão ($\text{m}^3 \text{ min}^{-1}$) e *t* é o tempo de amostragem do PM (min).

4.8.

Extração aquosa de carbono orgânico em $\text{PM}_{2.5}$

Os filtros foram cortados, com o auxílio de uma tesoura de Teflon, com um área de aproximadamente $20 \times 2,5 \text{ cm}^2$, dentro de uma capela de fluxo laminar. Logo após, estes filtros foram transferidos para tubos de polietileno de 50,0 mL (Techno Plastic Products AG, graduados e com fundo cônico) e pesados em uma balança analítica (Shimadzu do Brasil, Brasil, $\pm 0,0002 \text{ g}$). Em seguida, foram adicionados 20,0 mL de água ultrapura fresca, com o auxílio de dispensador. Para auxílio na extração, os tubos foram submetidos à agitação ultrassônica durante 10 minutos. O extrato resultante foi submetido à filtração em uma membrana de acetato de celulose com porosidade igual a $0,45 \mu\text{m}$ (Chromafil@xtra, filtro em acetato de celulose), a fim de eliminar o material insolúvel e posterior encaminhamento para determinação do carbono orgânico total (TOC). Este método de extração foi utilizado inicialmente por AMARAL, 2010.

4.9.

Determinação da concentração de carbono orgânico solúvel em água

A determinação de carbono orgânico total (do inglês, *Total Organic Carbon*, TOC) independe do estado de oxidação do carbono, além de não sofrer interferência de outros átomos ligados à estrutura orgânica. Entretanto, a concentração de TOC não é obtida diretamente pelo equipamento, pois primeiro são obtidas as concentrações do carbono total (do inglês, *Total Carbon*, TC) e do carbono inorgânico (do inglês, *Inorganic Carbon*, IC) e posteriormente, pela subtração de TC com IC, se obtém a concentração de TOC.

Para obtenção da solução padrão de IC 3,50 g de bicarbonato de sódio (Nacalai Tesque, 1000 mg C L⁻¹) e 4,41 g de carbonato de sódio (Nacalai Tesque, 1000 mg C L⁻¹), previamente secos por 2 horas a 280° C em forno mufla (Fornitec, modelo F2 DM) e esfriados em dessecador, foram dissolvidos em água ultra pura e avolumados a 1,0 L. As concentrações das soluções para obtenção da curva analítica variaram de 0,2 a 10,0 mg L⁻¹.

Para obtenção da solução padrão de TC, 2,125 g de ftalato ácido de potássio (Nacalai Tesque, 1000 mg C L⁻¹), previamente seco a 105-120°C por 1 hora e resfriado no dessecador, foram dissolvidos com água ultra pura e avolumados a 1,0 L. As concentrações das soluções para a curva analítica de TC preparadas a partir dessa solução variaram de 1,0 a 50,0 mg L⁻¹.

Para a determinação de IC e TC foi adicionado na amostra um ácido oxidante que reage com os íons de carbonatos e bicarbonatos presentes para liberar o dióxido de carbono CO₂. O CO₂ liberado representa o IC presente na amostra. Os brancos foram analisados em paralelos e nas mesmas condições que as amostras.

As Equações 4.4 e 4.5 foram adotadas para a obtenção das concentrações em mg L⁻¹ (C_{i1}) e µg m⁻³ (C_{i2}) da concentração de carbono orgânico solúvel em água (WSOC).

O equipamento utilizado neste trabalho foi TOC-V CPH/CPN (SHIMADZU) cujas condições operacionais estão mostradas na Tabela 4.3. Este método de determinação foi inicialmente utilizado por AMARAL *et al.*, 2010.

Tabela 4.3: Condições operacionais do TOC-V CPH/CPN

| | |
|------------------------|--|
| 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 da determinação | ~ 3 min |
| Introdução da amostra | Injeção automática |
| Volume de amostra | 50 µL |
| Pré-tratamento para IC | Adição automática do HCl 2,0 mol L ⁻¹ |
| Gás de transporte | O ₂ com alto grau de pureza |
| Pressão do gás | 300-600 kPa |

Os limites de detecção e quantificação de IC e TOC estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Parâmetros analíticos obtidos pela técnica de TOC

| Analitos | LD (mg L ⁻¹) | LQ(mg L ⁻¹) |
|----------|--------------------------|-------------------------|
| IC | 0,0001 | 0,0003 |
| TC | 0,0023 | 0,0077 |

4.10.

Condições meteorológicas

Os dados meteorológicos foram cedidos pelo INEA de suas próprias estações meteorológicas, de órgãos públicos, ou de supervisionados por eles mais próximas aos pontos de amostragem de PM_{2,5}, não ultrapassando o raio de 2 km em relação a estação meteorológica de referência.

As estações meteorológicas seguiram as boas práticas na operação recomendados no guia de instrumentos e métodos de observação meteorológica da

Organização Meteorológica Mundial (OMM, 2010), coletando informações a cada 15 min.

4.10.1. Estatística descritiva

Foram calculados os valores máximos, mínimos, médias e medianas das variáveis meteorológicas: temperatura (T), em ° C, umidade relativa (RH), em %, velocidade do vento (WS), em m s^{-1} , radiação Solar (Rad), em W m^{-2} e pressão atmosférica (AP), em os pontos de amostragem, de acordo com os estudos realizados.

4.10.2. Rosa dos ventos

As rosas com as direções do vento (WD) predominantes foram feitas para cada um dos pontos de amostragem, usando o SIA Atmos versão 4.6, correlacionando os resultados com as faixas de velocidades descritas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Faixas de intensidade dos ventos

| Escala | Velocidade média (m s^{-1}) | Intervalo de velocidade (m s^{-1}) | Denominação |
|--------|---|--|--------------|
| 0 | 0 | <1 | Calmaria |
| 1 | 1 | 1-2 | Bafagem |
| 2 | 3 | 2-4 | Aragem |
| 3 | 5 | 4-6 | Fraco |
| 4 | 7 | 6-9 | Moderado |
| 5 | 10 | 9-11 | Fresco |
| 6 | 12 | 11-14 | Muito Fresco |
| 7 | 15 | 14-17 | Forte |
| 8 | 19 | 17-21 | Muito Forte |
| 9 | 23 | 21-25 | Duro |
| 10 | 27 | 25-29 | Muito Duro |
| 11 | 31 | 29-33 | Tempestuoso |
| 12 | - | > 33 | Furacão |

Fonte: CEPAGRI, 2015

4.11.

Validação do método analítico

Na literatura, é possível encontrar variadas metodologias para determinação de metais em material particulado (QUITÉRIO *et al.*, 2004; SOLURI *et al.*, 2007; US.EPA IO-3.4). Com o objetivo de avaliar o desempenho da metodologia analítica desenvolvida em nosso laboratório, por AMARAL (2010) e publicada por GIODA *et al.* (2011), para determinação por ICP-OES dos metais Al, Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Ti, V e Zn extraídos do MP com HNO₃ p.a bidestilado, foi realizada a validação conforme os critérios estabelecidos pelo INMETRO.

Os parâmetros selecionados no presente estudo, para testar o desempenho do método, segundo os critérios estabelecidos pelo INMETRO (2011) foram: seletividade, linearidade, limites de detecção e quantificação, recuperação, exatidão, precisão, robustez, além da comparação da eficiência de precisão entre métodos de extração. Todos os ensaios foram realizados com material de referência certificado (NIST, SRM 1648a, material particulado urbano) e padrões primários, o que assegura a rastreabilidade e confiabilidades dos resultados.

Antes de iniciar a validação do método analítico foi realizado um teste de verificação da homogeneidade da composição química dos filtros brancos, que serão adotados como solução matriz.

4.11.1.

Seletividade

O filtro de amostragem do material particulado atmosférico foi considerado como a matriz da amostra. Este contém em sua composição muitos dos analitos presentes na amostra, os quais podem interferir no sinal analítico de interesse. A seletividade avalia o grau de interferência destes componentes sobre o sinal medido. A resposta obtida deve corresponder exclusivamente ao analito (VESSMAN *et al.*, 2001).

Para avaliação da seletividade foi utilizado a adição de padrão à solução matriz. Para tal, foram preparados oito amostras, cada uma com 9,0 mL da solução

matriz com a adição em sete delas os seguintes volumes: 0,04; 0,08; 0,2; 0,4; 0,7; 0,8; 1,6 mL de solução padrão multielementar de 50,0 mg L⁻¹ e determinadas as concentrações de cada elemento por ICP-OES.

Para avaliação da seletividade por este método foram construídos os gráficos de resíduos e calculados os coeficientes de determinação a partir do método dos mínimos quadrados, segundo a Equação 4.6.

$$R^2 = \frac{SQ_{reg}}{SQ_{reg} + SQ_{res}} \quad (\text{Equação 4.6})$$

Onde, SQ_{reg} é a soma dos quadrados da regressão e SQ_{res} é a soma dos quadrados dos resíduos.

O segundo método adotado para identificação da possibilidade de interferência da matriz foi a dissolução da matriz. Para tal, foram preparadas sete amostras de 4,5 mL com solução matriz nas seguintes proporções de diluição: 1; 1:1; 1:2; 1:4; 1:10; 1:20; 1:40, e outras sete idênticas com a adição de 0,5 mL de solução padrão multielementar de 50 mg L⁻¹. Todas as amostras foram analisadas por ICP-OES para determinação das concentrações de cada elemento estudado. O método estatístico de avaliação dos resultados da avaliação da interferência de matriz encontra-se detalhado no item 4.12.2.

4.11.2. Linearidade

A linearidade corresponde à capacidade do método de fornecer resultados linearmente correlacionados às concentrações do analito em uma determinada faixa de aplicação (ICH, 1996). A maneira mais simples de descrever esta dependência é através do modelo de regressão linear representado por uma equação matemática (Equação 4.7) em que y está em função de x.

$$y = ax + b \quad (\text{Equação 4.7})$$

A adequação do ajuste da curva é fornecida pelo coeficiente de correlação de *Pearson* (r) (Equação 4.8). Quanto mais próximo de 1, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais, ou seja, menor o erro em y (GUILHEN *et al.*, 2010). Nestas condições, o ajuste da função matemática escolhida para a curva analítica será máximo.

$$r = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{(\sum(x_i - \bar{x})^2)(\sum(y_i - \bar{y})^2)}} \quad (\text{Equação 4.8})$$

Onde, x_i e y_i são os valores das variáveis X e Y , \bar{x} e \bar{y} são respectivamente as médias dos valores x_i e y_i . Além disso, y representa as intensidades de emissão e x as concentrações em mg L^{-1} .

Para avaliação da linearidade foi realizada uma curva de calibração com soluções padrão multielementar com nove concentrações: 0,01; 0,02; 0,03; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 e 10 mg L^{-1} .

4.11.3.

Limites de detecção e quantificação

As concentrações de cada analito da solução matriz foram determinadas a partir de 10 medidas, obtendo-se a média (μ) e o desvio padrão amostral (s). A partir destes resultados foram determinados os limites de detecção (LD) aplicando-se a Equação 4.9 e o de quantificação (LQ) com a Equação 4.10:

$$LD = \mu + 3.s \quad (\text{Equação 4.9})$$

$$LQ = \mu + 10.s \quad (\text{Equação 4.10})$$

4.11.4. Recuperação

A recuperação ou fator de recuperação (R) é definida como a proporção da quantidade da substância de interesse, presente ou adicionada na amostra, recuperada por meio do método analítico (THOMPSON *et al.*, 2002). Reflete, portanto, a quantidade de determinado analito efetivamente quantificada em relação à quantidade “real” presente na amostra.

Para avaliação da recuperação do método de abertura pseudototal adotado em nosso laboratório (AMARAL, 2010, GIODA *et al.*, 2011) foram preparadas duas amostras idênticas. Para tal, para cada uma delas, foi feita a abertura ácida de 10 mg de material de referência certificado (MRC) de material particulado urbano (SRM 1648a) da NIST (Gaithersburg, MD, USA). A extração foi feita com 3,6 mL de ácido nítrico (HNO₃ 16 mol L⁻¹) concentrado bidestilado, e aquecimento por 2 h a 95° C, posteriormente avolumado para 30 mL, ficando com uma solução de concentração final de 12 % HNO₃. Esta solução foi centrifugada por 5 min a 3.000 rpm. O sobrenadante foi analisado por ICP-OES e os resultados observados de cada analito (Valor observado) foram avaliados em relação aos valores certificados para o SRM 1648a (Valor certificado) e determinada a eficiência do método. O cálculo da recuperação segue a expressão a baixo (Equação 4.11):

$$R (\%) = \frac{\text{Valor observado}}{\text{Valor esperado}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 4.11})$$

Para avaliação da recuperação foi feita a média dos resultados das duas amostras para obtenção do Valor observado.

4.11.5. Exatidão

A exatidão é o grau de concordância entre o resultado de uma medição e um valor verdadeiro do mensurando (INMETRO, 2011). É improvável que um resultado obtido experimentalmente seja exatamente igual ao valor de referência convencionalmente aceito como verdadeiro (LEITE, 2002).

Para avaliação da exatidão do método foi calculado o Erro relativo (ER), segundo a expressão abaixo (Equação 4.12):

$$ER(\%) = \frac{X_{lab} - X_v}{x_y} \cdot 100 \quad (\text{Equação 4.12})$$

Onde X_{lab} é a médias dos resultados obtidos das três amostras paralelas de solução padrão e X_v é o valor esperado.

A exatidão foi obtida com a avaliação de quatro soluções padrão multielementares com concentrações pertencentes a faixa de trabalho: 0,2; 0,5; 1,0 e 5,0 mg L⁻¹.

4.11.6. Precisão

A precisão avalia a dispersão dos resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas (INMETRO, 2011 e ANVISA, 2003) e pode ser expressa pelo desvio padrão relativo (RSD). Para este trabalho foi realizada a precisão intra-corridas (Repetitividade) e a precisão inter-corridas (Precisão intermediária).

4.11.6.1. Repetitividade

A repetitividade do método foi examinada para uma faixa de concentrações de soluções padrões multielementares de 0,2; 0,5; 1,0, 2,0 e 10,0 mg L⁻¹, preparadas com a solução matriz. A média (μ) e o desvio padrão (s) foram calculados com base nos resultados obtidos, para cada concentração para o cálculo do desvio padrão relativo - RSD (%) (Equação 4.13).

$$RSD(\%) = \frac{s}{\mu} \cdot 100 \quad (\text{Equação 4.13})$$

Adotando 7 replicatas de uma mesma amostra, analisada no mesmo dia, pelo mesmo analista e sem variações nas condições operacionais e instrumentais.

4.11.6.2. Precisão intermediária

A precisão intermediária refere-se à precisão avaliada sobre os mesmos padrões, utilizando o mesmo método, no mesmo laboratório, mas definindo uma ou mais condições que variam. Neste trabalho, foram variados os dias de análise e os analistas.

As soluções padrão multielementares com 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 e 10,0 mg L⁻¹, preparados com a solução matriz, foram reanalisados após dois dias e por um analista diferente do primeiro dia e calculado o desvio padrão relativo - RSD (%) (Equação 4.14).

$$RSD(\%) = \frac{s_1 \cdot \mu_1 + s_2 \cdot \mu_2}{(\mu_1 + \mu_2)/2} \cdot 100 \quad (\text{Equação 4.14})$$

Onde s_1 e s_2 são os desvios padrões μ_1 e μ_2 são as médias aritméticas das sete réplicas do primeiro e segundo dia de análise das soluções padrões, respectivamente.

4.11.7. Robustez

A fim de se verificar se o método é robusto a pequenas e deliberadas variações das condições otimizadas, foi aplicado o teste de robustez proposto por YOUNDEN e STEINER (1975), sugerido pelo INMETRO (2011), em uma amostra de material particulado do estado do Rio de Janeiro, dividida em oito partes iguais.

Este teste consiste na análise multivariada de sete variáveis que podem influenciar no resultado analítico, a partir dos resultados observados de somente 8 experimentos, seguindo a metodologia de extração e determinação adotadas no LABSPECTRO, mas aplicando as condições experimentais descritas na Tabela 6.5.

As sete variáveis selecionadas para a realização do teste de YOUNDEN e STEINER (1975) estão apresentadas na Tabela 4.6, assim como as suas condições normais utilizadas no procedimento experimental, representadas por letras maiúsculas A, B, C, D, E, F e G e as condições alternativas, representados pelas correspondentes letras minúsculas a, b, c, d, e, f e g.

As 4 primeiras variáveis se referem a possíveis variações que podem ocorrer durante a determinação dos analitos (vazão de Ar no plasma e no nebulizador, potência do equipamento e taxa de aspiração de amostra), as outras 3 variáveis referem-se a parte da extração da amostra (temperatura de aquecimento, volume de ácido e tempo de extração).

A partir desses resultados, o efeito de cada variável é estimado pela diferença entre a média dos resultados das quatro análises com letra maiúscula e a média dos resultados das quatro análises com letra minúscula. Valores de efeito maior do que o desvio padrão multiplicado pela raiz quadrada de dois ($s\sqrt{2}$) foram considerados significantes e, portanto, alteram a resposta a resposta analítica.

Tabela 4.6: Planejamento experimental fatorial para determinação da robustez pelo teste de YOUNDEN e STEINER

| Variáveis | Condições normais | Condições alternativas | Condições experimentais | | | | | | | |
|------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Vazão de Ar no Plasma | 15 L min ⁻¹ (A) | 16 L min ⁻¹ (a) | A | A | A | A | a | a | a | a |
| Vazão de Ar no nebulizador | 0,6 L min ⁻¹ (B) | 0,7 L min ⁻¹ (b) | B | B | b | b | B | B | b | b |
| Potência do Equipamento | 1400 W (C) | 1500 W (c) | C | c | C | c | C | c | C | c |
| Taxa de aspiração da amostra | 1,5 mL min ⁻¹ (D) | 1,3 mL min ⁻¹ (d) | D | D | d | d | d | d | D | D |
| Temperatura de aquecimento | 95° C (E) | 105° C (e) | E | e | E | e | e | E | e | E |
| Volume de ácido | 3,0 mL (F) | 3,3 mL (f) | F | f | f | F | F | f | f | F |
| Tempo de extração | 2 h (G) | 2 h 15 min (g) | G | g | g | G | g | G | G | g |

4.12. Análises quimiométricas

A aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e de lógica formal para o tratamento de dados químicos, de forma a extrair uma maior quantidade de informações e melhores resultados analíticos é definida como quimiometria (MASSART *et al.*, 1998).

Todas as análises quimiométricas foram feitas com o software livre R versão 3.1.2 R (R Core Team, 2014). Além disso, todos os testes compararam os resultados a um nível de significância de 5 % ($\alpha = 0,05$).

4.12.1.

Avaliação da homogeneidade dos filtros brancos

Foi aplicado o teste de Kruskal-Wallis as concentrações de metais determinados de 35 filtros de fibra de vidro (Milipore), de sete lotes diferentes, que foram usados na amostragem de material particulado ao longo do ano de 2011, a fim de avaliar a homogeneidade dos mesmos.

$H_0: p \geq \alpha$ – Os filtros têm as mesmas composições químicas.

$H_1: p < \alpha$ – Os filtros não têm as mesmas composições químicas.

O teste de Kruskal-Wallis pode ser considerado como a alternativa não paramétrica à ANOVA de um fator (HOLLANDER, 1999). Este teste pode ser então usado para testar se duas ou mais amostra provém de uma mesma população ou se de populações diferentes ou se, de igual modo, as amostras provém de populações com a mesma distribuição.

Para calcular a estatística de teste, começa-se por ordenar de forma crescente, todas as observações das diferentes amostras em um conjunto (amostra global), atribuindo a cada observação a sua ordem na amostra global e mantendo a origem da observação (exemplo, de que amostra provém essa observação). No caso de existirem observações com o mesmo valor – o que designamos por empates – a ordem dessas observações é dada pela média aritmética das ordens que essas observações teriam se não fossem empatadas (SIEGEL e CASTELLAN, 1988). A estatística de teste é dada pela Equação 4.15.

$$H = \frac{\frac{12}{N(N+1)} \sum_{j=1}^k \frac{R_j^2}{n_j} - 3(N+1)}{1 - \frac{\sum_{i=1}^g (t_i^3 - t_i)}{N^3 - N}} \quad (\text{Equação 4.15})$$

Onde o termo $R_j = \sum_{i=1}^{n_j} r_{ij}$ representa a soma das ordens de cada uma das j ($j = 1, \dots, k$) amostras e N é a dimensão da amostra global ($N = n_1 + n_2 + \dots + n_k$). O termo (Equação 4.16) é uma correção necessária caso existam mais de dois grupos de empates.

$$\frac{\sum_{i=1}^g (t_i^3 - t_i)}{N^3 - N} \quad (\text{Equação 4.16})$$

Nesta expressão, g representa o número de grupos de empates e t representa o número de observações em cada grupo de empates. As hipóteses são:

$$H_0 = H \sim \chi^2_{1-\alpha, (k-1)}$$

$$H_1 = H \geq \chi^2_{1-\alpha, (k-1)}.$$

Onde k é a quantidade do grupo e α é o nível de significância.

4.12.2.

Avaliação do efeito de matriz

Aplicou-se o teste t de *Student* para verificar se os resultados encontrados com diferentes diluições da solução matriz influenciavam na resposta analítica quando adicionado solução padrão. Para tal, foi considerado que as concentrações seguiam uma distribuição normal. As hipóteses seriam:

H_0 : A diferença das médias das concentrações das diluições da solução matriz x e y são iguais a 5 mg L^{-1}

H_1 : A diferença das médias das concentrações das diluições da solução matriz x e y são diferentes de 5 mg L^{-1}

A estatística do teste t de *Student* para variâncias desconhecidas e desiguais adotada é expressa na Equação 4.17 (DE GROOT e SCHERVISH, 2002):

$$t_c = \frac{(\mu_X - \mu_Y) - \Delta}{\sqrt{\frac{s_X^2}{n} + \frac{s_Y^2}{m}}} \sim t_v \quad (\text{Equação 4.17})$$

Onde Δ é o valor verdadeiro ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$) e o grau de liberdade v é da do pela Equação 4.18:

$$v = \frac{\left(\frac{s_X^2}{n} + \frac{s_Y^2}{m} \right)}{\frac{\frac{s_X^2}{n}}{n-1} + \frac{\frac{s_Y^2}{m}}{m-1}} \quad (\text{Equação 4.18})$$

Onde a variável t_c é a variável da distribuição t de *Student* calculada para v graus de liberdade, μ é a média de cada um dos conjuntos (x e y), s^2 é a variância das amostras de cada conjunto de n e m amostras, respectivamente.

Assim fixando o nível de significância “ α ”, a hipótese nula será rejeitada se:

$|t_c| > t_{\alpha/2}$ no teste bilateral;

$t_c > t_{\alpha}$, no teste unilateral à direita e

$t_c < t_{\alpha}$ no teste unilateral à esquerda.

4.12.3.

Comparação das precisões e recuperações dos métodos de extração

Para avaliação das precisões e recuperações do método de extração adotado no LABSPECTRO (AMARAL, 2010; GIODA *et al.*, 2011) foi adotado como método de referência o método US EPA IO-3.1.

As amostras utilizadas para avaliação da extração ácida adotada pelo LABSPECTRO (AMARAL, 2010; GIODA *et al.*, 2011) foram aquelas preparadas para avaliação da recuperação (item 4.11.4). No entanto, as amostras utilizadas para avaliação da extração pelo método US EPA IO-3.1, foram preparadas individualmente com 10 mg de material de referência certificado (NIST, SRM 1648a) em 0,9 mL de HNO_3 (16 mol L^{-1}) e 2,4 mL de HCl ($37 \text{ \%}/12,3 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$) p.a da Merck, em aquecimento por 30 minutos, posteriormente avolumado para 30 mL, ficando com uma solução sobrenadante de concentração final de 3 %v/v $\text{HNO}_3/8 \text{ \%v/v HCl}$.

Para o cálculo das recuperações foi adotado como valor observado a média dos resultados das duas amostras paralelas. Após o conhecimento das recuperações a partir dos dois métodos de extração acima foi feito uma análise das diferenças entre eles. Além da avaliação das eficiências de extração foi determinado se a precisão dos métodos tem diferença significativa, com a aplicação do teste F, para as seguintes hipóteses:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

$$H_1: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$$

Para realização do teste de comparação das variâncias (σ_1^2 e σ_2^2) de duas populações independentes (teste F), deve-se retirar uma amostra aleatória X_1, X_2, \dots ,

X_n da população 1, e, uma amostra aleatória Y_1, Y_2, \dots, Y_m da população 2 com distribuição $N(\mu_1, \sigma_1^2)$ e $N(\mu_2, \sigma_2^2)$ respectivamente (DE GROOT e SCHERVISH, 2002).

Para continuidade do teste deve-se considerar a Equação 4.19 e 4.20:

$$Q_1 = \frac{(n-1)}{\sigma_1^2} S_1^2 \sim \chi_{n-1}^2 \quad (\text{Equação 4.19})$$

$$Q_2 = \frac{(m-1)}{\sigma_2^2} S_2^2 \sim \chi_{m-1}^2 \quad (\text{Equação 4.20})$$

Onde S_1^2 é a variância amostral da população 1 e S_2^2 a variância amostral da população 2. Neste caso, a expressão F definida pela Equação 4.21:

$$F_c = \frac{\frac{Q_1}{n-1}}{\frac{Q_2}{m-1}} \sim F_{(n-1; m-1)} \quad (\text{Equação 4.21})$$

Assim fixando o nível de significância “ α ”, a hipótese nula será rejeitada se:

$F_c > F_\alpha$, no teste unilateral à direita

4.12.4. Teste de distribuição normal

Teste de *Shapiro-Wilk* (Equação 4.22) é adotado para avaliar se um conjunto de dados segue uma distribuição normal (SHAPIRO e WILK, 1965).

$$W = \frac{b^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{Equação 4.22})$$

Onde:

b – constante gerada a partir das médias, variâncias e covariâncias das estatísticas de ordem de uma amostra aleatória de tamanho n de uma distribuição normal

x – ordem dos valores de amostra

\bar{x} – média de conjunto de dados

i – conjunto de dados usados

n – número total de conjunto de dados

Logo, o teste de *Shapiro-Wilk* foi utilizado para avaliar se os dados do PM_{2.5}, do ano de 2011, das estações de Santa Cruz, Jacarepaguá, Recreio dos Bandeirantes, Copacabana, Ramos, Centro e Maracanã seguiam uma distribuição normal.

H₀: $p > \alpha$: segue uma distribuição normal

H₁: $p \leq \alpha$: não segue a distribuição normal

4.12.5. Avaliação de valores anômalos

Nem todos os dados devem fazer parte das avaliações estatísticas, devido a sua discrepância em relação aos demais. O teste do intervalo interquartil considera como anômalos aqueles valores que estiverem fora de 1,5 vezes o intervalo interquartil. O gráfico de caixa é utilizado para representar a distribuição de um conjunto de dados e verificar a possibilidade de existência de valores anômalos que excederam o intervalo de $\pm 1,5$ interquartil.

O gráfico de caixa foi utilizado para representar a distribuição de um conjunto de dados de concentração de PM_{2.5}, umidade relativa, temperatura, velocidade e direção do vento, do ano de 2011, de Santa Cruz, Jacarepaguá, Recreio dos Bandeirantes, Copacabana, Ramos, Centro e Maracanã e verificar a possibilidade de existência de valores anômalos que excederam o intervalo de $\pm 1,5$ interquartil.

Além desta análise foi realizado o teste de *Grubbs*, a fim de detectar valores máximos e mínimos anômalos de um conjunto de dados de concentração de PM_{2.5} (GRUBBS, 1969).

$H_0: p \geq \alpha$ - não há valores anômalos

$H_1: p < \alpha$ - há valores anômalos

O teste de Grubbs é utilizado para detectar os valores máximos (Equação 4.23) e mínimos (Equação 4.24) anômalos de um conjunto de dados (GRUBBS, 1969)

$$G = \frac{Y_{max} - \bar{Y}}{s} \quad (\text{Equação 4.23})$$

$$G = \frac{\bar{Y} - Y_{min}}{s} \quad (\text{Equação 4.24})$$

Onde:

Y_{max} – valores máximos de conjunto de dados

Y_{min} – valores Mínimos de conjunto de dados

\bar{Y} – média de conjunto de dados

s – desvio padrão de conjunto de dados

4.12.6.

Avaliação das influências dos parâmetros meteorológicos nas concentrações de PM_{2.5}

A Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA) foi adotada para agrupar variáveis similares, adotando o método Ward, que utiliza como medida de similaridade a distância euclidiana quadrática, aos dados do ano de 2011 monitorados, ou seja, concentração de PM_{2.5} e variáveis meteorológicas (T, RH, WD e WS) em cada um dos pontos de amostragem (Santa Cruz, Jacarepaguá, Recreio dos Bandeirantes, Copacabana, Ramos, Centro e Maracanã).

A HCA constitui uma metodologia numérica multivariada, com o objetivo de propor uma estrutura classificatória, ou de reconhecimento da existência de grupos, objetivando, mais especificamente, dividir o conjunto de observações em

um número de grupos homogêneos, segundo algum critério de homogeneidade (REGAZZI, 2001). A análise de agrupamentos estuda todo um conjunto de relações interdependentes e não faz distinção entre variáveis dependentes e independentes, isto é, variáveis do tipo causa e efeito, como na regressão (VICINI, 2005).

O dendograma é um tipo de análise de agrupamento, o qual representa uma síntese gráfica do trabalho desenvolvido, ocasionando uma pequena perda da mesma, pelo fato de ser uma síntese. Embora aconteça essa perda de informação, esse gráfico é de grande utilidade para a classificação, comparação e discussão de agrupamentos (VICINI, 2005).

Além desta análise, foi elaborada a matriz de correlação, considerando cinco variáveis ($PM_{2.5}$, T, RH, WD e WS) também em cada um dos seis locais de amostragem.

As matrizes de correlação são uma forma de análise exploratória que consiste em matrizes quadradas, que se relacionam com os elementos de linhas e colunas, e assim promovem uma representação de sistemas complexos. Estas permitem capturar as interações, interdependências e interfaces entre elementos de um sistema (GRUBISIC e OGLIARI, 2009).

Para analisar tal matriz é preciso olhar para as interseções entre os parâmetros. Quando mais aproximado de + 1 ou -1, melhor é a correlação entre as variáveis e abaixo de 0,3 significa que não há correlação entre elas. Se o valor da interseção for negativo, significa que os objetos são inversamente proporcionais, ou seja, enquanto um aumenta o outro decresce. Caso contrário à correlação entre eles é proporcional.

4.12.7.

Avaliação das influências das estações do ano nas concentrações de $PM_{2.5}$

A Análise de Componentes Principais (PCA) é uma técnica aplicada a um conjunto de variáveis objetivando a redução de dimensionalidade das variáveis através da identificação dos componentes principais, sintetizando a informação comum a grupos de variáveis, isto é, substituir um grupo de variáveis

intercorrelacionadas por uma variável independente (THURSTON e SPENGER, 1985). Estas variáveis são chamadas de componentes principais. As componentes representam as fontes associadas às variâncias dos dados. Matematicamente, a PCA pode ser expressa pela Equação 4.25:

$$Z_{ij} = \sum_p^m a_{jp} F_{pi} \quad (\text{Equação 4.25})$$

Onde os índices:

i = associado às amostras (1, 2, 3, ..., N);

j = associado às variáveis medidas (1, 2, 3, ..., n);

m = número total de componentes retidos;

p = associado aos componentes retidos (1, 2, 3, ..., m);

Z_{ij} = matriz adimensional original dos dados normalizados do elemento j na amostra i ;

F_{pi} = valor de um fator comum p para um indivíduo i (amostragem do aerossol);

a_{jp} = matriz dos pesos dos fatores, após a normalização;

$a_{jp} F_{pi}$ = contribuição do fator (componente) correspondente à composição linear (ANDRADE *et al.*, 1994).

A variância explicada (V_p), também chamada de comunalidade (hi^2), de uma variável pode ser expressa em termos dos componentes identificados. A contribuição total de um componente F_p para a variância de todas as variáveis é definida pela Equação 4.26:

$$V_p = \sum_{j=1}^n a_{jp}^2 \quad (p = 1, 2, 3, \dots, m) \quad (\text{Equação 4.26})$$

Esta relação mostra que a variância dos elementos é explicada pela soma dos quadrados dos pesos a_{jp} dos componentes F_p .

Os autovalores e autovetores são obtidos a partir da matriz de correlação ($R_p \times p$) (SANCHEZ-CCOYLLO, 2002), obtida a partir da matriz de dados normalizados (Equação 4.27).

$$Rv = v\lambda \quad (\text{Equação 4.27})$$

Onde v é o autovetor de R e λ é o autovalor escalar desconhecido.

Com o objetivo de maximizar a variância dos pesos explicada pelas componentes (Equação 4.28) e evidenciar a associação às fontes, os autovetores podem ser submetidos a uma rotação ortogonal (*varimax*), que preserva a independência estatística dos componentes principais retidos (YAMASOE, 1994, SANCHEZ-CCOYLLO, 2002). Ou seja, quanto mais próximo de 1, maior a associação da variável com o componente principal, e quanto mais próximo de -1, maior a dissociação da variável com este componente.

$$R_{VARIMAX} = \frac{1}{n} \sum_{p=1}^m \left\{ \sum_{i=1}^n (l_{ip}^*)^4 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n (l_{ip}^*)^2 \right)^2 \right\} \quad (\text{Equação 4.28})$$

Sendo

$$l_{ip}^* = \frac{a_{jp}^2}{h_i^2} \quad (\text{Equação 4.29})$$

Onde os índices:

i = associado às amostras (1, 2, 3,..., N);

j = associado às variáveis medidas (1, 2, 3, ..., n);

m = número total de componentes retidos;

p = associado aos componentes retidos (1, 2, 3, ..., m);

a_{jp} = matriz dos pesos dos fatores;

h_i^2 = comunalidade da amostra i .

A Análise das Componentes Principais (PCA) foi aplicada a matriz (4x4) das variáveis meteorológicas (T, RH, WS e WD) em cada um dos seis pontos de monitoramento, para que o comportamento das concentrações de PM_{2.5}, no ano de 2011 fossem avaliados em função das componentes principais. Para tal, foram gerados matrizes de gráficos de dispersão com PC1, PC2 e PM_{2.5}, construídos por local de amostragem e dispersos por estações do ano.

O objetivo principal da aplicação da PCA foi verificar se as variáveis meteorológicas provocavam algum efeito nas concentrações de $PM_{2.5}$ ao longo do ano (estações do ano). A variável principal foi a concentração de $PM_{2.5}$ e as variáveis meteorológicas foram secundárias, usadas para aumentar o entendimento dos resultados da variável principal.

O método PCA adotado foi com rotação ortogonal dos componentes (*varimax*), onde o objetivo era encontrar uma rotação que maximizassem a variância da matriz de pesos, para valores próximos de 1, para simplificar a interpretação dos componentes.

Na aplicação da PCA, geralmente normalizam-se as variáveis para média zero e desvio padrão 1. O procedimento adotado permite a inclusão de variáveis com diferentes unidades e ordens de grandeza sem prejudicar a análise, já que a PCA analisa apenas a variabilidade dos dados (ANDRADE, 1994 e YAMASOE, 1994). Neste estudo, o pré-tratamento de normalização foi usado. Isto significa que os dados foram centrados na média e, em seguida, dividida pelo desvio padrão (Equação 4.30).

$$Z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{\sigma_j} \quad (\text{Equação 4.30})$$

Onde:

Z_{ij} = concentração padronizada sem dimensão do elemento j na amostra i ;

x_{ji} = concentração elementar da amostra i na variável j ;

\bar{x}_j = concentração média do elemento j sobre todas as N amostras;

σ_j = desvio padrão da distribuição das concentrações do elemento j .

Existem vários critérios para definir o número de componentes principais, e neste trabalho, estabeleceu-se que a seleção deste número seria feita pela observação dos autovalores, pois eles representam a porção da variação total das variáveis explicada por cada um dos fatores, ou seja, quanto maior o autovalor mais importante é o fator. Portanto, adotou-se o critério de *Kaiser*, que propõe considerar apenas os autovalores superiores a 1, demonstrando que esses seriam os valores estatisticamente significativos.

Além desta análise, foi realizado o teste de Kruskal-Wallis as concentrações de $PM_{2.5}$ observadas em Santa Cruz, Jacarepaguá, Recreio dos Bandeirantes, Copacabana, Ramos, Centro e Maracanã separadas por estações, afim de verificar se estas seriam influenciadas pela sazonalidade anual.

$H_0: p \geq \alpha$ – Concentração de $PM_{2.5}$ tem o mesmo comportamento em estações do ano diferentes.

$H_1: p < \alpha$ – Concentração de $PM_{2.5}$ não tem o mesmo comportamento em estações do ano diferentes.

Por fim, a uma estação de monitoramento específica (Maracanã) foi aplicado o teste de *Mann-Whitney* para avaliar o comportamento das concentrações de $PM_{2.5}$ ao longo das estações do ano, analisando duas estações por vez, uma vez que neste local teve sua hipótese rejeitada no teste Kruskal-Wallis.

$H_0: p \geq \alpha$ – Concentração de $PM_{2.5}$ tem o mesmo comportamento nas duas estações do ano.

$H_1: p < \alpha$ – Concentração de $PM_{2.5}$ não tem o mesmo comportamento nas duas estações do ano.

O teste de Mann-Whitney é o teste não paramétrico adequado para comparar as funções de distribuição de uma variável pelo menos de escala ordinal em duas amostras independentes. Este teste pode também ser utilizado como alternativa ao teste *t-Student* para amostras independentes e quando os pressupostos deste teste (amostras de pequena dimensão ou muito diferentes e/ou as variâncias muito heterogêneas) não são válidos (MANN e WHITNEY, 1947).

A estatística do teste foi desenvolvida por MANN e WHITNEY (1947) e no primeiro passo, as $N = n_1 + n_2$ observações são ordenadas por ordem crescente ($r_{ij}; i = 1, 2; j = 1, \dots, n_1 \text{ ou } n_2$). Caso existam empates a ordem dos empates é dada pela média das ordens que essas observações teriam se não fossem empates. Em seguida, calcula-se a soma das ordens para cada uma das duas amostras (Equação 4.31 e 4.32):

$$R_1 = \sum_{j=1}^{n_1} r_{1j} \quad (\text{Equação 4.31})$$

$$R_2 = \sum_{j=1}^{n_2} r_{2j} \quad (\text{Equação 4.32})$$

A estatística U do teste de Mann-Whitney é dada pelo número de vezes que uma observação da amostra 1 precede uma observação da amostra 2 (U_1) ou pelo número de vezes que uma observação da amostra 2 precede uma observação da amostra 1 (U_2) depois de todas as N observações terem sido ordenados por ordem crescente. Estes valores podem ser calculados para cada uma das amostras pelas Equações 4.33 e 4.34:

$$U_1 = n_1 n_2 + \frac{n_1(n_1+1)}{2} - R_1 \quad (\text{Equação 4.33})$$

$$U_2 = n_1 n_2 + \frac{n_2(n_2+1)}{2} - R_2 \quad (\text{Equação 4.34})$$

A estatística U de Mann-Whitney é então $U = \min(U_1, U_2)$. A estatística do teste Mann-Whitney (U) é calculada a partir dos tamanhos amostrais de cada grupo e a soma dos postos de um deles. Existe uma distribuição teórica e exata para a estatística U especialmente desenvolvida para amostras pequenas (n_1 ou $n_2 < 20$). Por outro lado, quando os tamanhos amostrais forem de, no mínimo, dez em cada grupo, a aproximação pela distribuição normal já é razoável, onde $E(U)$ é o valor esperado da estatística U (Equação 4.35):

$$E(U) = \frac{n_1 n_2}{2} \quad (\text{Equação 4.35})$$

S_U é o desvio-padrão das ordens (Equação 4.36).

$$S_U = \sqrt{\frac{n_1 n_2}{N(N-1)} \left(\frac{N^3 - N}{12} - \sum_{i=1}^g \frac{e_i^3 - e_i}{12} \right)} \quad (\text{Equação 4.36})$$

O termo correspondente ao somatório é uma correção necessária quando há várias observações empatadas. Neste termo, g representa o número de grupos de empates, e e_i representa o número de observações empatadas em cada um dos i ($i =$

1, ..., g) grupos de empates. A estatística Z (Equação 4.37) pode ser calculada a partir da estatística U como:

$$Z = \frac{U - E(U)}{S_U} \sim N(0,1) \quad (\text{Equação 4.37})$$

O p-valor é então calculado a partir da estatística Z que tem distribuição assintótica N (0,1).

4.12.8.

Avaliação das influências das bacias aéreas nas concentrações de PM_{2.5}

A fim de avaliar o comportamento das concentrações de PM_{2.5} observadas nas estações de monitoramento da qualidade do ar, nas bacias aéreas definidas pela FEEMA (2006) foram observados os gráficos com as matrizes de dispersão com as PC1, PC2 e PM_{2.5}, construídos através das centroides de cada estação do ano dispersos pelos locais de amostragem.

Além desta análise, o teste de *Mann-Whitney* também foi usado para avaliar se as regiões monitoradas estavam na mesma bacia aérea.

H₀: $p \geq \alpha$ – As regiões estão na mesma bacia aérea.

H₁: $p < \alpha$ – As regiões não estão na mesma bacia aérea.

4.12.9.

Modelos receptores

Modelos receptores têm essa denominação por basearem-se nas medidas realizadas nos receptores para a identificação de padrões de fontes dos poluentes (MACHADO, 2012). Consideram-se como modelos receptores várias metodologias estatísticas multivariadas, além do Balanço Químico de Massa (CMB) (HOPKE, 1991). Dentre os objetivos das técnicas multivariadas há a redução de dados e identificação de padrões, que são aplicações para o tratamento de dados de poluição.

Neste estudo, a análise de componentes principais (PCA), seguida de uma análise de regressão linear múltipla (MLR) foi realizada ao conjunto de dados dos quinze locais de amostragem, incluindo as variáveis meteorológicas, as concentrações mássicas de PM_{2.5}, WSOC e as concentrações de metais (206 x 24). As análises foram realizadas na linguagem computacional estatística R (R Core Team, 2014) com o pacote FactoMineR (HUSSON *et al.*, 2013). O método *varimax* foi adotado, assim como o critério de *Kaiser*.

Um dos desafios em análise ambiental é a questão do processamento de dados truncados. De acordo com algumas estimativas, o tempo gasto para ter um conjunto de dados "limpos" e organizados pode representar até 80 % do tempo da análise de dados. Em ciências atmosféricas, é bem conhecido que muitas substâncias tóxicas podem atualmente serem determinadas, devido à alta resolução dos instrumentos analíticos. Entretanto, estes dados deveriam receber um tratamento especial para inserir esta informação em modelos de receptores. Ao longo dos anos, muitas pesquisas têm proposto formas de incluir este tipo de dados em suas análises, entre eles a remoção de dados anômalos e a substituição destes pela média ou mediana. No entanto, a inserção ou remoção simples leva a estimativa errada da média, desvio padrão, covariância de amostra e, sobretudo, a destruição da estrutura de dados de correlação (STANIMIROVA *et al.*, 2007; STANIMIROVA, 2013). Portanto, as deficiências brevemente expostas relacionadas com as estratégias simplistas para lidar com dados anômalos motivou pesquisadores a utilizar novas estratégias sugeridas pela literatura, a fim de diminuir as incertezas associadas com o processamento inadequado deste tipo de dados. O método de validação cruzada *leave-one-out* (loo) é uma abordagem estatística conhecida para lidar com valores faltantes, no entanto consome bastante tempo (BRO *et al.*, 2008; JOSSE *et al.*, 2011). Neste trabalho, o número de componentes principais foi estimada pelo método de validação cruzada generalizada (GCV), desenvolvido por JOSSE *et al.* (2011), que é uma aproximação apropriada de loo, mas com menos gasto de tempo computacional. Depois da construção do modelo de PCA, os valores faltantes e as concentrações medidas abaixo do método do limite de detecção (MDL), ou seja, valores menores que o desvio padrão do branco para os metais ou a média aritmética da análise do branco para WSOC, foram removidas e substituídas por valores previstos pelo

algoritmo iterativo regularizado da PCA, também conhecido como o algoritmo EM-PCA do pacote *missMDA* (HUSSON e JOSSE, 2013).

MLR das componentes principais foi aplicada para estimar quantitativamente a contribuição delas nos locais. Os escores fatoriais absolutos foram as variáveis independentes e a concentração elementar total (soma dos metais e WSOC) foi a variável dependente. Por meio dos coeficientes de regressão obtidos por MLR, o fator diário absoluto foi convertido para a fonte de contribuição mássica (componente principal) em cada local (HARRISON *et al.*, 1996; SIMCIK *et al.*, 1999; LARSEN *et al.*, 2003; VIANA *et al.*, 2008).

Além da PCA, HCA também foi implementada para agrupar variáveis semelhantes, através da adoção do método de Ward, que utiliza como medida de similaridade a distância euclidiana quadrática sobre os dados coletados de PM_{2.5}, concentração de metais, WSOC e variáveis meteorológicas.

4.12.10.

Previsão de concentrações de PM_{2.5} aplicando o modelo Holt-Winters

O Holt-Winters é um modelo de previsão exponencial (WINTERS, 1960), conhecido por lidar com elementos de tendência (linear) e sazonalidade de uma série temporal, adotado para previsões desde o início da década de 1960.

Este pode ser dividido em duas categorias: modelo aditivo, que é utilizado quando a amplitude da variação sazonal mantém-se constante e modelo multiplicativo, utilizado quando a amplitude da variação sazonal aumenta com o tempo. As equações das estimativas das componentes de nível, tendência, sazonalidade e a equação de previsão estão definidas para cada modelo na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Equações de estimativas de Nível, Tendência, Sazonalidade e a equação de Previsão para os Modelos Aditivo e Multiplicativo

| | Holt-Winters Aditivo | Holt-Winters Multiplicativo |
|--------------|---|--|
| Nível | $L_t = \alpha(Y_t - S_{t-s}) + (1 - \alpha)(L_{t-1} + b_{t-1})$ | $L_t = \alpha \frac{Y_t}{S_{t-s}} + (1 - \alpha)(L_{t-1} + b_{t-1})$ |
| Tendência | $b_t = \beta(L_t - L_{t-1}) + (1 - \beta)b_{t-1}$ | $b_t = \beta(L_t - L_{t-1}) + (1 - \beta)b_{t-1}$ |
| Sazonalidade | $S_t = \gamma(Y_t - L_t) + (1 - \gamma)S_{t-s}$ | $S_t = \gamma \frac{Y_t}{L_t} + (1 - \gamma)S_{t-s}$ |
| Previsão | $F_{t+m} = (L_t + b_{t-m})S_{t-s+m}$ | $F_{t+m} = (L_t + b_{t-m})S_{t-s+m}$ |

Fonte: MORETTIN e TOLOI, 2004

O método usa médias móveis ponderadas exponencialmente para atualizar as estimativas da média ajustada sazonalmente (chamada de nível), inclinação e sazonalidade. Os valores dos parâmetros α , β e γ são obtidos através da minimização do MSE (erro médio quadrático) através de simulações, WINTERS (1960).

Para estimar os parâmetros de suavização α , β e γ do modelo Holt-Winters (Tabela 4.7) foi utilizado a linguagem computacional R (R core team, 2014), que os aperfeiçoou para que o MSE fosse o menor possível (Equação 4.38).

$$MSE = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [P_i - O_i]^2 \right) \quad (\text{Equação 4.38})$$

Onde N é o número de observações, O_i é o valor observado e P_i é o valor predito.

O modelo Holt-Winters utilizado neste estudo foi o aditivo, calculando assim, a soma entre as componentes de nível, tendência e sazonalidade. A sazonalidade utilizada foi considerando as estações do ano.

O conjunto de treino utilizado foi com as 173 primeiras observações de $PM_{2.5}$ de cada estação. Já os testes foram realizados com as últimas 5 e 10 últimas observações, para a estimação dos 5 e 10 passos a frente, respectivamente, que são as 5 ou 10 próximas concentrações de $PM_{2.5}$.

Foram gerados os gráficos de dispersão com os valores estimados das concentrações de $PM_{2.5}$ pelo modelo versus os observados nas estações de qualidade do ar.

4.12.11.

Previsão de concentrações de $PM_{2.5}$ aplicando o modelo de redes neurais

As redes neurais artificiais, que também, podem ser utilizadas como modelos de previsão, foram originalmente desenvolvidas para mimetizar sistemas neurais biológicos básicos (o cérebro humano, basicamente), e são compostas por um número de elementos simples de processamento interconectados denominados neurônios (ZHANG, 1998).

O neurônio artificial é uma estrutura matemática que procura simular a forma, o comportamento e as funções de um neurônio biológico. Assim sendo, os dendritos foram substituídos por entradas, cujas ligações com o corpo celular artificial são realizadas através de elementos chamados de peso (simulando as sinapses). Os estímulos captados pelas entradas são processados pela função de soma, e o limiar de disparo do neurônio biológico foi substituído pela função de transferência (HAYKIN, 1999).

Uma rede neural artificial (HAYKIN, 1999) corresponde a um conjunto de neurônios artificiais separados em camadas (entrada, escondida e saída). O processamento de um neurônio artificial resume-se em:

1. Um vetor de entradas x, x_1, x_2, \dots, x_n , são apresentados à rede;
2. Cada entrada é ponderado por um peso associado V, w_1, w_2, \dots, w_n , que indica sua influência na saída da unidade;
3. As entradas ponderadas são somadas onde se adiciona também uma entrada independente, $x_0 = 1$, denominada tendência;
4. A saída da camada escondida do neurônio é, então, dada pela Equação 4.39:

$$s_i = \sum_j^n w_{ij}x_j \quad (\text{Equação 4.39})$$

A saída é, então, convertida em não-linearidade através das funções de ativação tangente hiperbólica (WIDROW e LEHR, 1990). A Figura 4.8 mostra esquematicamente uma rede neural que é subdividida em camadas: camada de entrada (*input layer*), camada escondida (*hidden layer*) e camada de saída (*output layer*).

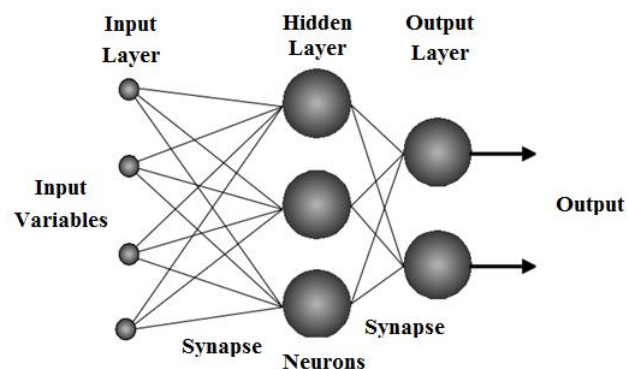


Figura 4.8 - Representação esquemática do modelo de ANN

A motivação para a utilização de redes neurais artificiais vem do conhecimento que o cérebro processa informações de uma maneira diferente de um computador digital tradicional, sendo esse um computador altamente complexo, não-linear e paralelo. Portanto, a rede neural artificial é uma eficiente ferramenta de previsões de séries temporais, por ter a capacidade de realizar simulação paralela e não-linear.

CORTEZ (2002) menciona que as redes neurais artificiais têm características únicas, não encontradas em outros métodos: aprendizagem e generalização, que diz respeito a conseguir descrever o todo a partir de algumas partes.

Para aplicar a rede neural foi necessário definir o número de *lags* (variáveis de entrada) e o número de neurônios da camada escondida. A quantidade de *lags* fora definida através da função de autocorrelação (Fac), selecionando o último número da autocorrelação que supera o nível de confiança de 95 % (Figura 4.9).

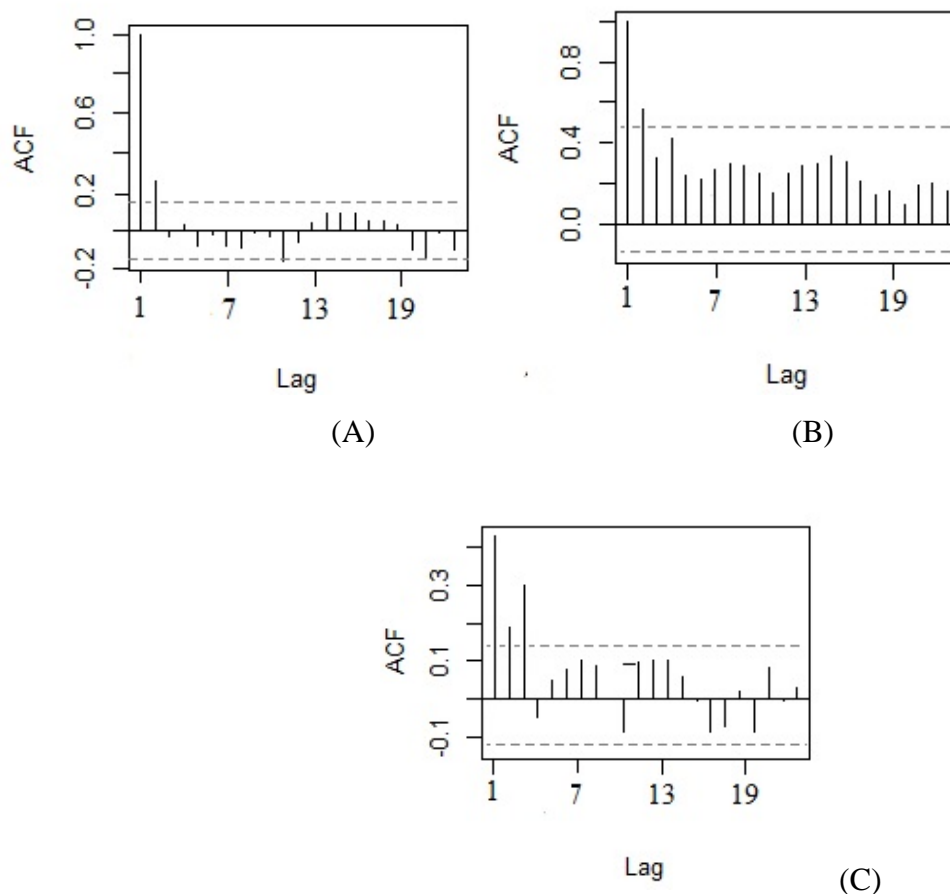


Figura 4.9: Seleção do nº de *Lags* em função de autocorrelação para os três sítios.

Para aplicação da rede neural não foi utilizado o conjunto de validação e o treinamento foi realizado com 1000 interações, aplicando o método gradiente descendente por batelada, adotando como conjunto de treino os 173 dados iniciais, sem as últimas 10 observações de cada variável de entrada para a realização dos testes com 5 e 10 passos a frente.

Devido ao baixo número de variáveis de entrada, para este estudo foram adotados topologia (quantidade de neurônios na camada escondida) iguais a 1 para Taquara e Seropédica e 2 para Duque de Caxias.

Foram gerados os gráficos de dispersão com os valores estimados das concentrações de $PM_{2.5}$ pelo modelo versus os observados nas estações de qualidade do ar.

4.12.12.**Previsão de concentrações de PM_{2.5} aplicando redes neurais artificiais associadas aos parâmetros meteorológicos**

Com a inserção das variáveis meteorológicas na entrada do modelo, foi adotado como critério de escolha da topologia, aquele com menor MSE (Equação 4.38).

A Tabela 4.8 apresenta os MSE de Taquara, Seropédica e Duque de Caxias, para a média dos MSE das 100 inicializações da rede das estimativas calculadas para os 10 passos à frente, considerando as variáveis de entrada e diferentes topologias. Os resultados indicaram que o número de topologias ideais seriam de 2 para Taquara e Seropédica e 4 para Duque de Caxias.

Tabela 4.8: Seleção do número de neurônios na camada escondida

| Nº Lags | MSE | | |
|-----------------|--------|--------|--------|
| | 2 | 3 | 4 |
| Seropédica | 48,33 | 56,03 | 70,63 |
| Taquara | 93,14 | 135,54 | 154,01 |
| Duque de Caxias | 142,34 | 141,10 | 140,76 |

4.12.13.**Comparação da precisão dos modelos de previsão**

A raiz do erro médio quadrático (RMSE) foi usada aos resultados do treinamento e da predição das próximas 5 e 10 concentrações de PM_{2.5} esperadas (Equação 4.40). Estes resultados permitem avaliar a estimativa de previsão de PM_{2.5} na qualidade do ar na RMRJ a partir do modelo de Holt-Winters e das Redes Neurais Artificiais (ANN1 e ANN2).

$$RMSE = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [P_i - O_i]^2 \right)^{1/2} \quad (\text{Equação 4.40})$$

Onde N é o número de observações, O_i é o valor observado e P_i é o valor predito.

5.

Avaliação quimiométrica do material particulado fino com a dispersão atmosférica

Luciana Maria Baptista Ventura, Fellipe de Oliveira Pinto, Laiza Molezon Soares, Aderval Severino Luna e Adriana Gioda.

Será submetido à revista *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* no segundo semestre de 2015.

5.1.

Resumo

A relação entre as características físicas da atmosfera (meteorologia e topografia) com concentrações de partículas no ar ambiente se tornou um tema de grande interesse para a avaliação da qualidade do ar no mundo, uma vez que estas são fatores importantes na dispersão de poluentes. Entretanto, este assunto tem sido pouco estudado na América do Sul. A inovação deste estudo foi usar ferramentas quimiométricas (PCA, HCA, teste de *Mann-Whitney*, entre outros) para explicar melhor a relação entre os níveis de poluição atmosférica por partículas finas de diferentes áreas de uma região metropolitana em função das estações do ano, das condições meteorológicas e das bacias aéreas. As amostras de $PM_{2.5}$ foram coletadas em seis locais com diferentes fontes de emissão (industrial, veicular, de poeira do solo), na cidade do Rio de Janeiro, de janeiro a dezembro de 2011. Temperatura, umidade relativa, velocidade do vento e direção foram monitoradas por estações meteorológicas de superfície próximas aos locais de coleta. As concentrações observadas de $PM_{2.5}$ variaram de 1-61 $\mu g\ m^{-3}$. Os resultados das avaliações quimiométricas mostraram que não houve influência significativa da sazonalidade sobre as concentrações de $PM_{2.5}$. Além disso, as bacias aéreas definidas pela Agência Ambiental do Estado Rio de Janeiro não foram confirmadas, pois os locais apresentaram desempenho semelhante de acordo com sua fonte de emissão. Por isso, estudos mais detalhados são necessários, a fim de redefini-las.

Palavras-chave: $PM_{2.5}$, bacias aéreas, condições meteorológicas, ferramentas quimiométricas.

5.2. Introdução

O crescimento industrial e da população, juntamente com o aumento da frota de veículos, tem contribuído para o agravamento da poluição do ar nas megacidades (PARRISH, 2011), tal como a cidade do Rio de Janeiro – Brasil, na América do Sul. De acordo com o Inventário de Emissões Atmosféricas da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (FEEMA, 2004), os veículos são responsáveis pela geração de 40 % do material particulado inalável (PM_{10}) no ar, sendo 35 % do PM_{10} composto por partículas finas ($PM_{2.5}$) (INEA, 2013). Já é difundida a informação que as partículas finas ou respirável ($PM_{2.5}$) penetram mais profundamente no trato respiratório (MARCAZZAN *et al.*, 2001; MASIOL *et al.*, 2014) e atingem os alvéolos pulmonares (SHAKA e SALIBA, 2004; US.EPA, 1999). Além disso, minerais e substâncias tóxicas adicionados ao material particulado (PM) podem atuar como um veículo para os micro-organismos tais como fungos, bactérias (KAMPA e CASTANHAS, 2008; VOUTSA e SAMARA, 2002).

Para avaliação da qualidade do ar em um determinado local é necessário considerar as concentrações de poluentes atmosféricos associadas às condições meteorológicas e topográficas do local de monitoramento (PIRES, 2005; FEEMA, 2006; HEINTZENBERG, 1989; SWIETLICKI *et al.*, 2008). Na cidade do Rio de Janeiro, há muitos fatores complexos que influenciam na dispersão atmosférica de poluentes e, portanto, na qualidade do ar. Um dos fatores é o uso irregular do solo e a presença do mar e das baías da Guanabara e Sepetiba (SOLURI *et al.*, 2007; GODOY *et al.*, 2009). A proximidade com o mar favorece a ventilação natural, como a brisa marinha, no entanto, a topografia acidentada, paralela à linha da costa, dificulta a circulação de ar (SOLURI *et al.*, 2007; GODOY *et al.*, 2009). Outra característica importante é o clima subtropical com intensa radiação solar e altas temperaturas (FEEMA, 2006).

Segundo PIRES (2005), uma das formas de fazer a gestão da qualidade do ar é delimitando as bacias aéreas, que são polígonos cuja topografia é o principal fator relacionado à dispersão e transporte dos poluentes atmosféricos, constituída por unidades de passagem de elementos em suspensão chamados de corredores de poluição (GODOY *et al.*, 2009).

A Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) foi delimitada por quatro bacias aéreas, com três delas cruzando a cidade do RJ, sendo seccionadas

pela cota 100 da carta topográfica, que teriam características similares em termos de topografia, meteorologia e fontes de emissões (FEEMA, 2006).

Como o Instituto Estadual do Ambiente (INEA) detém uma das mais vastas rede de monitoramento de $PM_{2.5}$ da América do Sul, possibilitou a realização deste estudo, que avaliou a relação das condições meteorológicas, da sazonalidade e das bacias aéreas nas concentrações de $PM_{2.5}$ em diferentes pontos de uma região metropolitana, fazendo uso de ferramentas quimiométricas.

5.3. Metodologia

5.3.1. Seleção dos locais de amostragem

A cidade do Rio de Janeiro é composta por diferentes fontes de poluição do ar, além de possuir uma topografia complexa, que dificulta a circulação de massa de ar e a dispersão dos poluentes em algumas áreas distantes da costa (PIRES, 2005; SOLURI et al., 2007). Por esta razão, foram adotados seis locais de monitoramento de $PM_{2.5}$ na cidade do Rio de Janeiro (Figura 5.1), com diferentes fontes de emissão, condições meteorológicas e bacias aéreas, que estão descritos em detalhe no item 4.2 do capítulo 4 (metodologia).



Figura 5.1: Mapa do Rio de Janeiro com a localização dos pontos de amostragem (A: Ramos, B: Centro, C: Maracanã, D: Copacabana, E: Jacarepaguá, F: Recreio, G: Santa Cruz) delimitados pelas bacias aéreas I a IV.

Fonte: Adaptado de FEEMA, 2006

5.3.2.

Amostragem e determinação do PM_{2.5}

A amostragem do material particulado encontra-se descrita no item 4.3. Esta ocorreu de janeiro a dezembro de 2011, somando um total de 214 amostras, o que corresponde a uma média de três amostras mensais, por ponto de amostragem, exceto em alguns casos onde foram utilizadas duas amostras mensais, devido a falhas do equipamento de amostragem. A determinação do PM_{2.5} encontra-se detalhada no item 4.4.

5.3.3.

Comparação das concentrações de PM_{2.5} com padrões de qualidade do ar

O critério adotado para a comparação das concentrações de PM_{2.5} com padrões de qualidade do ar encontram-se descritos no item 4.5.

5.3.4.

Condições meteorológicas

As variáveis meteorológicas adotadas neste estudo foram temperatura (T), umidade relativa (RH), velocidade do vento (WS) e direção do vento (WD) observados no ano de 2011, no raio menor que 2 km da estação de monitoramento da qualidade do ar.

Foram seguidas as metodologias descritas no item 4.10.1 para análise das condições meteorológicas locais e para a elaboração das rosas dos ventos, foi seguida a metodologia descrita no item 4.10.2.

5.3.5.

Teste de distribuição normal

O teste de *Shapiro-Wilk* foi utilizado para avaliar se os dados do PM_{2.5}, do ano de 2011, das estações de Santa Cruz, Jacarepaguá, Recreio dos Bandeirantes, Copacabana, Ramos, Centro e Maracanã seguiam uma distribuição normal.

A descrição desta metodologia encontra-se no item 4.12.4.

5.3.6. Avaliação de valores anômalos

Para detecção de valores anômalos foram adotados dois critérios: Intervalo interquartil e teste de *Grubbs*, cujas descrições das metodologias encontram-se no item 4.12.5.

5.3.7. Avaliação das influências dos parâmetros meteorológicos nas concentrações de PM_{2.5}

A fim de avaliar a influência das concentrações de PM_{2.5} pelas variáveis meteorológicas foram adotadas a estatística multivariadas com a matriz de correlação e a HCA. Ambas as metodologias estão descritas no item 4.12.6.

5.3.8. Avaliação das influências das estações do ano nas concentrações de PM_{2.5}

Com o objetivo de avaliar a influência das estações do ano (sazonalidade) sobre as concentrações de PM_{2.5} foram aplicadas PCA e o teste de *Kruskal-Wallis* a todos os seis pontos de monitoramento. Como Maracanã teve sua hipótese nula rejeitada pelo teste de *Kruskal-Wallis*, foi aplicado a ele o teste de *Mann-Whitney*. Todas estas estatísticas encontram-se detalhadas no item 4.12.7.

5.3.9. Avaliação das influências das bacias aéreas nas concentrações de PM_{2.5}

A fim de avaliar a influência sofrida nas concentrações de PM_{2.5} pela delimitação topográfica, ou seja, bacia aérea, foram adotadas a estatística univariada com o teste de *Mann-Whitney* e a estatística multivariada com a PCA. Ambas as metodologias estão descritas no item 4.12.8.

5.4. Resultados e discussão

5.4.1. Concentração de PM_{2,5}

As concentrações diárias de PM_{2,5} obtidas estavam em uma faixa de 1-70 $\mu\text{g m}^{-3}$ e as concentrações médias anuais de PM_{2,5} variaram entre 8,7 - 31,9 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Tabela 5.1). Como no estado do Rio de Janeiro, assim como no Brasil, ainda não há padrão para PM_{2,5}, todos os dados de PM_{2,5} foram comparados com o padrão diário (35 $\mu\text{g m}^{-3}$) e padrão anual (15 $\mu\text{g m}^{-3}$) de qualidade do ar estabelecido pela agência de proteção ambiental (EPA, 2006), que é adotado pelos Estados Unidos da América.

Tabela 5.1: Estatística descritiva para as concentrações de PM_{2,5} em 2011

| Estatística Descritiva ($\mu\text{g m}^{-3}$) | Centro | Copacabana | Jacarepaguá | Maracanã | Ramos | Santa Cruz |
|---|---------------|-------------------|--------------------|-----------------|--------------|-------------------|
| Mínimo | 3,0 | 1,0 | 5,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Média | 17,3 | 11,0 | 31,9 | 15,9 | 17,2 | 8,7 |
| Máximo | 40,0 | 32,0 | 61,0 | 53,0 | 50,0 | 25,0 |

As estações do Maracanã, Centro e Ramos tiveram apenas duas ultrapassagens aos padrões diários de qualidade do ar estabelecidos pela EPA (2006). Portanto, as três estações localizadas na bacia aérea III tiveram um comportamento muito similar. Embora as ultrapassagens diárias tenham sido mínimas, as médias anuais de concentração de PM_{2,5} variaram entre 16 e 17 $\mu\text{g m}^{-3}$, superando os limites estabelecidos pela EPA de 6 a 15 %. Em outros estudos realizados na região do Maracanã, no período entre 2003 e 2005, as médias anuais encontradas foram menores variando de 10 a 11 $\mu\text{g m}^{-3}$ (SOLURI *et al.*, 2007; GODOY *et al.*, 2009). As maiores concentrações em 2011 é, possivelmente, devido ao aumento da frota de veículos circulantes, após os incentivos fiscais para aquisição de carros novos.

Santa Cruz e Copacabana foram os únicos lugares onde a média anual das concentrações de $PM_{2.5}$ não ultrapassaram o padrão estabelecido pela EPA (2006), bem como aos padrões diários de qualidade do ar. Nestas duas regiões há a proximidade com o mar e baías, o que favorecem a entrada de ar no continente e, consequentemente, a dispersão de poluentes atmosféricos. Em outros estudos realizados em Santa Cruz as concentrações anuais foram mais altas variando de 10 a $12 \mu g m^{-3}$ (SOLURI *et al.*, 2007; COTTO *et al.*, 2014). Diante disso, ficou evidente a forte influência da brisa marinha neste local, pois mesmo com a entrada de uma das maiores siderúrgicas das Américas, em 2009, as concentrações médias oscilaram somente de 8 a $12 \mu g m^{-3}$ nos anos mencionados.

A estação de Jacarepaguá teve um alto nível de ultrapassagens ao padrão diário de qualidade do ar, totalizando 16, o que correspondeu a 33 % dos dias com uma qualidade do ar inaceitável a exposição humana de curto prazo. Além disso, teve a maior média anual de concentração de $PM_{2.5}$ ($32 \mu g m^{-3}$) dentre os seis locais monitorados, superando em 110 % os limites estabelecidos pela EPA (2006), sendo o local mais poluído. Por outro lado, SOLURI (2007) e GODOY (2009) encontraram concentrações médias anuais, entre setembro de 2003 e dezembro de 2005, bem mais baixas, em torno de $11,0 \mu g m^{-3}$. As maiores concentrações de $PM_{2.5}$ em 2011 se deve ao início, neste período, das obras civis relacionadas à melhoria da mobilidade urbana, para a implantação de corredores expressos para ônibus articulados o (BRT). As atividades relacionadas com estas obras contribuíram para o aumento da circulação de veículos pesados para terraplanagem e carregamento de material, intensificando as emissões veiculares próximas ao ponto de amostragem.

5.4.2. Condições meteorológicas

Antes da avaliação da influência das características físicas das concentrações de partículas finas, foi aplicada estatística descritiva das variáveis meteorológicas (temperatura, umidade relativa e velocidade do vento) monitoradas nos 6 pontos de amostragem no ano de 2011 (Tabela 5.2) a fim de caracterizar as condições meteorológicas locais.

Tabela 5.2: Estatísticas descritivas das variáveis meteorológicas no ano de 2011.

| Locais | Centro | | Copacabana | | Ramos | | Maracanã | | Jacarepaguá | | Santa Cruz | |
|----------------------------|---------------|-----------|-------------------|-----------|--------------|-----------|-----------------|-----------|--------------------|-----------|-------------------|-----------|
| Estatísti cas | Min- Max | Méd ia | Min- Max | Méd ia | Min- Max | Méd ia | Min- Max | Méd ia | Min- Max | Méd ia | Min- Max | Méd ia |
| T (°C) | 17-31 | 24 | 18-32 | 25 | 20-36 | 28 | 16-33 | 25 | 17-28 | 23 | 21-31 | 26 |
| RH (%) | 47-91 | 69 | 50-93 | 74 | 57-99 | 78 | 53-98 | 76 | 55-98 | 87 | 61-96 | 78 |
| WS (m s ⁻¹) | 0,6-1,7 | 1,1 | 0,4-1,5 | 0,7 | 0,5-1,6 | 1,0 | 0,2-2,7 | 0,9 | 0,6-1,6 | 0,9 | 1,0-5,8 | 3,0 |

A temperatura média anual registrada pelas estações de monitoramento do Centro, Copacabana, Maracanã e Santa Cruz estiveram na faixa de 24-26 °C, enquanto que em Ramos e Jacarepaguá tiveram médias anuais de temperatura divergentes, 28 e 23°C, respectivamente. Esses valores antagônicos podem ser explicados pelos níveis de arborização dos dois bairros, tendo em vista que, a presença de árvores auxilia na climatização local, equilibrando a temperatura e a umidade do ar. Jacarepaguá ainda possui diversos morros ainda não ocupados pela população, em contrapartida, Ramos tem seu relevo quase todo desmatado para moradia.

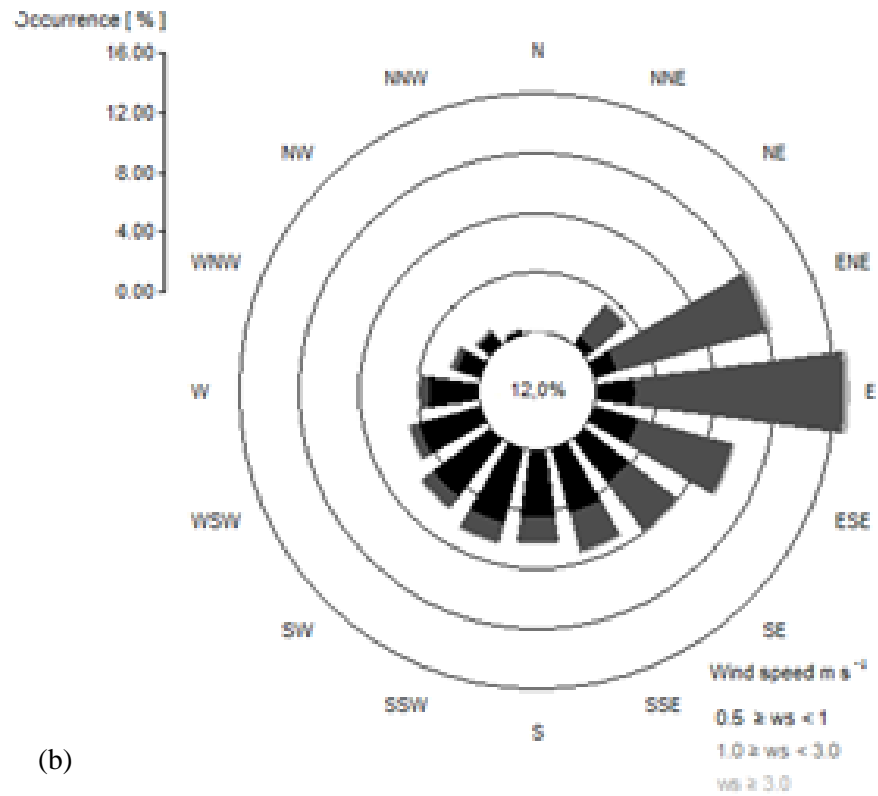
Ramos, Maracanã e Santa Cruz registraram a umidade relativa do ar muito próxima a 77-78 % durante o ano, enquanto que em Copacabana e Centro possuíram uma média de 69 e 74 %. Jacarepaguá foi o local onde houve a maior média anual de umidade relativa (86 %), provavelmente devido a maior taxa de arborização. Isto pode ser explicado, pois a temperatura do ar e a umidade do ar tendem a ser sempre inversamente proporcionais, já que quando aumenta a temperatura, verifica-se uma expansão no volume de ar e, portanto, uma diminuição da umidade relativa do ar, já que um volume maior de ar tem uma menor concentração relativa de vapor d'água e vice e versa (VAREJÃO-SILVA, 2006).

As estações meteorológicas do Centro, Ramos, Maracanã e Jacarepaguá mostraram a velocidade média anual dos ventos muito similar, variando de 0,9 a 1,1 m s⁻¹, enquanto que em Copacabana e Santa Cruz tiveram comportamento antagônico com intensidades, na faixa de 0,7 e 3,0 m s⁻¹, respectivamente. As velocidades dos ventos mais altas encontradas em Santa Cruz favoreceram a

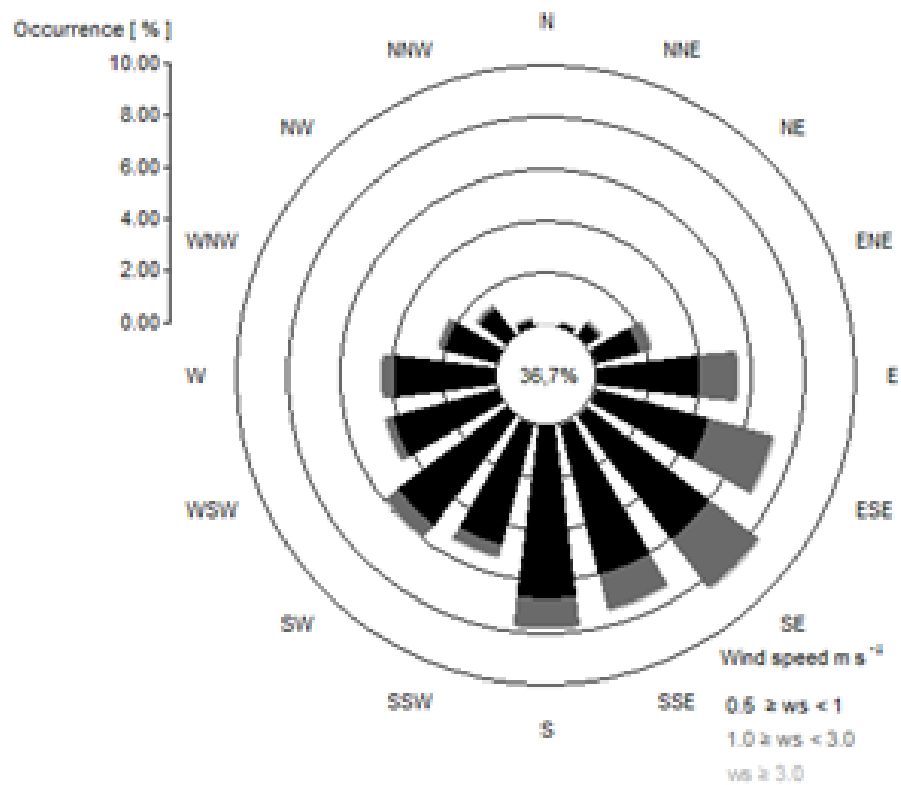
dispersão dos poluentes ali emitidos, o que auxilia na melhoria da qualidade do ar local.

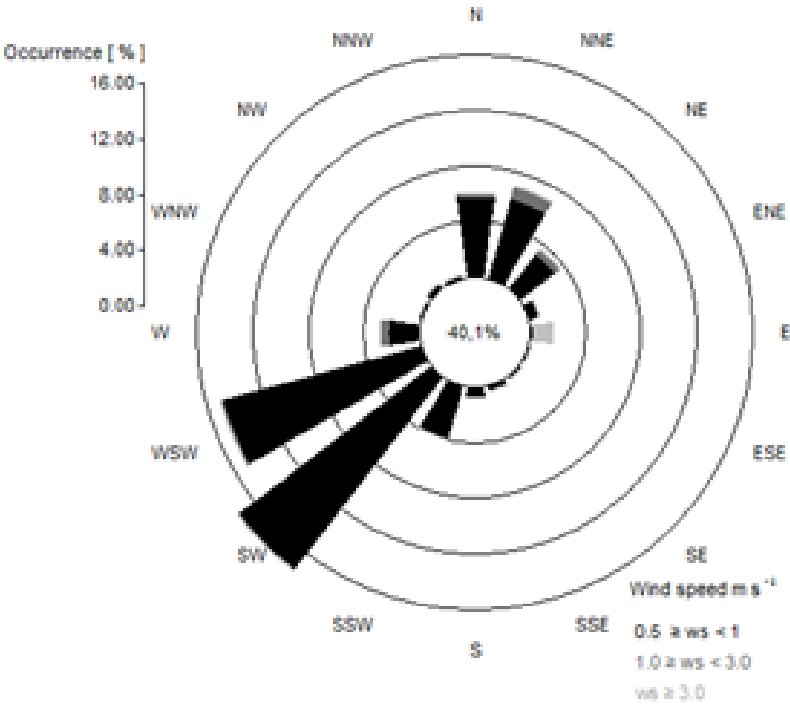
A Figura 5.2 (A a F) apresenta as rosas dos ventos com as direções predominantes e a percentagem de ocorrência das intensidades dos ventos monitorados nas seis estações meteorológicas. A rosa dos ventos do Centro (Figura 5.2 (a)) apontou a ocorrência de ventos de brisa leve com intensidade entre $1,0$ e $3,0 \text{ m s}^{-1}$, com maior frequência na direção leste. Além disso, ventos de aragem, com intensidade entre $0,5$ e $1,0 \text{ m s}^{-1}$, tiveram ocorrência de aproximadamente 4 % no quadrante sul e as condições de calmaria registradas foram de 12 %. Segundo JOURDAN (2007), nos anos de 2001 a 2005 no Centro, foi observado ventos de maior ocorrência com intensidades inferiores a $4,0 \text{ m s}^{-1}$, no sentido noroeste e sudeste e ventos relativamente fortes de leste com aproximadamente 10 m s^{-1} com baixa frequência de registros, sugerindo uma possível influência da urbanização, devido à formação de corredores de vento.

(a)

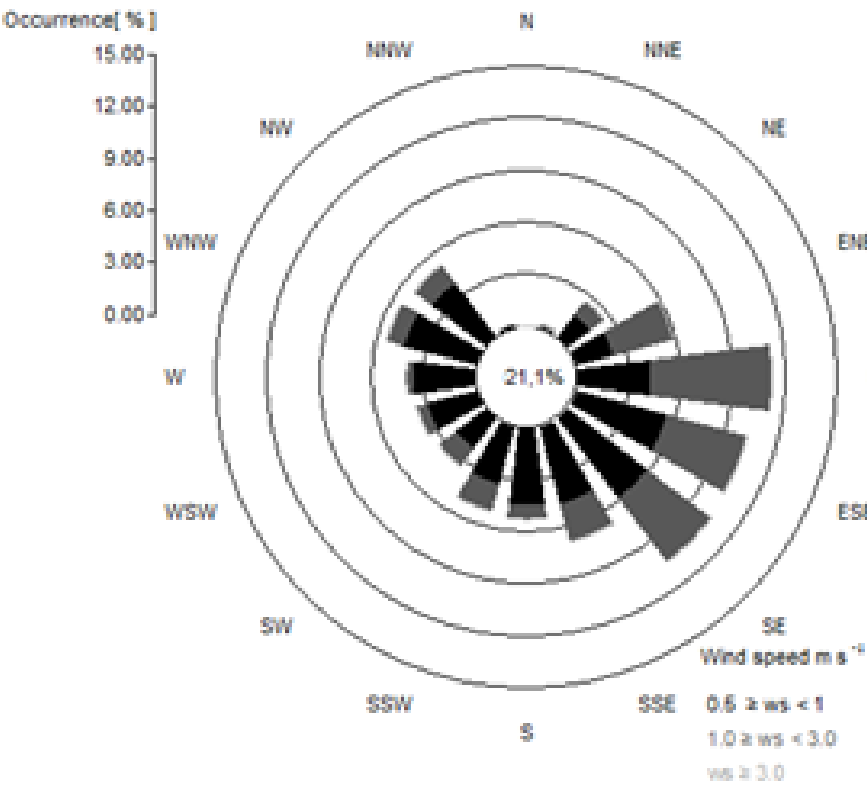


(b)





(d)



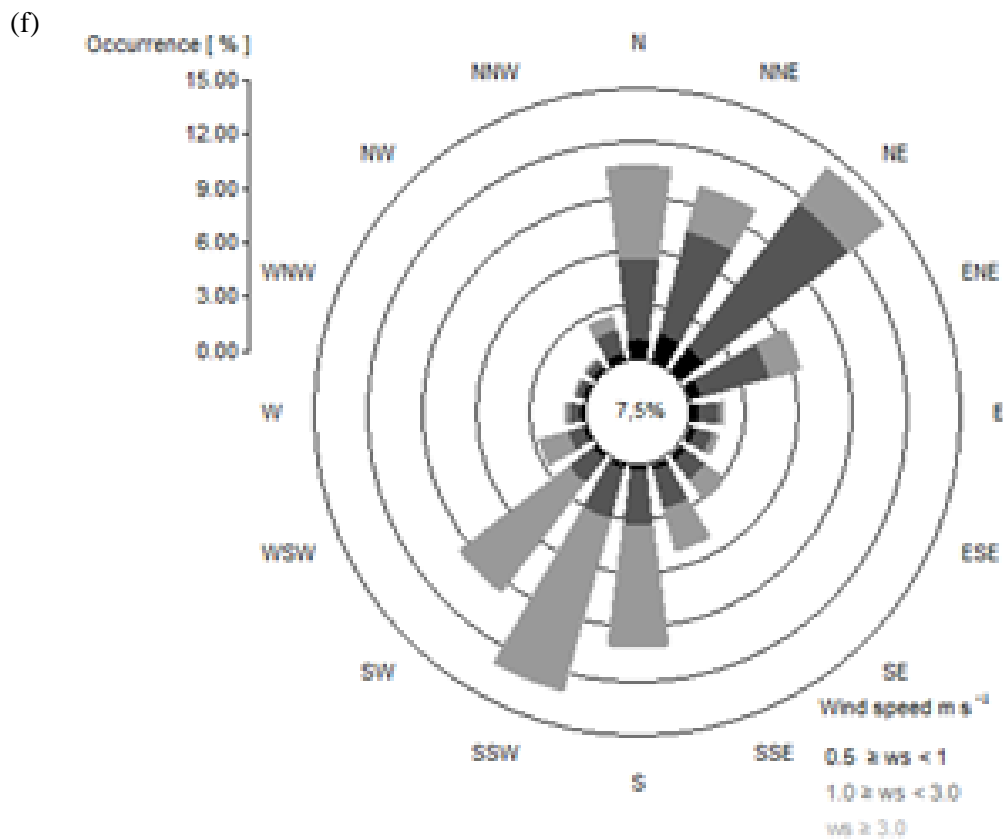
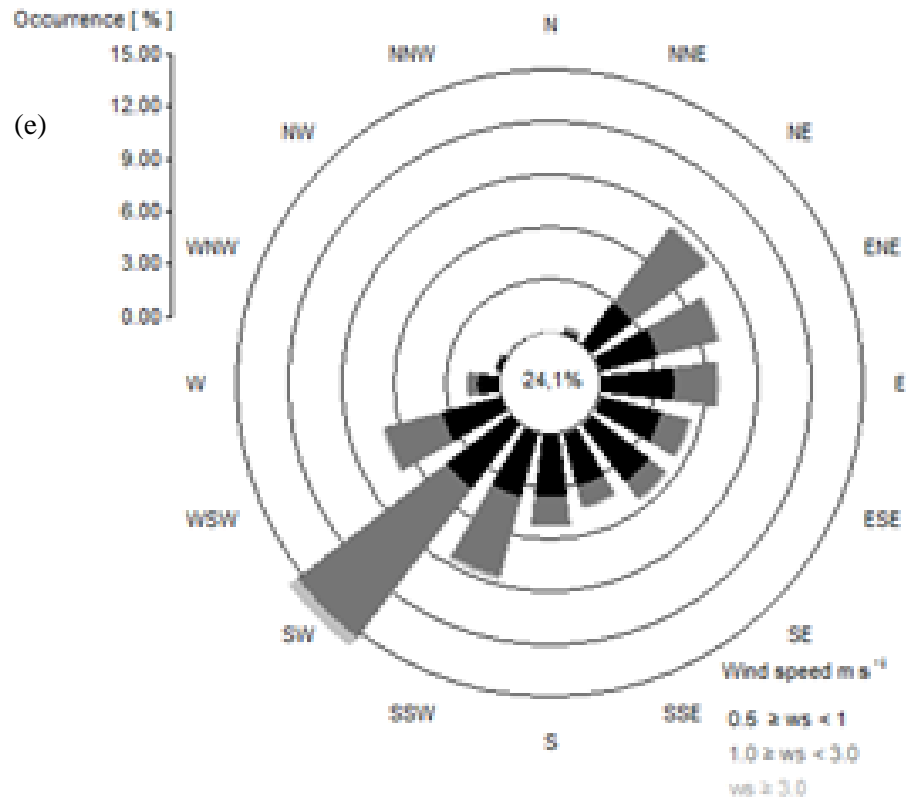


Figura 5.2: Rosa dos ventos das estações: (a) Centro, (b) Copacabana, (c) Jacarepaguá, (d) Maracanã, (e) Ramos, (f) Santa Cruz.

Em Copacabana notou-se ventos de aragem (2 a 4 m s^{-1}) predominantes no quadrante sul (Figura 5.2 (b)), onde se localiza a faixa litorânea. Além disso, as condições de calmaria chegaram a apontar 36 %. Ademais, foi notório o pouco registro de ventos oriundos das direções nordeste e noroeste. Nestes sentidos da estação encontra-se o Parque Estadual da Chacrinha, com aproximadamente 230 m de altitude que pode ter atuado como uma barreira impedindo a chegada desses ventos na estação meteorológica.

Em Jacarepaguá (Figura 5.2 (c)), notou-se também maior frequência de ventos de aragem e condições de calmaria chegando a 40 %. Provavelmente, estes ventos podem ter influenciado nas altas concentrações de $\text{PM}_{2.5}$ no ano de estudo. Além disso, a maior incidência desses ventos ocorreu no sentido sudoeste, com 16 % de ocorrência, representando a brisa marítima, quando os ventos sopram do oceano para o continente. Outra direção notada de ventos com as mesmas velocidades foi na direção norte/nordeste, porém com ocorrência de aproximadamente 6 %. Ventos estes que podem estar representando a brisa continental, quando os ventos sopram do continente para o oceano.

No Maracanã (Figura 5.2 (d)) os ventos de brisa leve com ocorrência de 7 % foram registrados na direção leste/sudeste (CEPAGRI, 2015). Além disso, na mesma direção também ocorreram ventos de aragem, porém com ocorrência variando entre 3 e 5 %. Esses ventos mais fracos também ocorreram nas direções sudoeste e noroeste e as condições de calmaria foram de 21 %.

Em Ramos (Figura 5.2 (e)) ocorreram ventos de brisa leve com velocidades na direção sudoeste com ocorrência de 10 %. Estes ventos também foram registrados nos sentidos sudeste e nordeste, porém com ocorrência variando entre 3 e 7 %. Os ventos de aragem foram distribuídos nos sentidos sudoeste, sudeste e nordeste, sendo as condições de calmaria chegando a 24 %.

Em Santa Cruz (Figura 5.2 (f)) ventos acima de 3 m s^{-1} tiveram ocorrência máxima de aproximadamente de 9 % na direção sudoeste e variou de 3 a 6 % nas direções norte/ nordeste, o que indica a ocorrência de brisa marítima/terrestre. As condições de calmaria registradas foram de 7 %, sendo a mais baixa em relação aos demais locais analisados. Logo, notou-se que esta região encontra boas condições de dispersão. Isto pode ser explicado devido à incidência de ventos fortes que evidencia a influência da Baía de Sepetiba. JOURDAN (2007), também estudou o regime dos ventos em Santa Cruz nos anos de 2001/2002 e 2004/2005 e concluiu

que devido a estação estar localizada próxima a Baía de Sepetiba, revelou um padrão de vento bem definido nas direções sudoeste e nordeste, com ventos máximos de aproximadamente 10 m s^{-1} . Direções estas também verificadas no presente estudo.

5.4.3. Teste de distribuição normal

Para avaliar se a concentração do $\text{PM}_{2.5}$ e os dados meteorológicos seguiam a distribuição normal, foi aplicado o teste de normalidade *Shapiro Wilk* (Tabela 5.3).

Tabela 5.3: Teste de Shapiro Wilk aplicado aos dados meteorológicos e de concentrações de $\text{PM}_{2.5}$

| | Teste Shapiro- Wilk | Centro | Copaca- bana | Jacarepa- guá | Maracanã | Ramos | Santa Cruz |
|---|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------|
| $\text{PM}_{2.5}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$) | W | 0,9241 | 0,877 | 0,958 | 0,911 | 0,887 | 0,946 |
| | p-valor | $1,561\text{e}^{-03}$ | $3,222\text{e}^{-05}$ | 0,046 | $4,801\text{e}^{-04}$ | $7,045\text{e}^{-05}$ | 0,013 |
| WD (°) | W | 0,991 | 0,982 | 0,908 | 0,979 | 0,985 | 0,975 |
| | p-valor | 0,943 | 0,567 | $3,675\text{e}^{-04}$ | 0,439 | 0,726 | 0,300 |
| WS (m s^{-1}) | W | 0,971 | 0,821 | 0,870 | 0,963 | 0,964 | 0,961 |
| | p-valor | 0,187 | $7,678\text{e}^{-07}$ | $1,966\text{e}^{-05}$ | 0,078 | 0,088 | 0,063 |
| T (°C) | W | 0,950 | 0,956 | 0,941 | 0,966 | 0,959 | 0,947 |
| | p-valor | 0,021 | 0,036 | 0,007 | 0,109 | 0,056 | 0,015 |
| RH (%) | W | 0,989 | 0,984 | 0,878 | 0,982 | 0,959 | 0,979 |
| | p-valor | 0,899 | 0,636 | $3,498\text{e}^{-05}$ | 0,559 | 0,056 | 0,458 |

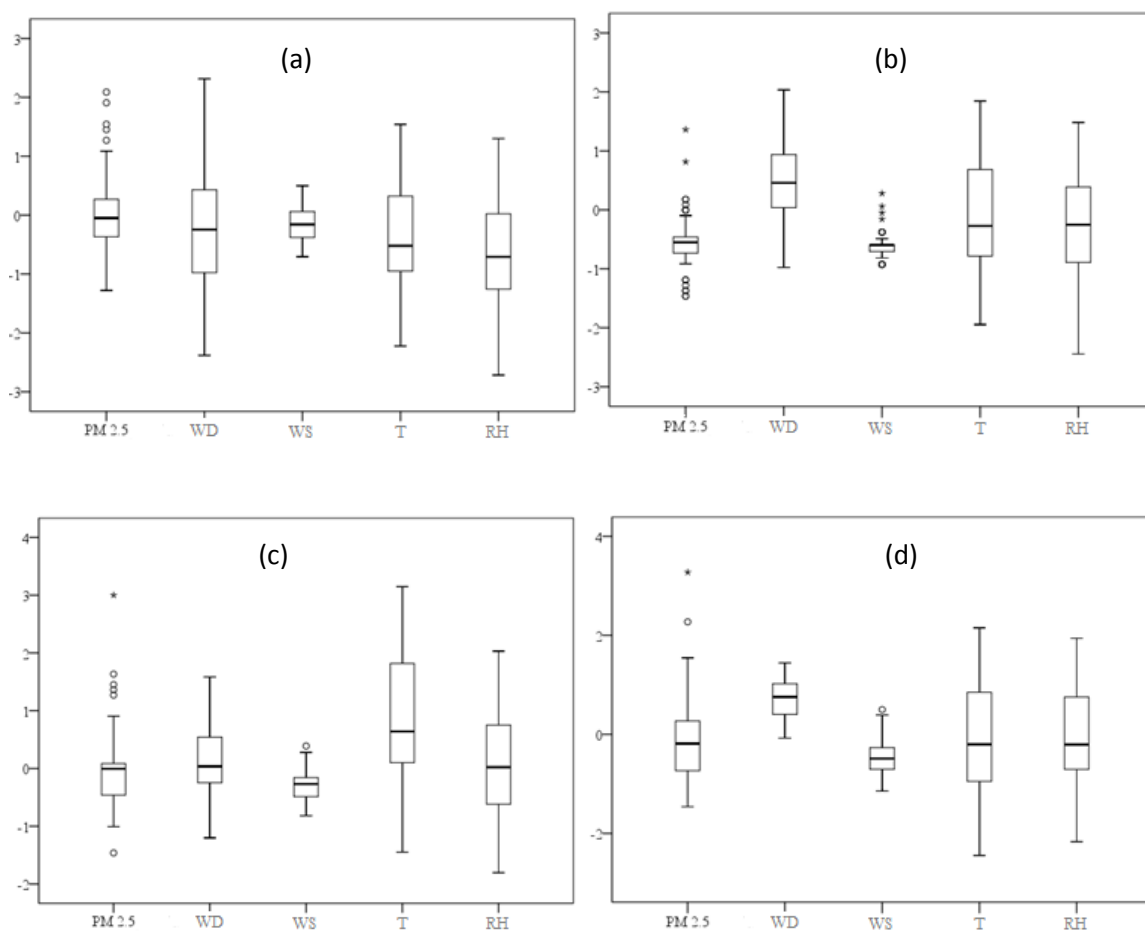
A direção do vento (WD), temperatura (T) e umidade relativa (RH) mantiveram uma distribuição normal em cinco dos seis pontos de amostragem, apenas Jacarepaguá não apresentou para nenhum dos dados monitorados uma distribuição normal.

Os dados meteorológicos em geral apresentaram distribuição normal. Entretanto, as concentrações de $\text{PM}_{2.5}$ não seguiram tal distribuição. Logo, como não teve aderência de todas as variáveis à distribuição normal, optou-se por utilizar testes não paramétricos para as avaliações posteriores da atmosfera do Rio de Janeiro.

5.4.4. Avaliação dos valores anômalos

Nem todos os dados devem fazer parte das avaliações estatísticas, devido a sua discrepância em relação aos demais. Para selecionar aqueles que devem ser excluídos da série de dados foram adotados dois testes: intervalo interquartil e de *Grubbs and Dixon*.

O teste do intervalo interquartil considera como anômalos aqueles valores que estiverem fora de 1,5 vezes o intervalo interquartil. A Figura 5.3 de (a) a (f) apresenta os gráficos de caixa normalizados das estações Centro, Copacabana, Jacarepaguá, Maracanã, Ramos e Santa Cruz, para os dados de concentração de $PM_{2.5}$ e as variáveis meteorológicas.



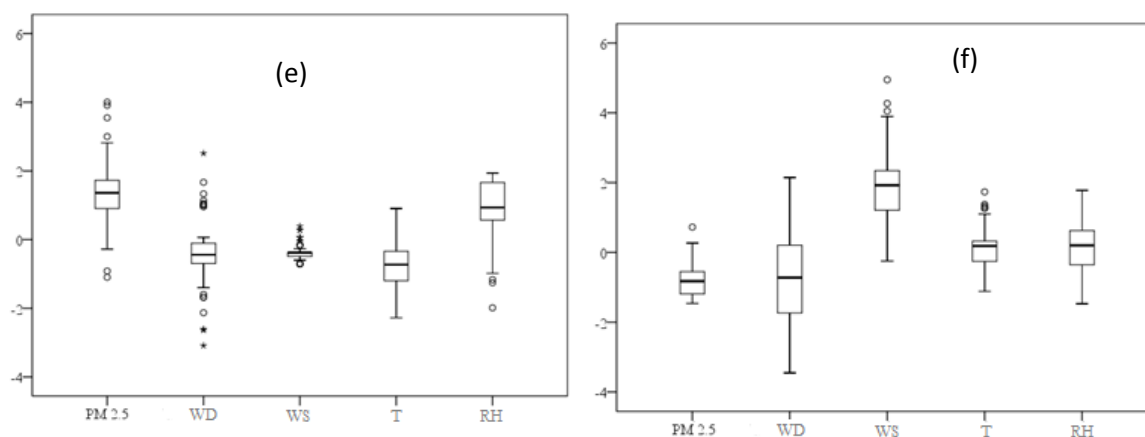


Figura 5.3: Avaliação de valores anômalos usando o critério do intervalo interquartil para (a) Centro (b) Copacabana (c) Jacarepaguá (d) Maracanã (e) Ramos (f) Santa Cruz

Na Figura 5.3 observam-se círculos e estrelas externas as caixas, que representam possíveis valores anômalos. A concentração foi o parâmetro que apresentou possíveis valores anômalos em todos os seis locais de amostragem, porém para confirmar que tais valores são realmente anômalos há a necessidade de realizar algum teste estatístico. Portanto, foram realizados o teste de *Grubbs and Dixon*, cujos resultados encontram-se na Tabela 5.4, somente para as concentrações de $PM_{2.5}$. Optou-se por não realizar este teste para as variáveis meteorológicas, visto que neste trabalho estas são variáveis auxiliares, além de possuírem valores considerados anômalos dentro do intervalo do $zscore$ $[-3,3]$, que representam 99 % da distribuição z .

Tabela 5.4: Teste de Grubbs and Dixon

| Teste de Grubbs and Dixon | Centro | Copacabana | Jacarepaguá | Maracanã | Ramos | Santa Cruz |
|---------------------------|--------|------------|-------------|----------|-------|------------|
| G | 4,748 | 5,732 | 5,138 | 5,114 | 5,966 | 4,768 |
| U | 0,788 | 0,668 | 0,764 | 0,722 | 0,644 | 0,771 |
| p-valor | 0,742 | 0,022 | 0,206 | 0,224 | 0,008 | 0,696 |

De acordo com os resultados do teste de *Grubbs and Dixon*, foram verificados valores anômalos em Copacabana (1 e $32 \mu g m^{-3}$) e em Ramos (1 e $50 \mu g m^{-3}$). Estes valores anômalos foram removidos do conjunto, obtendo um novo conjunto de amostra, que foram aplicadas aos testes estatísticos posteriores.

5.4.5.

Avaliação das influências dos parâmetros meteorológicos nas concentrações de PM_{2.5}

A dispersão atmosférica dos poluentes é influenciada pelas condições meteorológicas e topográficas locais (BRAGA *et al.*, 2002). Devido a este motivo, é necessário avaliar a relação das variáveis meteorológicas entre si e com os poluentes. Para tal, foram adotados dois métodos estatísticos multivariados: análise hierárquica de aglomerados (HCA) e matriz de correlação.

A Figura 5.4 de (a) a (f) apresenta os dendogramas obtidos das quatro variáveis meteorológicas (T, RH, WS e WD) e da qualidade do ar (concentrações de PM_{2.5}) do Centro, Copacabana, Jacarepaguá, Maracanã, Ramos e Santa Cruz, a fim de verificar a similaridade destas variáveis.

Os dendogramas (Figura 5.4 (a), (b) e (d)) que representam o Centro, Copacabana e Maracanã mostraram que as concentrações de PM_{2.5} tiveram uma alta similaridade com a velocidade do vento. Logo, pôde-se dizer que esta variável meteorológica deve ter sido a principal influência nas concentrações deste poluente.

Além disso, Copacabana (Figura 5.4 (b)) e Maracanã (Figura 5.4 (d)) tiveram a umidade relativa do ar com uma média similaridade em relação às concentrações de PM_{2.5}, enquanto que no Centro (Figura 5.4 (a)) foi com a temperatura. O parâmetro com maior dissimilaridade nos três locais foi a direção do vento. Além dessa variável, a temperatura também apresentou alta dissimilaridade em relação às demais variáveis em Copacabana e no Maracanã, enquanto no Centro esta foi a umidade relativa do ar.

Os parâmetros meteorológicos que influenciaram as concentrações de PM_{2.5} observadas em Jacarepaguá foram a velocidade e a direção do vento, como pode ser observado na Figura 5.4 (c), devido a baixa dissimilaridade entre estas variáveis, formando um grupo homogêneo. RH também aparece em outro grupo relacionado à concentração de PM_{2.5}, o que explica a contribuição de mais uma variável na dispersão do poluente. T foi o parâmetro com grande dissimilaridade, ou seja, não se relacionou com as demais variáveis.

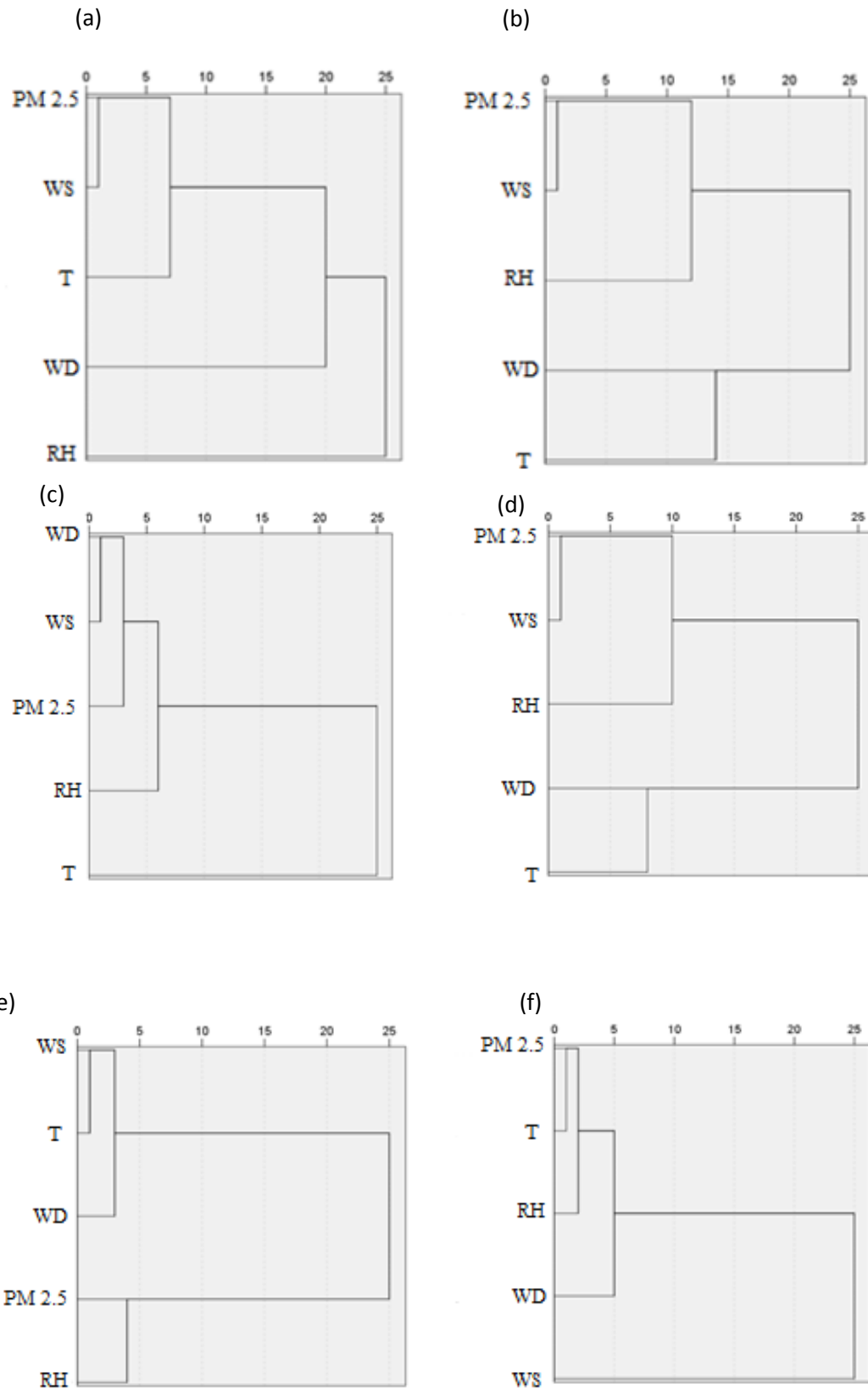


Figura 5.4: Dendrogramas dos parâmetros meteorológicos e concentração de $PM_{2.5}$ do (a) Centro (b) Copacabana (c) Jacarepaguá (d) Maracanã (e) Ramos (f) Santa Cruz.

Em Santa Cruz as variáveis que mais influenciaram nas concentrações de $PM_{2.5}$ foram T e RH. Temperaturas mais elevadas conduzem à formação de movimentos verticais ascendentes mais pronunciados, de convecção, gerando um eficiente deslocamento dos poluentes localizados nos níveis inferiores para os níveis mais elevados. Quando isto ocorre diz-se que a atmosfera está em um estado de instabilidade e possui uma camada de mistura profunda. Por outro lado, temperaturas reduzidas não favorecem os movimentos verticais termicamente induzidos, o que permite o aumento da concentração de poluentes atmosféricos em níveis inferiores e quando isto ocorre, diz-se que a atmosfera está em um estado de estabilidade (ALMEIDA, 1999; KAWANO, 2003). A velocidade do vento apresentou-se de forma secundária na dispersão do poluente, tendo em vista que formou um grupo com alta similaridade com as demais variáveis.

Em Ramos um grupo com baixa dissimilaridade foi formado pelas variáveis: T, WS e WD. A concentração de $PM_{2.5}$ mostrou-se com baixa similaridade com as demais variáveis, indicando que as variáveis meteorológicas não estão influenciando diretamente na concentração do poluente.

Além da análise de aglomerados, foi feita uma matriz de correlação entre as cinco variáveis de estudo para avaliar se existiam correlação entre elas (Tabela 5.5) para os seis pontos de amostragem.

Todos os resultados $> |0.3|$ mostram correlação entre as variáveis. Logo se pode notar que, as matrizes do Centro, Copacabana, Maracanã, Ramos e Santa Cruz apresentaram correlação negativa entre RH e T. Este valor negativo indica que as variáveis são inversamente proporcionais, confirmando o já definido por VAREJÃO-SILVA (2006).

Além disso, a matriz do Centro apresentou uma correlação negativa entre velocidade e direção do vento (-0,370). Este fator pode contribuir para determinar a direção, alcance e trajetória de plumas de poluição (GOYAL, 2002). Os resultados da matriz de correlação em Jacarepaguá e Maracanã apresentaram uma baixa correlação negativa (-0,357) entre a RH e WD. Em Santa Cruz foi verificado que a concentração de $PM_{2.5}$ se correlacionou negativamente com a RH, com valor de - 0,378. Altas umidades do ar favorecem a redução da concentração de $PM_{2.5}$ da atmosfera. Este fato é coerente tendo em vista que Santa Cruz localiza-se em uma região que facilita a entrada de ventos oriundos da Baía de Sepetiba, trazendo umidade e auxiliando a dispersão de poluentes atmosféricos.

Além disso, pode-se observar uma correlação positiva de 0,446 entre a T e a concentração de $PM_{2.5}$. Isto corrobora com os resultados observados entre a RH e T. Pois, o aumento da umidade tende a formar material particulado secundário, o qual à medida que aumenta o seu diâmetro aerodinâmico deixa de ser medido pelo equipamento.

Tabela 5.5: Matriz de correlação das variáveis meteorológicas e concentração dos 6 pontos de amostragem

| | Variáveis | $PM_{2.5}$ | WD | WS | T | RH |
|--------------------|------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Centro | $PM_{2.5}$ | 1,000 | 0,259 | -0,167 | 0,133 | -0,123 |
| | WD | 0,259 | 1,000 | -0,370 | -0,127 | 0,089 |
| | WS | -0,167 | -0,370 | 1,000 | 0,045 | -0,025 |
| | T | 0,133 | -0,127 | 0,045 | 1,000 | -0,444 |
| | RH | -0,123 | 0,089 | -0,025 | -0,444 | 1,000 |
| Copacabana | $PM_{2.5}$ | 1,000 | -0,024 | -0,007 | 0,191 | -0,093 |
| | WD | -0,024 | 1,000 | -0,129 | 0,012 | 0,006 |
| | WS | -0,007 | -0,129 | 1,000 | -0,074 | -0,166 |
| | T | 0,191 | 0,012 | -0,074 | 1,000 | -0,456 |
| | RH | -0,093 | 0,006 | -0,166 | -0,456 | 1,000 |
| Jacarepaguá | $PM_{2.5}$ | 1,000 | -0,064 | -0,202 | -0,126 | 0,085 |
| | WD | -0,064 | 1,000 | 0,008 | -0,068 | -0,349 |
| | WS | -0,202 | 0,008 | 1,000 | -0,174 | 0,175 |
| | T | -0,126 | -0,068 | -0,174 | 1,000 | 0,070 |
| | RH | 0,085 | -0,349 | 0,175 | 0,070 | 1,000 |
| Maracanã | $PM_{2.5}$ | 1,000 | 0,134 | -0,158 | 0,005 | -0,081 |
| | WD | 0,134 | 1,000 | -0,050 | 0,287 | -0,357 |
| | WS | -0,158 | -0,050 | 1,000 | 0,166 | -0,084 |
| | T | 0,005 | 0,287 | 0,166 | 1,000 | -0,707 |
| | RH | -0,081 | -0,357 | -0,084 | -0,707 | 1,000 |
| Ramos | $PM_{2.5}$ | 1,000 | -0,111 | -0,243 | 0,194 | -0,154 |
| | WD | -0,111 | 1,000 | -0,134 | -0,279 | 0,173 |
| | WS | -0,243 | -0,134 | 1,000 | 0,271 | -0,065 |
| | T | 0,194 | -0,279 | 0,271 | 1,000 | -0,532 |
| | RH | -0,154 | 0,173 | -0,065 | -0,532 | 1,000 |
| Santa Cruz | $PM_{2.5}$ | 1,000 | -0,172 | -0,263 | 0,446 | -0,378 |
| | WD | -0,172 | 1,000 | 0,020 | 0,138 | 0,291 |
| | WS | -0,263 | 0,020 | 1,000 | -0,165 | 0,067 |
| | T | 0,446 | 0,138 | -0,165 | 1,000 | -0,392 |
| | RH | -0,378 | 0,291 | 0,067 | -0,392 | 1,000 |

5.4.6.

Avaliação da influência sazonal na concentração de PM_{2.5}

Para avaliar a relação das estações do ano com as concentrações de PM_{2.5}, cujos dados estão disponíveis na Tabela 5.6, foram realizados um modelo exploratório (PCA) e dois tipos de teste estatístico: *Kruskal-Wallis* e *Mann-Whitney*.

Tabela 5.6: Avaliação das concentrações de PM_{2.5} e meteorologia em função das estações do ano

| Local | Variáveis | Verão | Outono | Inverno | Primavera |
|-------------|---|-------|--------|---------|-----------|
| Copacabana | PM _{2.5} (µg m ⁻³) | 12 | 11 | 13 | 8 |
| | WS (m s ⁻¹) | 0.6 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | T (°C) | 29 | 24 | 22 | 24 |
| | RH (%) | 71 | 77 | 73 | 74 |
| Centro | PM _{2.5} (µg m ⁻³) | 17 | 19 | 19 | 13 |
| | WS (m s ⁻¹) | 1.1 | 1 | 1.1 | 1 |
| | T (°C) | 27 | 23 | 22 | 23 |
| | RH (%) | 68 | 72 | 68 | 68 |
| Jacarepaguá | PM _{2.5} (µg m ⁻³) | 31 | 35 | 35 | 27 |
| | WS (m s ⁻¹) | 0.8 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | T (°C) | 26 | 22 | 21 | 22 |
| | RH (%) | 92 | 87 | 83 | 85 |
| Maracanã | PM _{2.5} (µg m ⁻³) | 15 | 21 | 17 | 10 |
| | WS (m s ⁻¹) | 1.2 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | T (°C) | 29 | 24 | 22 | 25 |
| | RH (%) | 73 | 79 | 77 | 76 |
| Ramos | PM _{2.5} (µg m ⁻³) | 17 | 18 | 20 | 12 |
| | WS (m s ⁻¹) | 1.1 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | T (°C) | 33 | 28 | 25 | 28 |
| | RH (%) | 74 | 82 | 77 | 79 |
| Santa Cruz | PM _{2.5} (µg m ⁻³) | 9 | 10 | 8 | 7 |
| | WS (m s ⁻¹) | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | T (°C) | 28 | 25 | 25 | 24 |
| | RH (%) | 75 | 80 | 77 | 77 |

Foi aplicada uma PCA nas variáveis meteorológicas (RH, T, WD e WS), para reduzir sua dimensionalidade e agrupá-las em variáveis denominadas de componentes principais, utilizando o critério de *Kaiser* (Figura 5.5).

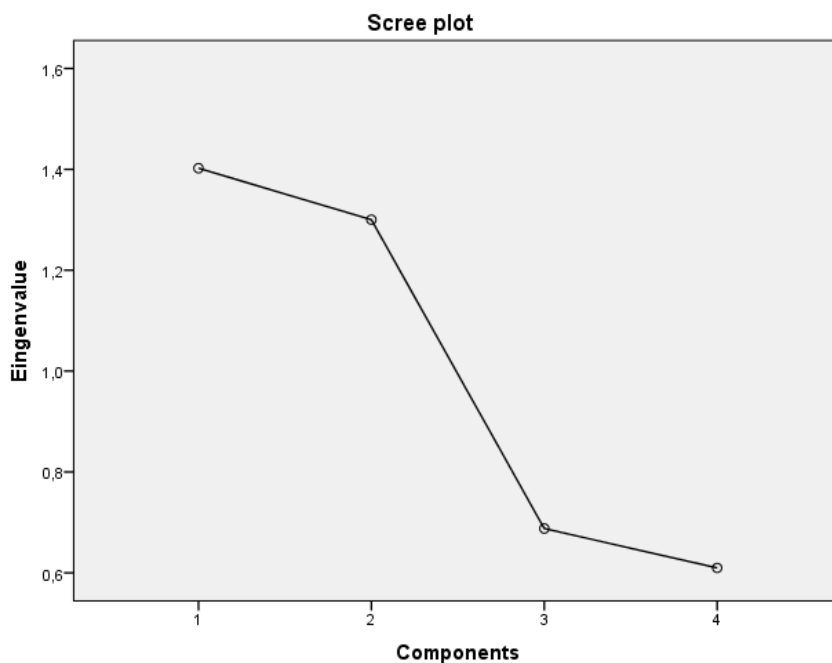
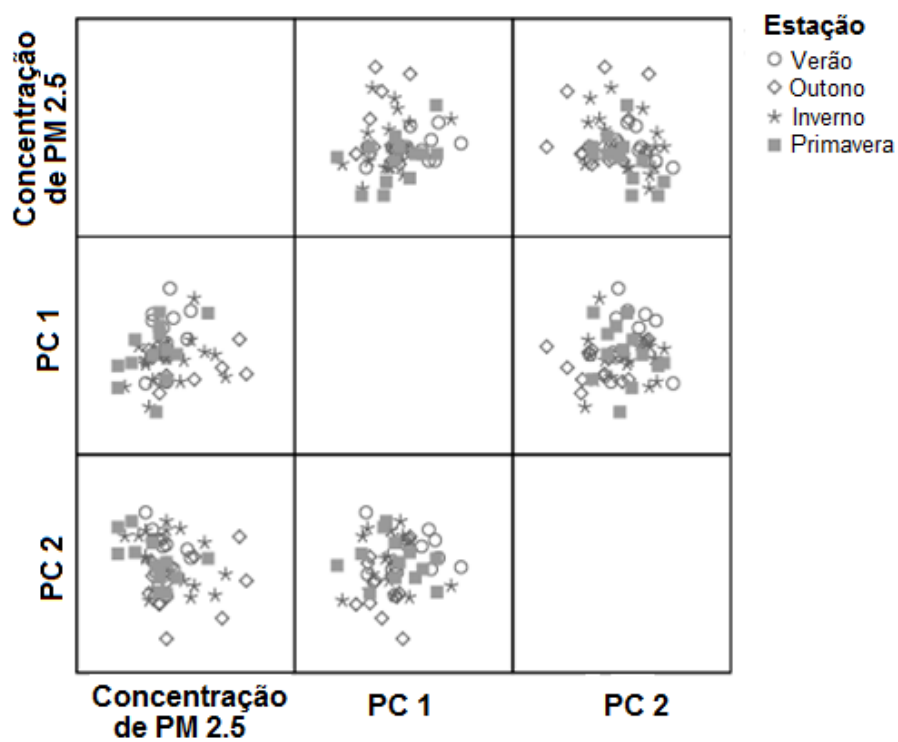


Figura 5.5: Gráfico de autovalores *versus* número de componentes principais

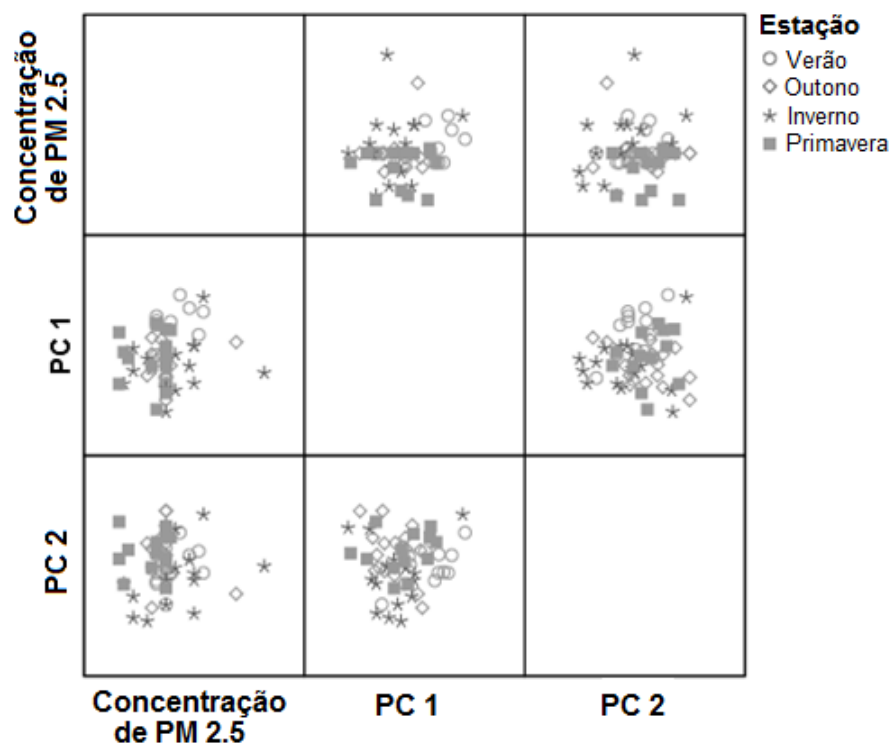
Foram então geradas duas PCs que explicaram 67 % da variância dos dados. A PC1 explicou 35 % da variabilidade do modelo, expressando as informações de T e RH. Já a PC2 explicou outros 32 %, expressando as variáveis do vento (WD e WS).

Após a redução do número de variáveis pode se confrontar os resultados dos modelos (*scores*) das duas componentes principais (PC1 x PC2) com as concentrações de $PM_{2.5}$, através do gráfico de dispersão matricial (Figura 5.6 (a) a (f)), a fim de avaliar a relação das influências que as estações do ano empregam sobre o $PM_{2.5}$ (Figura 5.6 (a) a (f)).

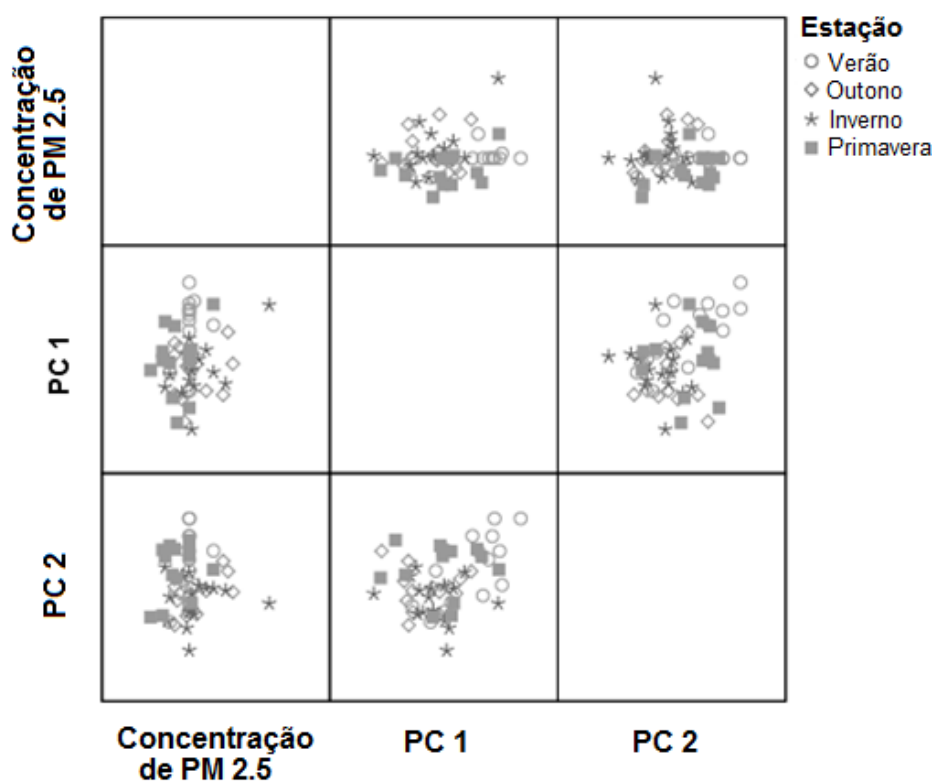
(a)



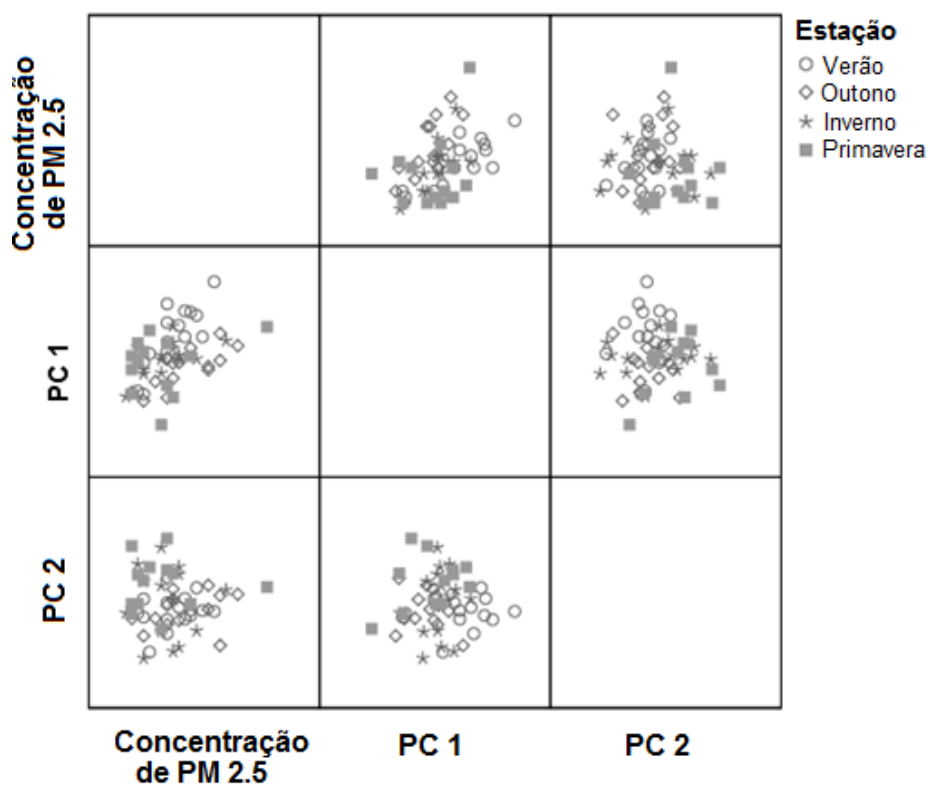
(b)



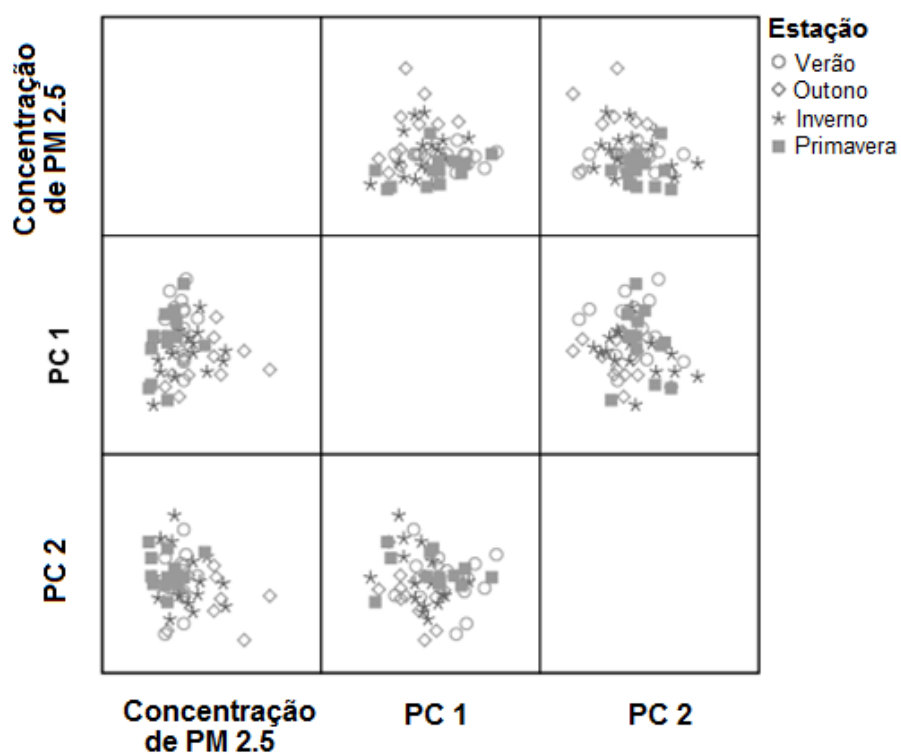
(C)



(d)



(e)



(f)

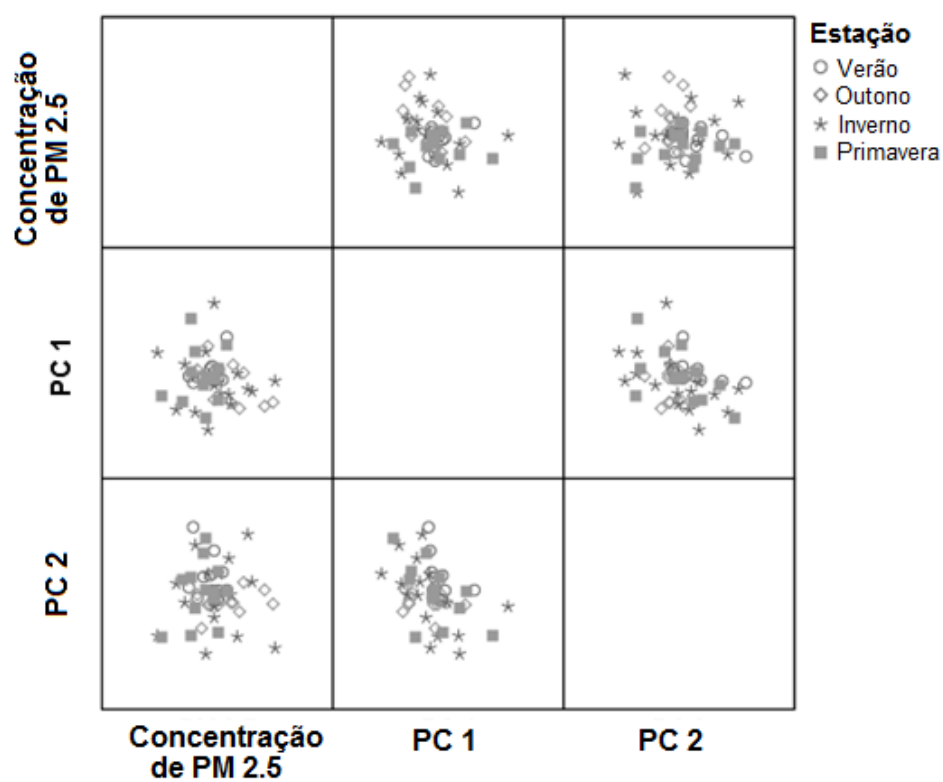


Figura 5.6: Dispersão matricial das concentrações de PM_{2.5}, por estação do ano, em função de PC1 e PC2 nas estações (a) Centro, (b) Copacabana, (c) Jacarepaguá, (d) Maracanã, (e) Ramos e (f) Santa Cruz.

Na Figura 5.6 pode-se observar que as amostras de cada uma das estações do ano estão bastante concentradas em torno da média, não podendo ser claramente distinguidas, sendo recomendado realizar testes estatísticos adequados para confirmar esta informação. Foi realizado o teste de *Kruskall-Wallis* nas concentrações de $PM_{2.5}$ observadas para os seis pontos de monitoramento (Tabela 5.7), nas quatro estações do ano, desde o verão a primavera, de 2011.

Tabela 5.7: Teste de *Kruskall-Wallis* para avaliar as influências das estações do ano nas concentrações de $PM_{2.5}$

| Sites | χ^2 | df | p-valor |
|-------------|----------|----|-------------|
| Centro | 3,69 | 3 | 0,30 |
| Copacabana | 6,66 | 3 | 0,08 |
| Jacarepaguá | 7,08 | 3 | 0,07 |
| Maracanã | 11,02 | 3 | 0,01 |
| Ramos | 6,89 | 3 | 0,08 |
| Santa Cruz | 6,27 | 3 | 0,10 |

Os resultados obtidos aplicando o teste *Kruskall-Wallis* mostraram que Copacabana, Centro, Ramos, Jacarepaguá e Santa Cruz não sofreram influência das estações do ano sobre as concentrações de $PM_{2.5}$, uma vez que as condições meteorológicas foram bastante semelhantes ao longo do ano. No entanto, no Maracanã a hipótese nula foi rejeitada. Sendo assim, no Maracanã a concentração de $PM_{2.5}$, em pelo menos uma das estações do ano, foi estatisticamente diferente ao longo do ano.

Para investigar quais estações do ano poderiam estar influenciando em uma concentração heterogênea de $PM_{2.5}$ nos dados obtido no Maracanã foi aplicado o teste de *Mann-Whitney* (Tabela 5.8).

Tabela 5.8: Teste Mann-Whitney para avaliar as estações do ano no Maracanã

| Estações do ano | U | Z | p-valor |
|---------------------|--------|-------|---------|
| Verão - Outono | 69,00 | -1,59 | 0,11 |
| Verão - Inverno | 91,00 | -0,88 | 0,38 |
| Verão - Primavera | 67,00 | -1,17 | 0,24 |
| Outono - Inverno | 104,50 | -0,62 | 0,54 |
| Outono - Primavera | 44,00 | -2,48 | 0,01 |
| Inverno - Primavera | 66,50 | -1,65 | 0,10 |

Os resultados do teste *Mann-Whitney* mostraram que Maracanã tem um comportamento diferente no outono em relação à primavera. Estas estações possuem características opostas, sendo a primavera um período de transição entre a estação seca (inverno) e a estação chuvosa (verão). Desta forma, apresenta maiores gradientes, ou seja, as melhores condições para dispersão, que estão associadas ao processo de mistura chamado turbulência, ou seja, movimentos desordenados dos ventos, onde o ar poluído é misturado ao não poluído. No outono as temperaturas são mais baixas tendendo à ocorrência de uma atmosfera mais estável, onde retém os poluentes próximos à superfície, dificultando a dispersão.

5.4.7.

Avaliação da relação das bacias aérea nas concentrações de PM_{2.5}

O comportamento das concentrações das partículas finas na atmosfera da cidade do Rio de Janeiro foi examinado através do gráfico de dispersão matricial dos centroides das concentrações de PM_{2.5}, por estação do ano, em função da PC1 e PC2 (Figura 5.7).

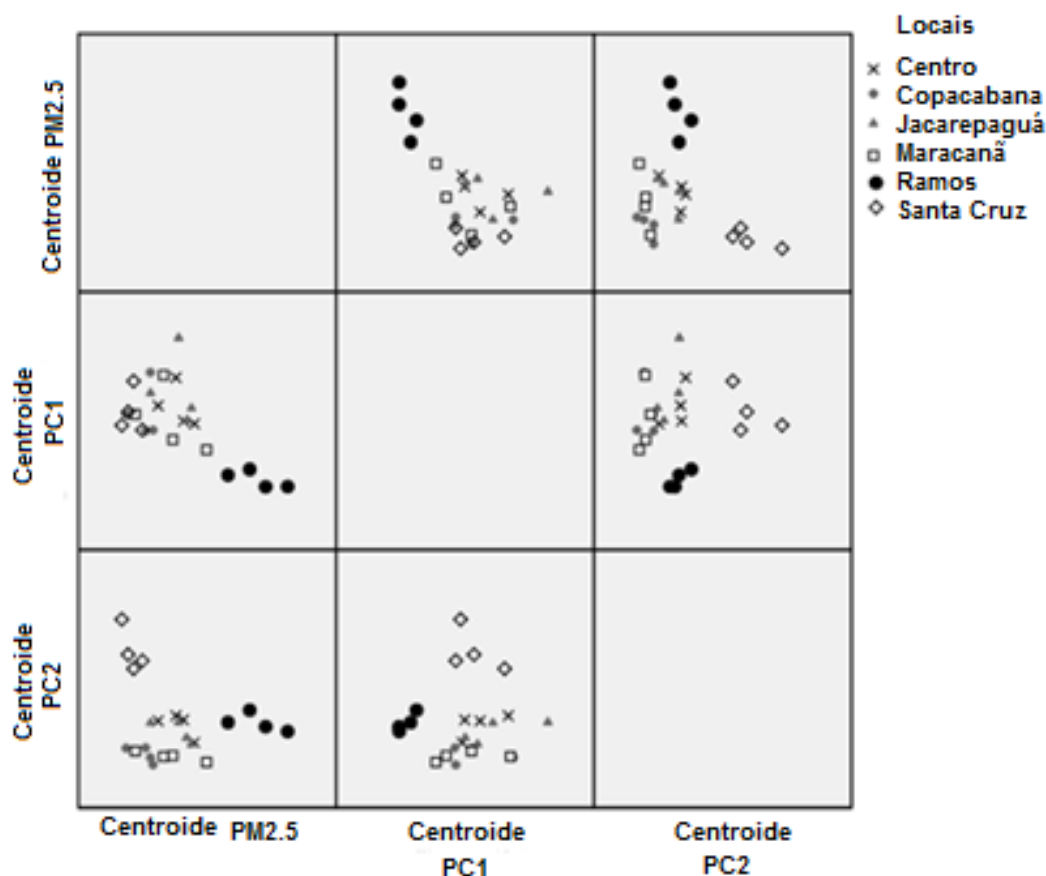


Figura 5.7: Dispersão matricial com os centroides das concentrações de $PM_{2.5}$, por estação do ano, em função da PC1 e PC2

Ramos mostrou-se bem destacado dos demais locais, sendo influenciado principalmente pela PC1, que expressa as variáveis T e RH, que são inversamente proporcionais. Já Santa Cruz, se mostrou destacada quando cruzados os resultados da PC2 com PC1 e $PM_{2.5}$. A PC2 expressa informações de vento (WD e WS), que se mostraram bastantes marcantes em Santa Cruz, com velocidades do vento bastante superiores as verificadas nos demais locais (Tabela 5.2).

Cada ponto de amostragem da cidade do Rio de Janeiro está situado ou não em bacias aéreas (Figura 5.1) definidas pela Fundação Estadual de Meio Ambiente do Estado do Rio de Janeiro (FEEMA, 2006). Logo, é possível então fazer uma análise preliminar da classificação das bacias áreas para os seis pontos estudados através da observação da Figura 5.7.

Através do gráfico de dispersão (Figura 5.7) foi possível observar que Copacabana, Jacarepaguá, Maracanã e Centro não se distinguiram, ou seja, tinham comportamentos atmosféricos semelhantes, contrariando a definição de bacias aéreas estabelecidas pela FEEMA (2006). Segundo a FEEMA (2006), Maracanã e

Centro estariam na mesma bacia aéreas III, porém Jacarepaguá na bacia aérea II. Além disso, Ramos estaria dentro da bacia aérea III, o que não foi verificado, pois este se encontrou bastante destacado das demais áreas analisadas. Por fim, Santa Cruz, que estaria na bacia aérea I (FEEMA, 2006) mostrou-se separado dos demais locais, corroborando com a referida definição.

Para confirmar se as estações de monitoramento estão de fato dentro das bacias aéreas estabelecidas pela FEEMA (2006) foi aplicado o teste de *Mann-Whitney* as concentrações de PM_{2.5} registradas, em cada estação do ano, aos seis pontos de amostragem (Tabela 5.9), considerando que serão diferentes quando $|z| \geq 1,96$.

Tabela 5.9: Teste *Mann-Whitney* para avaliação das bacias aéreas

| Sítios | Sítios | Verão | | Outono | | Inverno | | Primavera | |
|-------------|-------------|-------|--------------|--------|--------------|---------|--------------|-----------|--------------|
| | | U | z | U | z | U | z | U | z |
| Centro | Copacabana | 34 | -2,97 | 12,50 | -4,20 | 80,50 | -1,80 | 36,50 | -2,48 |
| Centro | Jacarepaguá | 82,5 | -0,77 | 96,00 | -0,69 | 122,50 | -0,21 | 75,50 | -0,46 |
| Centro | Maracanã | 60 | -1,78 | 112,50 | 0,00 | 111,50 | -0,62 | 50,50 | -1,75 |
| Centro | Ramos | 4,5 | -4,31 | 27,50 | -3,54 | 43,50 | -3,19 | 19,50 | -3,34 |
| Centro | Santa Cruz | 12,5 | -3,94 | 38,50 | -3,09 | 29,00 | -3,61 | 35,50 | -2,52 |
| Copacabana | Jacarepaguá | 34,5 | -3,03 | 27,50 | -3,62 | 66,00 | -2,35 | 56,00 | -1,47 |
| Copacabana | Maracanã | 65 | -1,54 | 37,00 | -3,18 | 97,50 | -1,15 | 72,50 | -0,62 |
| Copacabana | Ramos | 0 | -4,53 | 1,50 | -4,65 | 25,00 | -3,89 | 9,00 | -3,89 |
| Copacabana | Santa Cruz | 58,5 | -1,83 | 99,50 | -0,55 | 68,50 | -2,04 | 67,00 | -0,90 |
| Jacarepaguá | Maracanã | 29,5 | -3,31 | 102,50 | -0,42 | 110,50 | -0,66 | 64,50 | -1,03 |
| Jacarepaguá | Ramos | 3,5 | -4,49 | 21,50 | -3,78 | 53,00 | -2,83 | 16,50 | -3,50 |
| Jacarepaguá | Santa Cruz | 7 | -4,32 | 44,00 | -2,85 | 30,00 | -3,57 | 42,50 | -2,16 |
| Maracanã | Ramos | 1,5 | -4,48 | 38,50 | -3,08 | 41,50 | -3,26 | 13,00 | -3,67 |
| Maracanã | Santa Cruz | 31,5 | -3,10 | 45,50 | -2,79 | 58,00 | -2,46 | 61,50 | -1,19 |
| Ramos | Santa Cruz | 0 | -4,51 | 0,00 | -4,68 | 12,50 | -4,26 | 9,50 | -3,85 |

Os resultados do teste de *Mann-Whitney* mostraram que Centro, Jacarepaguá e Maracanã estavam na mesma bacia aérea. Entretanto, segundo a definição da FEEMA (2006), o Centro e Maracanã estão na bacia III e Jacarepaguá na bacia aérea II. Finalmente, Copacabana, que não estava definida em qualquer bacia aérea, teve um comportamento semelhante ao de Santa Cruz (bacia aérea I), em quase todas as estações do ano, exceto no inverno.

MARTINS *et al.* (2014) estudaram a delimitação das bacias aéreas da RMRJ, adotando recursos como GIS, para geração dos polígonos delimitados pelas cotas topográficas 100, 300, 500. Os resultados mostraram que bacias aéreas definidas pela FEEMA (2006), em geral, eram menores do que as observadas para a cota 100 deste estudo. Além disso, revelou a existência de três novas bacias atmosféricas. Porém, só usou dados topográficos para o estabelecimento das mesmas.

5.5. Conclusão

Seis locais de monitoramento do $PM_{2.5}$ na cidade do Rio de Janeiro – Brasil, na América do Sul (Copacabana, Centro, Jacarepaguá, Maracanã, Ramos e Santa Cruz) foram escolhidos por apresentarem diferentes condições meteorológicas, bacias aéreas e fontes de poluição do ar, a fim de obter um perfil da atmosfera de uma região metropolitana de um país de clima subtropical. Jacarepaguá (zona urbana), situada na bacia aérea II, foi o local mais poluído dos seis pontos monitorados, excedendo em 110 % os padrões anuais da EPA e ultrapassando 33 % dos dias monitorados aos padrões diários. Em contraste, Santa Cruz (zona industrial), situada na bacia aérea I, não teve violações nos padrões da qualidade do ar diário e anual estabelecido pela EPA, mesmo estando próximo a um distrito industrial. Pois, na região existe uma grande dispersão de poluentes devido a forte presença da brisa do mar oriunda da baía de Sepetiba.

As concentrações de $PM_{2.5}$ em todas as seis diferentes estações de monitoramento não apresentaram uma distribuição normal, somente as variáveis meteorológicas. Na análise das condições meteorológicas foi observado que a temperatura e umidade eram inversamente proporcionais na contribuição do aumento das concentrações de $PM_{2.5}$ na atmosfera. Já a direção do vento mostrou-

se de baixa influência na sua relação com as concentrações de $PM_{2.5}$. De uma maneira geral, as estações do ano não influenciaram nas concentrações de material particulado fino no ano deste estudo.

Segundo as análises de verificação das classificações das bacias aéreas, Centro, Jacarepaguá e Maracanã deveriam estar situados em uma mesma bacia aérea, contrariando a definição estabelecida pela FEEMA, na qual Jacarepaguá pertence a bacia aérea II e as demais na bacia aérea III. Estes três locais têm como fonte comum e majoritária as emissões veiculares. Ramos faria parte de uma outra bacia área, e não da bacia III, isso poderia ser explicado por também receber contribuições de emissões industriais. Finalmente, Copacabana, que não pertencia a nenhuma bacia aérea definida pela FEEMA, teve comportamento similar ao de Santa Cruz, provavelmente, devido a ambas sofrerem forte influência da brisa marinha.

6.

Previsão de concentração diária de PM_{2.5} em áreas metropolitanas aplicando modelos de redes neurais artificiais e Holt Winters

Luciana Maria Baptista Ventura, Fellipe de Oliveira Pinto, Laiza Molezon Soares, Aderval Severino Luna, Adriana Gioda.

Será submetido a revista *Science of the Total Environment* no segundo semestre de 2015.

6.1.

Resumo

As partículas finas (PM_{2.5}) têm sido consideradas um poluente atmosférico associado a problemas de saúde, devido à sua penetração no sistema respiratório. No entanto, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) ainda não estabeleceu padrões de qualidade para PM_{2.5} no Brasil, assim como os órgãos reguladores da maioria dos países da América Latina. O objetivo deste estudo foi avaliar os modelos de Holt-Winters e Redes Neurais Artificiais (ANN) aplicados em dados de séries temporais de concentrações de PM_{2.5} a fim de prever futuros episódios de poluição. Estes modelos foram aplicados pela primeira vez a dados obtidos de três locais diferentes (Seropédica /rural, Duque de Caxias /industrial e Taquara /urbano) na região metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ). As amostras foram coletadas por Hi-Vol, a cada seis dias, durante três anos (2011-2013). Os resultados do modelo Holt-Winters explicaram ligeiramente melhor a simulação de PM_{2.5} em zona industrial. O modelo ANN associado com as variáveis meteorológicas previu melhor as concentrações de PM_{2.5} em áreas urbanas e rurais, com RMSE (raiz do erro médio quadrático) entre 4,2 -9,3 µg m⁻³. No geral, os dois tipos de modelos de previsão desenvolvidos foram precisos, podendo ser considerados como ferramentas úteis para a gestão da qualidade do ar no Rio de Janeiro.

Palavras-chave: PM_{2.5}, Redes Neurais Artificiais, modelo Holt-Winters, condições meteorológicas.

6.2. Introdução

Embora partículas menores, como $PM_{2.5}$, acarretem os maiores efeitos prejudiciais à saúde (CIFUENTES *et al.*, 2000; SCHWARTZ *et al.*, 2000; KLEMM *et al.*, 2000; RODRÍGUEZ-COTTO *et al.*, 2014), o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) ainda não estabeleceu padrões de qualidade do ar a este poluente, assim como ocorre com órgãos reguladores de muitos países da América Latina. No Brasil, existem apenas padrões (CONAMA, 1990) para o material particulado inalável (PM_{10}) e partículas totais em suspensão (PTS). Apenas São Paulo, e mais recentemente, a partir de 2011, o Rio de Janeiro, monitoram regularmente $PM_{2.5}$ pelas agências ambientais estaduais. Logo, os níveis de $PM_{2.5}$ no Brasil são então comparados às diretrizes internacionais estabelecidas pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (EPA, 2006) ou Organização Mundial de Saúde (WHO, 2006). O aumento dos níveis de $PM_{2.5}$ têm sido associados com o aumento da mortalidade (BORJA-ABURTO *et al.*, 1998) e do número de hospitalizações por problemas cardio-respiratórios (BURNETT *et al.*, 1999; POPE III *et al.*, 2002). Assim, o controle da poluição do ar devido a este tipo de poluente tornou-se urgente. Portanto, fazer previsões, e em particular o comportamento de séries temporais, é fundamental na análise e apoio para tomada de decisões por órgãos públicos de meio ambiente.

Modelos estatísticos de previsão de qualidade do ar ainda têm sido pouco adotados em países da América Latina para predizer episódios críticos de poluição. Com exceção do Chile, em especial da agência ambiental da cidade de Santiago, que desde 1999, utiliza um modelo de previsão que lhes permite impor restrições às emissões antecipadamente à ocorrência de níveis críticos previamente previstos. Estas restrições incluem o fechamento de indústrias e restrição de circulação veículos (PEREZ *et al.*, 2000; PEREZ e REYES, 2002). Por outro lado, os modelos estatísticos (PCA-MLR, ARIMA, ANN) são rotineiramente utilizados para prever as concentrações de poluentes do ar (PEREZ e REYES, 2002; ABDUL-WAHAB *et al.*, 2005; PEREZ e REYES, 2006; GRÍVAS e CHALOULAKOU, 2006; MARKOVÍČ *et al.*, 2008; DÍAZ-ROBLES *et al.*, 2008; ANDRIC *et al.*, 2009; CHATTOPADHYAY e

CHATTOPADHYAY, 2011; PEREZ, 2012; UL-SAUFIE *et al.*, 2013; GENNARO *et al.*, 2013; LUNA *et al.*, 2014). Pesquisadores demonstraram a utilidade e a eficácia do modelo de redes neurais artificiais (ANN) para previsão de concentrações de $PM_{2.5}$ em escala local (PEREZ e REYES, 2000; MCKENDRY, 2002; ORDIERES *et al.*, 2005; THOMAS e JACKO, 2007; VOUKANTSIS *et al.*, 2011).

Já o modelo Holt-Winters, que é uma técnicas de previsão de séries temporais sazonal amplamente conhecido e utilizado (KOEHLERA *et al.*, 2001), nunca foi aplicado a séries temporais qualidade do ar para previsões. De acordo com CHATFIELD e YAR (1988), o modelo de projeção Holt-Winters é muito simples e robusto. Ele tem provado ser adequado para previsões de curto prazo para vendas, macroeconomia (CHATFIELD, 1978), produção de champanhe (CHATFIELD e YAR, 1991), produção de alimentos (VEIGA *et al.*, 2014), transporte de passageiros na aviação civil (GRUBB e MASON, 2001), tráfego nas cidades (BAGHYASREE *et al.*, 2014), turismo (LIM *et al.*, 2009; KOUPRIOUCHINA *et al.*, 2014), geração de energia (BIANCO *et al.*, 2010; MUCHE, 2014) e geração de resíduos sólidos (BEZERRA, 2006). O método permite que dados sejam modelados por uma média local, uma tendência local e um fator local sazonal, os quais são todos atualizados por uma suavização exponencial (CHATFIELD 1978; WINTERS, 1960).

O objetivo deste estudo foi avaliar dois modelos de previsão da qualidade do ar (Holt-Winters e Redes Neurais Artificiais) utilizando concentrações de séries temporais de $PM_{2.5}$ de três áreas diferentes (rurais, urbanas e industriais), na região metropolitana do Rio de Janeiro. Estes modelos poderão ser adotados pelas autoridades ambientais, como uma ferramenta de gestão da qualidade do ar, possibilitando assim alertar a população sobre condições adversas. Além disso, ajudará a implantar ações paliativas orientadas para melhorar a qualidade do ar em episódios críticos previamente previstos. De acordo com o nosso conhecimento, este é o primeiro estudo realizado em região de clima tropical na América do Sul, a aplicar ANN e o modelo de Holt-Winters para prever concentrações diárias de $PM_{2.5}$.

6.3. Metodologia

6.3.1. Amostragem

A Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) é composta por diferentes fontes de poluição do ar, com uma topografia complexa que dificulta a circulação de massas de ar, consequentemente, prejudica na dispersão de poluentes em áreas afastadas da costa (SOLURI *et al.*, 2007). Por esta razão, foram adotados três pontos de monitoramento de $PM_{2.5}$ na RMRJ (Figura 6.1), localizados em diferentes zonas (urbana – Taquara, rural – Seropédica e industrial – Duque de Caxias), cujas descrições de cada ponto de amostragem encontra-se no item 4.2 do capítulo 4 (metodologia).

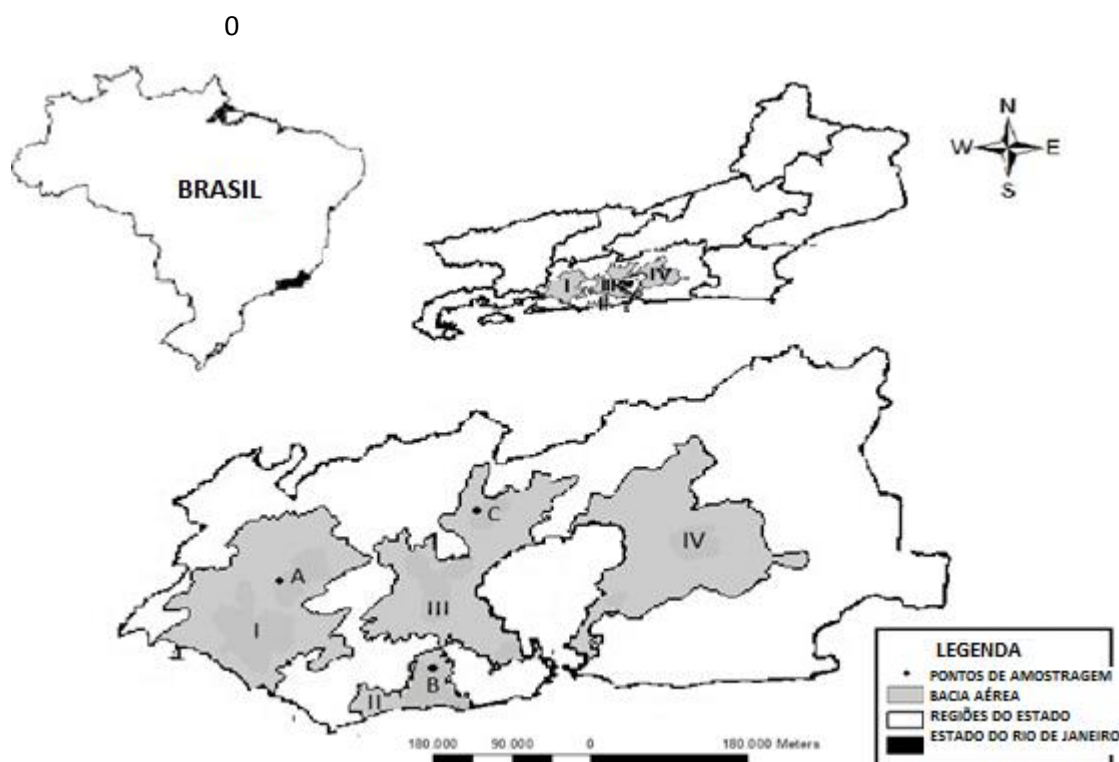


Figura 6.1: Mapa de identificação dos pontos de amostragem: rural (A), urbana (B) e industrial (C).

Neste estudo foram utilizados dados de concentração de $PM_{2.5}$ cedidos pelo INEA de janeiro de 2011 a dezembro de 2013, que seguiram os critérios de amostragem e determinação de concentração de $PM_{2.5}$ descritos nos itens 4.3 e 4.3, respectivamente.

6.3.2.

Comparação da concentração de $PM_{2.5}$ com padrões de qualidade do ar

As concentrações de $PM_{2.5}$ registradas pelas estações de monitoramento foram comparadas aos padrões de qualidade do ar descritos no item 4.5

6.3.3.

Condições meteorológicas

A estatística descritiva dos dados de temperatura (T), umidade relativa (RH) e velocidade do vento (WS) e pressão atmosférica (P), do ano de 2011 a 2013, foram calculados para cada uma das três áreas (item 4.10.1), além da elaboração das rosas dos ventos (4.10.2).

6.3.4.

Previsão de concentrações de $PM_{2.5}$

Foram realizadas três previsões de concentração de $PM_{2.5}$, a primeira aplicando o modelo Holt-Wintes (item 4.12.10), a segunda aplicando o modelo de redes neurais (item 4.12.11) e por fim aplicando o modelo de redes neurais e inserindo os dados meteorológicos de cada local (item 4.12.11). Foram gerados os gráficos de dispersão com os valores estimados das concentrações de $PM_{2.5}$ pelo modelo *versus* os observados nas estações de qualidade do ar.

6.3.5.

Comparação entre os modelos de previsão

Para comparar a estimação de $PM_{2.5}$ na qualidade do ar na RMRJ entre o modelo Holt-Winters e a rede neural foi adotado a raiz do erro médio quadrático dos resultados (RMSE) do treino e das previsões das próximas 5 e 10 concentrações de $PM_{2.5}$ (item 4.12.13) e a avaliação gráfica do ajuste dos dados observados aos estimados (itens 4.12.10 a 4.12.12).

6.4. Resultados e discussão

6.4.1. Comparação com os padrões para PM_{2.5}

Na Tabela 6.1 pode ser observado as médias anuais das concentrações de PM_{2.5} de 2011 a 2013 para os locais estudados, as quais foram comparadas ao padrão anual de qualidade do ar definidos pela EPA ($15 \mu\text{g m}^{-3}$). Além disso, são mostradas as concentrações máximas, mínimas e o número de ultrapassagens ao padrão diário ($35 \mu\text{g m}^{-3}$).

Tabela 6.1: Concentrações máximas, mínimas e médias de PM_{2.5} ($\mu\text{g m}^{-3}$) e o número de ultrapassagens ao padrão diário de qualidade do ar.

| Locais | Anos | Mediana | Média | Máximo | Mínimo | Nº de ultrapassagens |
|--------------------------------|------|---------|-------|--------|--------|----------------------|
| Duque de Caxias/ Industrial | 2011 | 19 | 20 | 59 | 2 | 6 |
| | 2012 | 17 | 18 | 46 | 1 | 5 |
| | 2013 | 17 | 20 | 65 | 3 | 5 |
| Seropédica / Rural | 2011 | 10 | 11 | 32 | 1 | 0 |
| | 2012 | 10 | 10 | 28 | 1 | 0 |
| | 2013 | 8 | 10 | 32 | 1 | 0 |
| Taquara / Urbana | 2011 | 28 | 30 | 61 | 5 | 15 |
| | 2012 | 23 | 23 | 60 | 8 | 5 |
| | 2013 | 18 | 17 | 46 | 1 | 2 |

Os dados do monitoramento de Duque de Caxias mostraram que de 2011 a 2013, as concentrações médias anuais de PM_{2.5} tiveram comportamentos similares na faixa de 18 a $20 \mu\text{g m}^{-3}$, ultrapassando, em média, 20 % o padrão anual e registrando de cinco a seis ultrapassagens ao padrão diário. Estas concentrações elevadas estão relacionadas com a proximidade de um complexo industrial e rodovias, com alto fluxo de veículos pesados.

Em Seropédica as concentrações de particulado fino variaram de 10 a $11 \mu\text{g m}^{-3}$. Logo, nesses anos, não se constatou ultrapassagens aos padrões anuais, assim como ultrapassagens ao padrão diário.

Em comparação aos demais locais, Taquara apresentou as concentrações mais altas em 2011 ($30 \mu\text{g m}^{-3}$) e em 2012 ($23 \mu\text{g m}^{-3}$), assim como as máximas

concentrações diárias ($60\text{--}61 \mu\text{g m}^{-3}$), obtendo o maior número de ultrapassagem aos padrões diários. Estes resultados foram similares aos observados por GODOY *et al.* (2009) em 2005 ($23 \mu\text{g m}^{-3}$), que também indicou Taquara como o local com a pior situação da qualidade do ar dentre os dez pontos analisados na RMRJ. Entretanto, um decréscimo nos níveis de $\text{PM}_{2.5}$ em torno de 57 %, passando de $30 \mu\text{g m}^{-3}$ em 2011 para $17 \mu\text{g m}^{-3}$ em 2013, foi observado para este local. Com base nestes resultados, Taquara, que representa uma região urbana típica e tem como fonte majoritária as emissões veiculares, apresentou maiores níveis de poluição atmosférica que a área industrial e rural. O material particulado fino é característico de emissão veicular e justifica os índices encontrados (MACHADO, 2012).

6.4.2. Condições meteorológicas

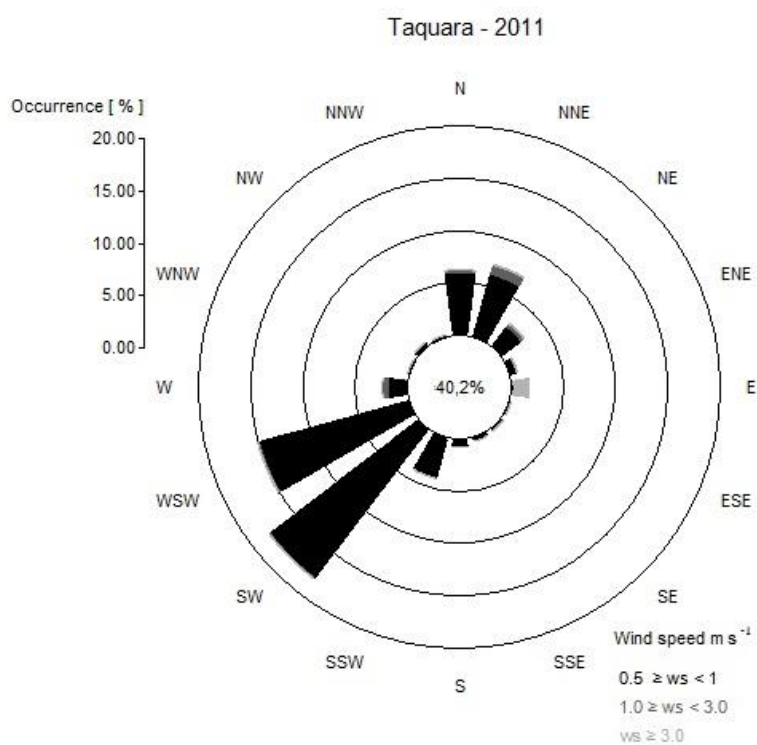
As análises meteorológicas foram realizadas para verificar as condições de dispersão do material particulado fino nos anos de 2011 a 2013 (Tabela 6.2). Além das análises meteorológicas foram feitas as rosas dos ventos para cada local e ano estudado (Figuras 6.2 a 6.4).

Observando as rosas dos ventos da Taquara na Figura 6.2, notou-se que a direção do vento em 2011 teve uma tendência de sentido sudoeste, com intensidade baixa, na faixa de $0,5$ a 1 m s^{-1} e com condições de calmaria de 40,2 %. Esta condição de estagnação atmosférica prejudica a dispersão de $\text{PM}_{2.5}$, e contribui no aumento do número de ultrapassagens aos padrões diários de qualidade do ar e até mesmo no acréscimo da média anual de $\text{PM}_{2.5}$, como pode ser observado na Tabela 6.1. Em 2012, houve ventos na direção sudoeste, entre $0,5$ e $3,0 \text{ m s}^{-1}$ e ventos na direção norte/nordeste com velocidade média acima de $3,0 \text{ m.s}^{-1}$. Este aumento na velocidade do vento e a redução do período de calmaria, podem ter sido fatores determinantes para a queda da concentração média anual de $\text{PM}_{2.5}$ e do número de ultrapassagens aos padrões diários da qualidade do ar. Em 2013, os ventos estiveram no sentido norte/noroeste e sul/sudoeste com baixo sistema de calmaria de 14,2 % e com velocidades médias mais frequentes maiores que $1,0 \text{ m. s}^{-1}$, motivo pelo qual o número de

ultrapassagens ao padrão EPA pode ter caído para dois e a concentração média anual de $PM_{2.5}$ reduzido em 26 % de 2012 para 2013.

Tabela 6. 2: Estatística descritiva das variáveis meteorológicas

| Locais | Ano | T (°C) | | | RH (%) | | | P (hPa) | | |
|-----------------|------|--------|-----|-----|--------|-----|-----|---------|------|------|
| | | Média | Max | Min | Média | Max | Min | Média | Max | Min |
| Duque de Caxias | 2011 | 24 | 32 | 18 | 76 | 97 | 54 | 1015 | 1026 | 1005 |
| | 2012 | 25 | 34 | 19 | 76 | 96 | 56 | 1010 | 1025 | 689 |
| | 2013 | 24 | 31 | 15 | 75 | 92 | 61 | 1013 | 1023 | 1003 |
| Seropédica | 2011 | 24 | 31 | 17 | 77 | 96 | 61 | 1013 | 1024 | 1006 |
| | 2012 | 25 | 31 | 18 | 74 | 96 | 55 | 1014 | 1026 | 1005 |
| | 2013 | 24 | 31 | 18 | 79 | 96 | 61 | 1014 | 1025 | 1006 |
| Taquara | 2011 | 23 | 28 | 13 | 86 | 98 | 55 | 1006 | 1017 | 989 |
| | 2012 | 23 | 31 | 18 | 80 | 98 | 50 | 1007 | 1017 | 982 |
| | 2013 | 23 | 32 | 18 | 81 | 95 | 58 | 1010 | 1023 | 1003 |



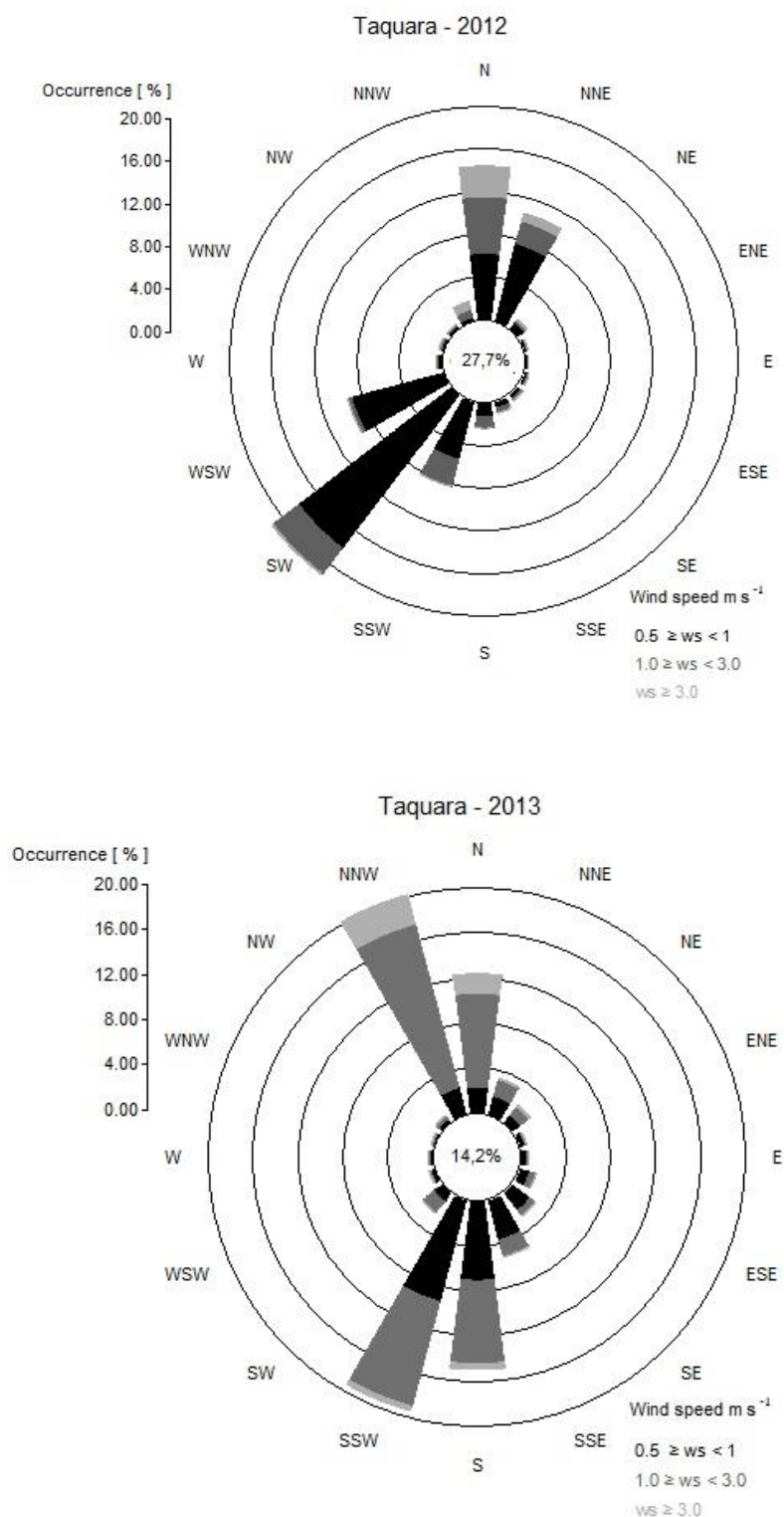
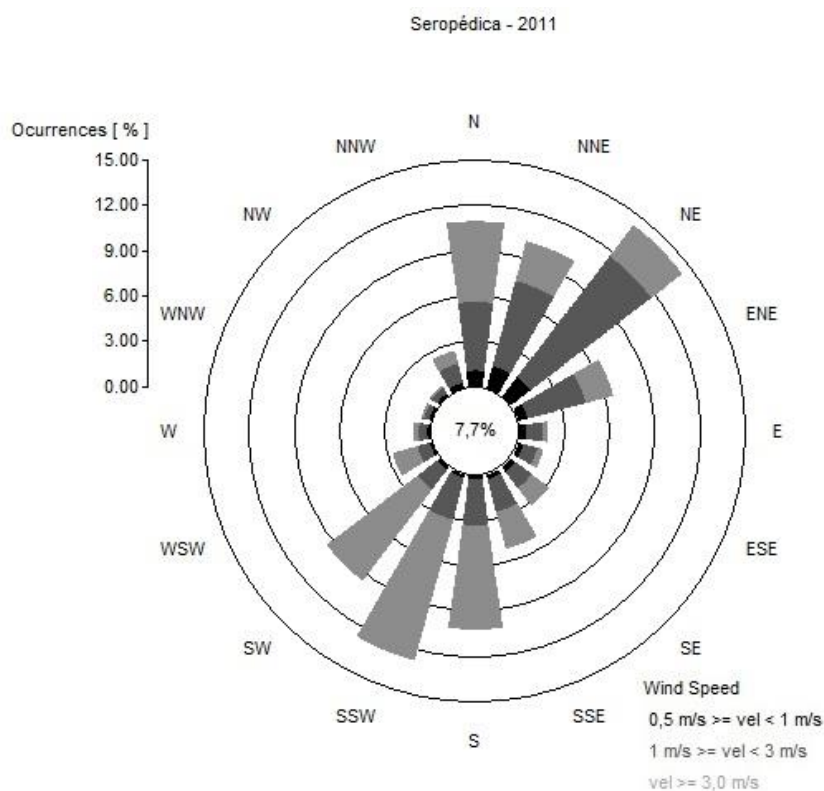


Figura 6.2: Rosa dos ventos da Taquara nos anos de 2011 a 2013

Na Taquara, as temperaturas médias registradas de 2011 a 2013 mantiveram-se constante com valor de 23°C. A umidade relativa do ar no mesmo período ficou na faixa de 80 a 86 %, sendo a maior umidade em relação aos outros

locais estudados. Entretanto a pressão atmosférica registrada neste período foi menor que os demais locais analisados, variando entre 1006 e 1010 hPa.

Em Seropédica nota-se que as condições de calmaria foram muito baixas (7,7 a 0,8 %) e os ventos mais frequentes registrados tiveram velocidades superiores a 3 m s^{-1} (Figura 6.3). Isto pode ter auxiliado na dispersão do poluente e pode explicar as baixas concentrações verificadas nestes anos, como visto na Tabela 6.1. Nos anos de 2011 a 2013, foram observados os ventos de escala sinótica, característico de sistema de alta pressão, que apontavam para o quadrante nordeste, com intensidades variando de 1 a 3 m s^{-1} e para o quadrante sudoeste, com ventos predominantes com velocidade acima de 3 m s^{-1} .



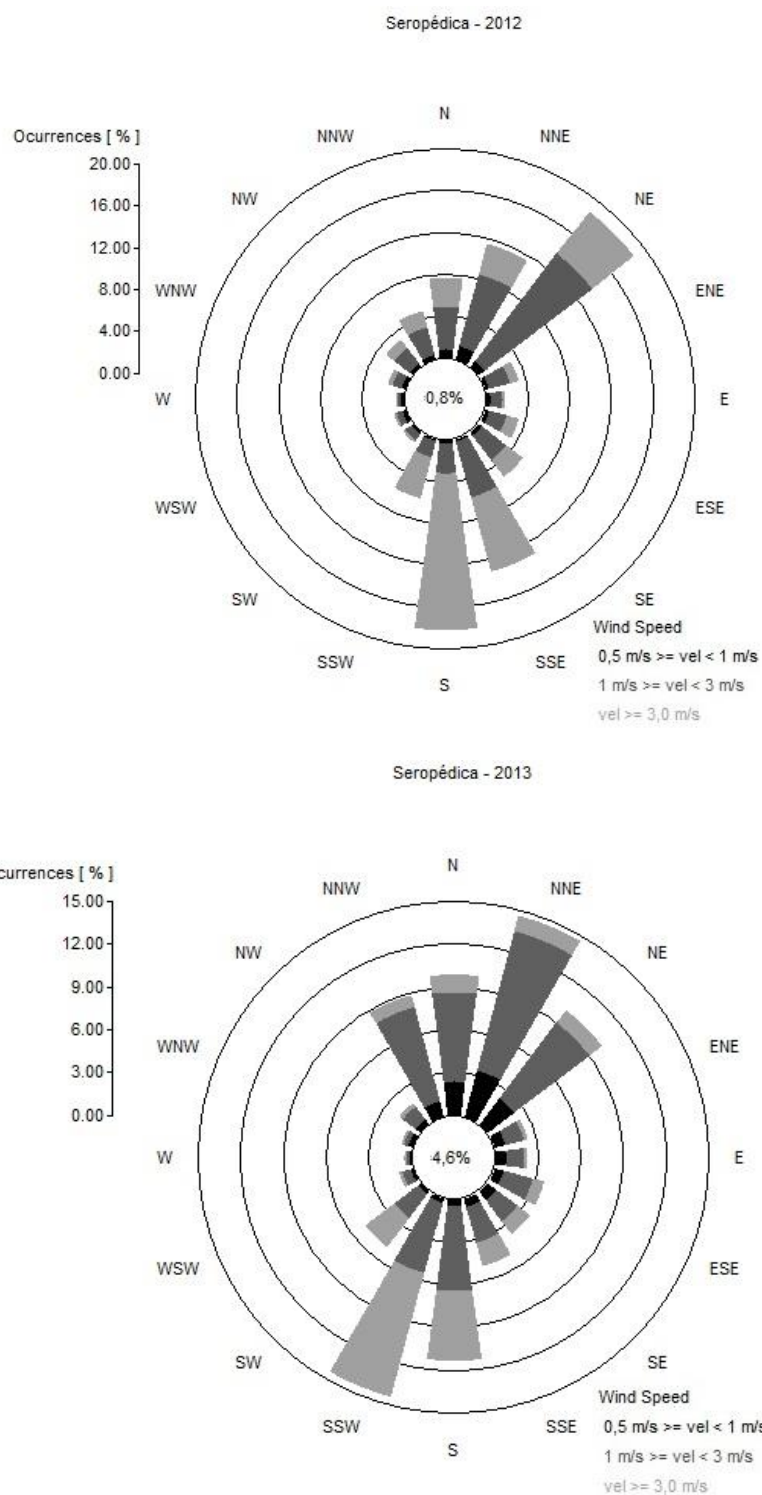
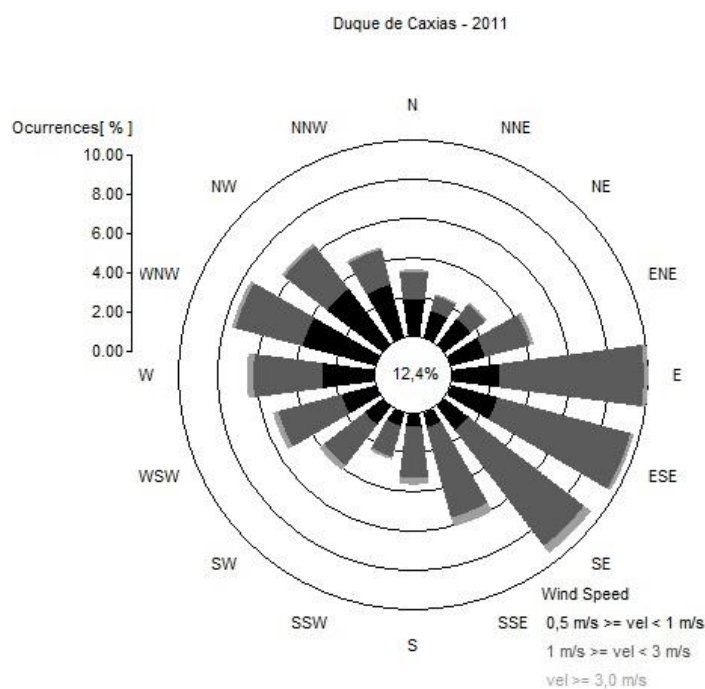


Figura 6.3: Rosa dos ventos de Seropédica nos anos de 2011 a 2013

WALDHEIM (2004) realizou a caracterização do regime de ventos no bairro de Santa Cruz, próximo a Seropédica, utilizando dados observados relativos ao período entre 2001 e 2003. Este estudo mostrou que os ventos na estação Santa Cruz possuem alta constância direcional, ou seja, para cada horário durante o dia o

vento tende a ser de uma mesma direção. Observou-se, também uma persistência dos ventos em duas direções marcantes, a sudoeste e a nordeste. Além disso, através da análise das direções predominantes em diferentes períodos do dia, mostrou uma influência marcante da Baía de Sepetiba no regime de ventos da região impondo um ciclo diurno que envolve a circulação da brisa marítima.

Em Duque de Caxias, em todos os anos, as rosas dos ventos registraram que os ventos mais frequentes estiveram no sentido noroeste/sudeste com intensidades predominantes na faixa de 1 a 3 m s⁻¹ (Figura 6.4). Em 2011 o sistema de calmaria chegou a apontar 12,4 %, o que pode ter contribuído para uma concentração de PM_{2,5} maior do que os demais anos estudados. Em 2012 e 2013 as condições de calmaria foram de 2,4 % e 1,1 %, respectivamente e os ventos com maiores velocidades estiveram na direção sudeste.



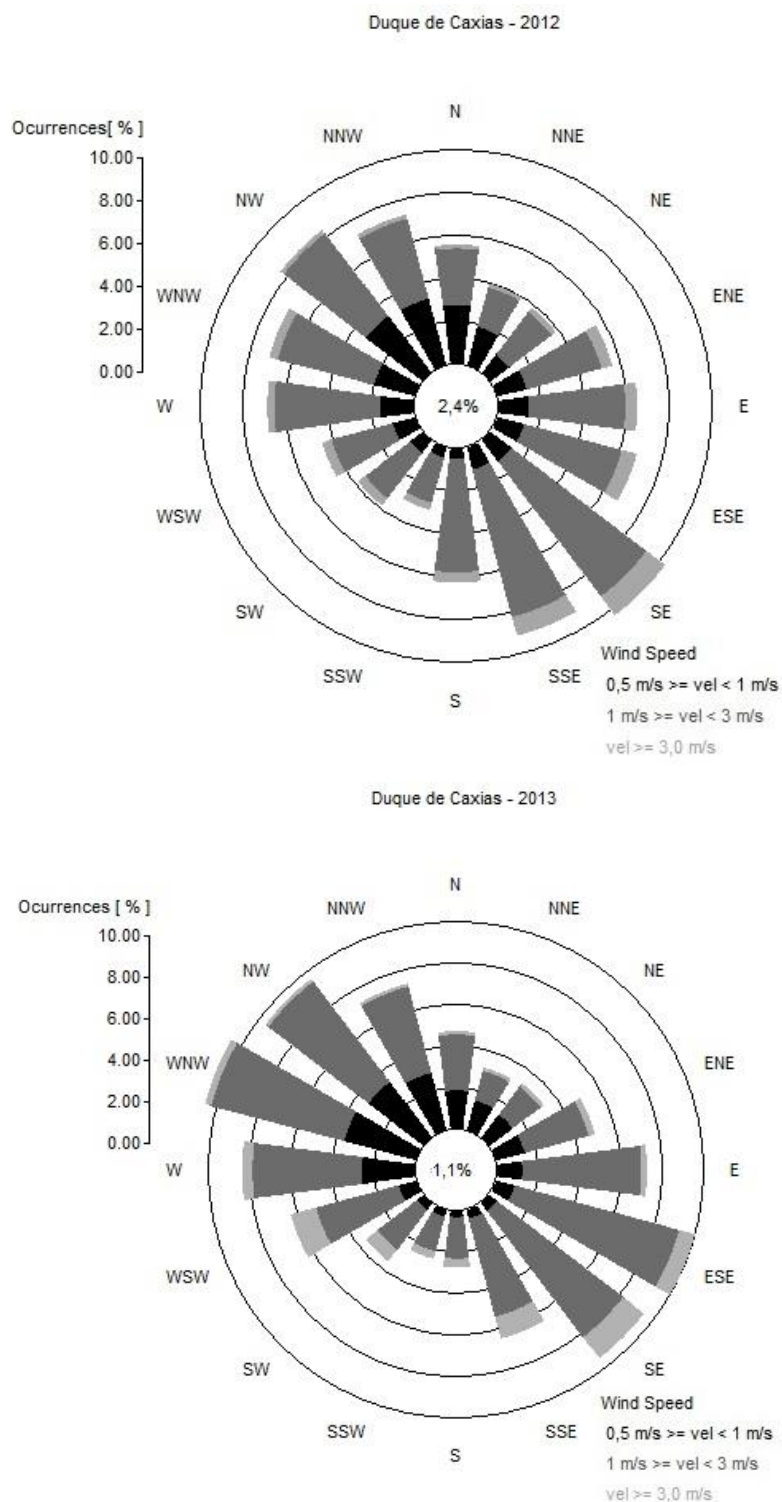


Figura 6.4: Rosa dos ventos de Duque de Caxias nos anos de 2011 a 2013

As temperaturas médias verificadas em Duque de Caxias foram as mesmas registradas em Seropédica e a umidade relativa mantiveram-se praticamente constante, em torno de 76 %. Ademais, os valores de pressão foram de 1010-1013 hPa, ou seja, estão predominantemente na zona de baixa pressão.

6.4.3.

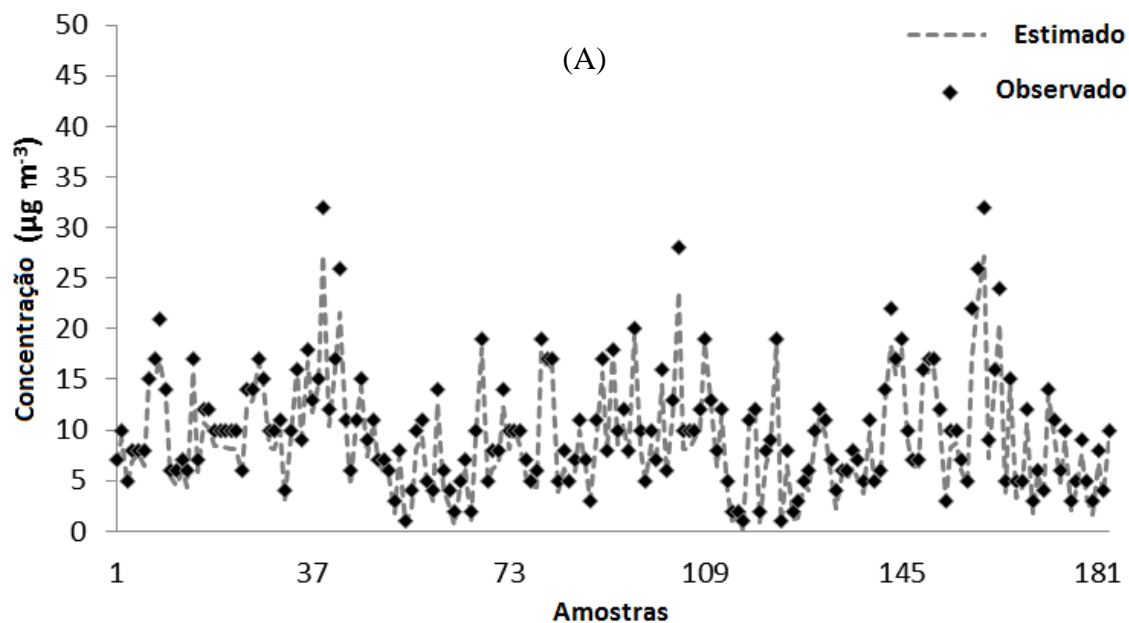
Previsões de material particulado fino (PM_{2.5})

Os estudos realizados sobre modelos de previsão para PM_{2.5} ainda são incipientes. Alguns modelos têm sido muito testados para analisar o comportamento, avaliar e/ou prever as variações nas concentrações de material particulado grosso (ORDIERES *et al.*, 2005). No entanto, é importante continuar a trabalhar ao longo deste objetivo e tentar encontrar o modelo de previsão mais preciso, a fim de evitar danos ambientais e problemas de saúde em grupos sensíveis, como as crianças.

6.4.3.1.

Modelo Holt-Winters

Para fazer as previsões foi utilizada a série temporal das medidas de concentrações de PM_{2.5} de janeiro de 2011 a dezembro de 2013 e aplicado ao modelo Holt-Winters em cada área estudada (Figura 6.5).



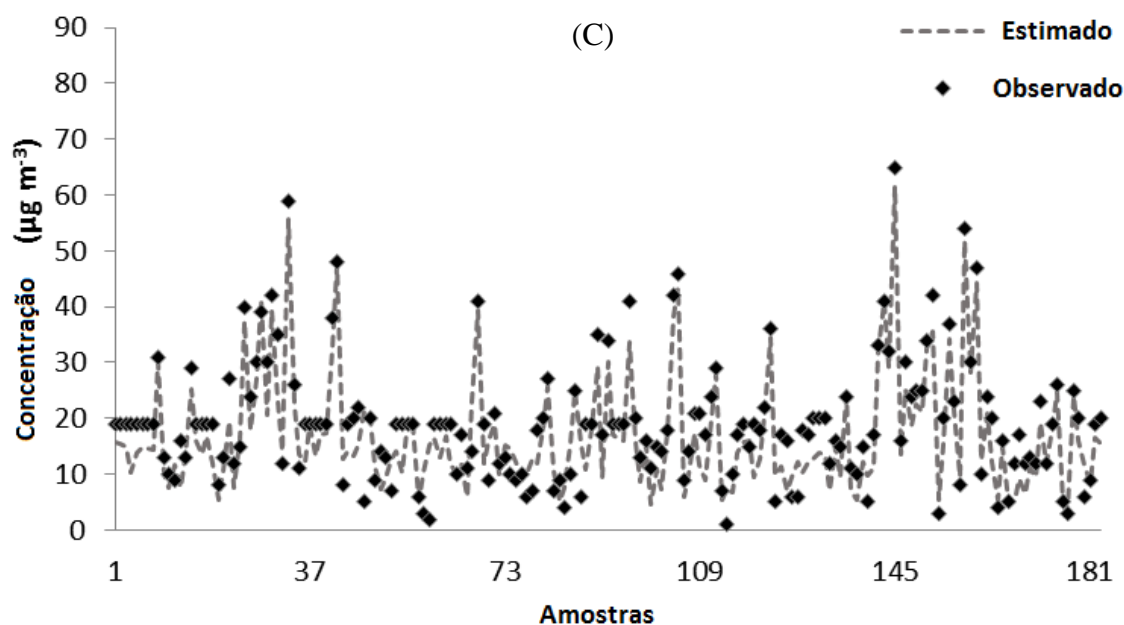
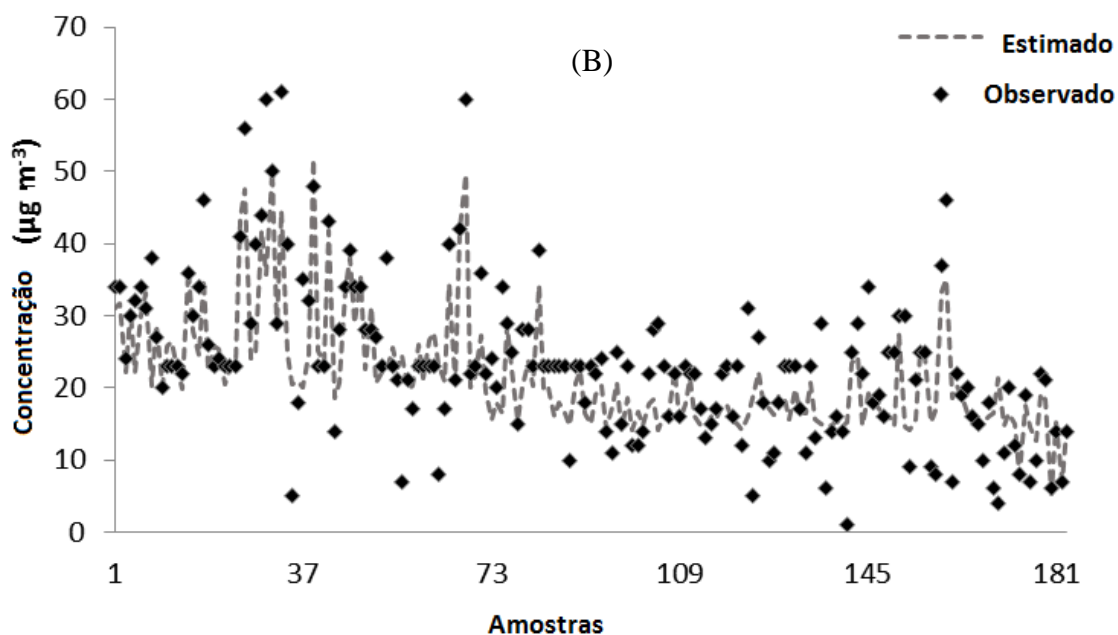


Figura 6.5: Gráfico da concentração de $\text{PM}_{2.5}$ observada *versus* a estimada pelo modelo *Holter-Winters* para Seropédica (A), Taquara (B) e Duque de Caxias (C).

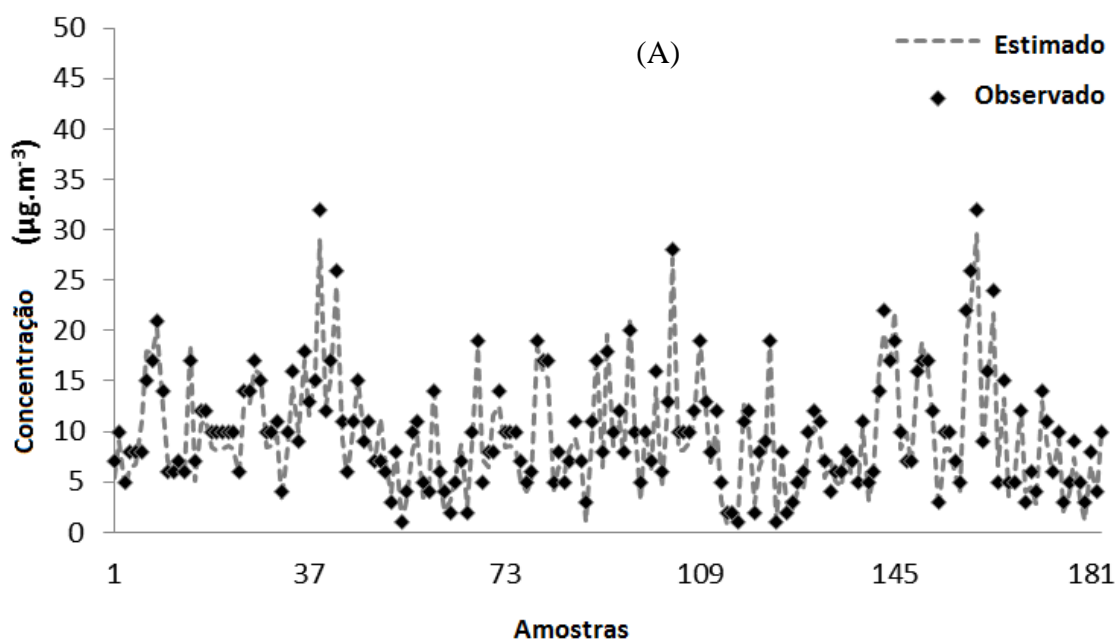
As estimativas com o modelo Holter-Winters explicaram bem os resultados centrais observados em todas as zonas avaliadas. Entretanto, apesar de levar em consideração a sazonalidade e as tendências lineares, este modelo não foi capaz de explicar os picos de concentrações de $\text{PM}_{2.5}$ em Seropédica (Figura 6.5 - (A)) e Taquara (Figura 6.5 - (B)). No entanto, em Duque de Caxias (Figura 6.5 -

(C)), o modelo conseguiu estimá-lo de forma satisfatória. Uma hipótese a ser considerada, para uma melhor representação deste modelo em zonas industriais, pode ser devido às emissões industriais serem contínuas e cíclicas, uma vez que a sazonalidade é um fator extremamente importante neste modelo de previsão.

Para um modelo ser adequado para previsões, a estimativa das concentrações de pico é extremamente importante, pois, são nestes dias que ocorrem episódios críticos de poluição do ar e exigirão ação das autoridades para controlar as fontes de emissão, a fim de minimizar as concentrações futuras. Portanto, o modelo de Holt-Winters mostrou frágil para tal estimativa.

6.4.3.2. Modelo de Redes Neurais Artificiais

A mesma série temporal das observações de concentrações de $PM_{2.5}$ aplicada a Holt-Winters foi usada no modelo de Redes Neurais Artificiais (Figure 6.6).



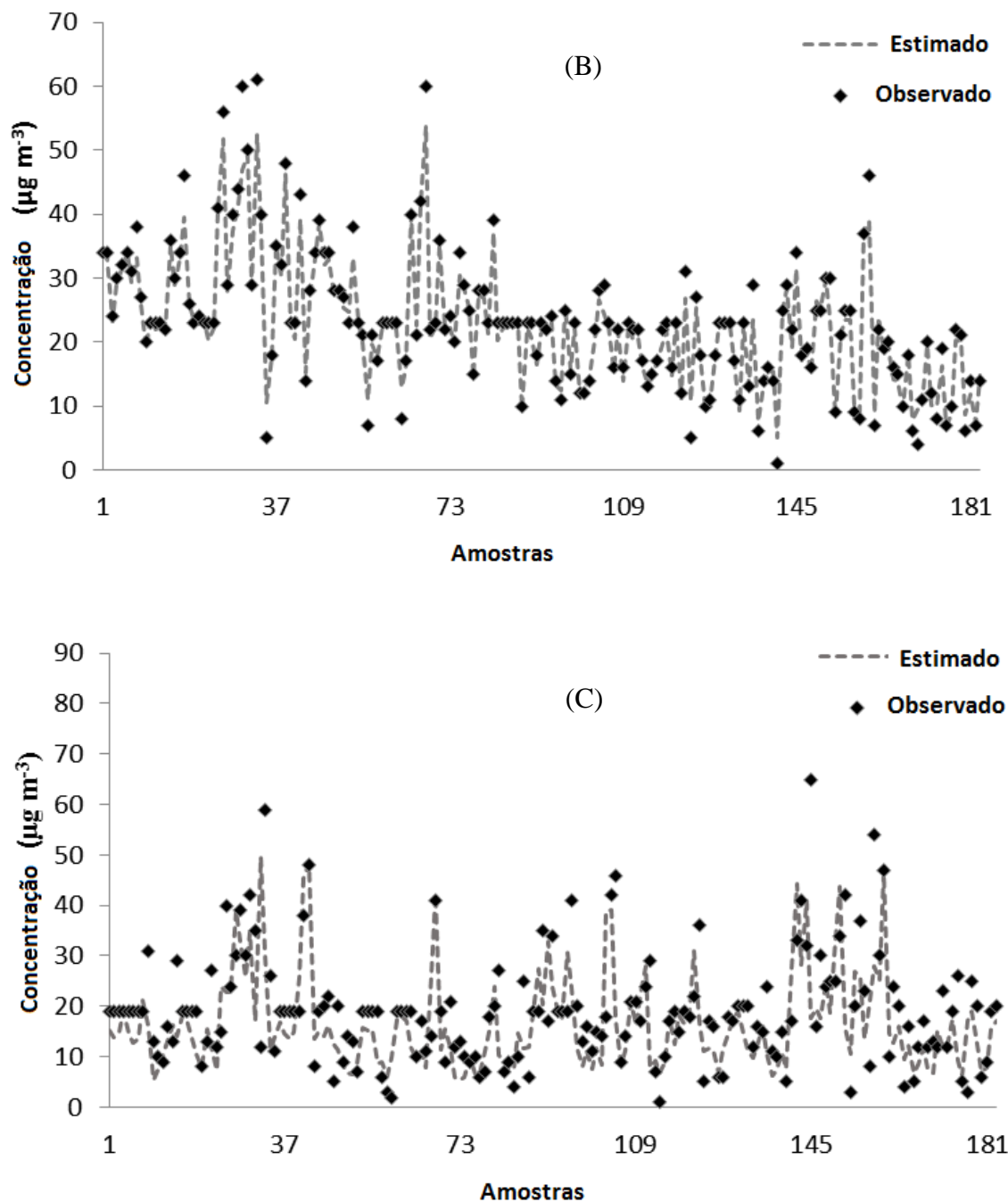


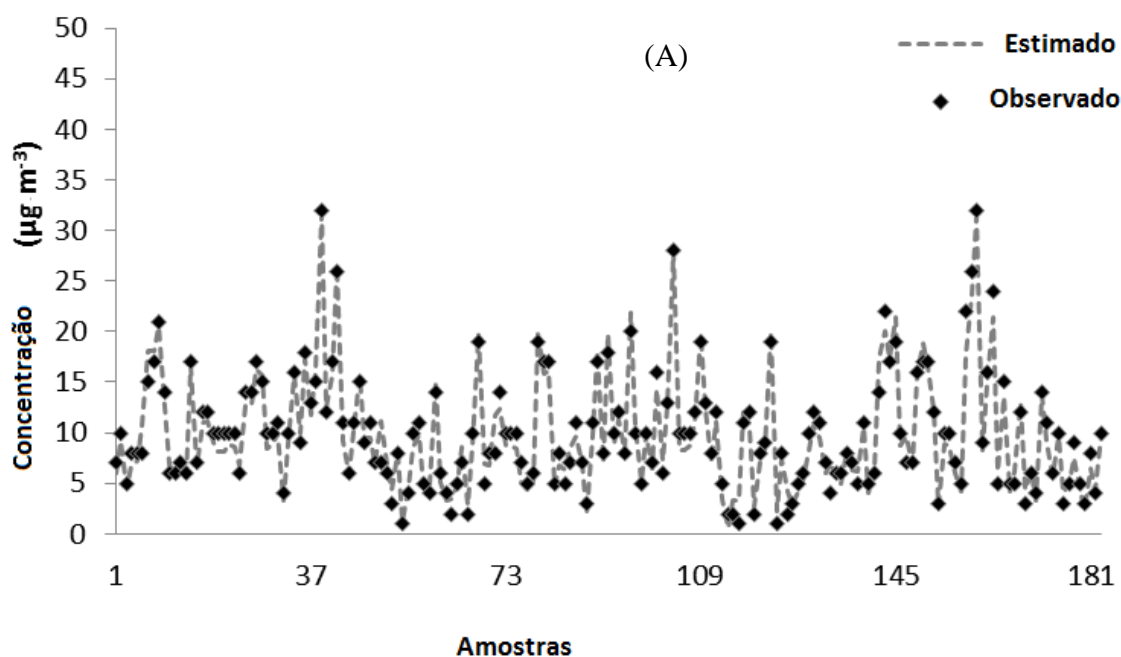
Figura 6.6: Gráfico da concentração de $PM_{2.5}$ observada *versus* a estimada pelo modelo de Redes Neurais Artificiais em Seropédica (A), Taquara (B) e Duque de Caxias (C).

Em Taquara e Seropédica a rede neural estimou as concentrações de $PM_{2.5}$ melhor que quando aplicado o modelo Holt-Winters, como pode ser observado na Figuras 6.6 (A) e (B), onde os valores observados encontraram-se bem ajustados aos valores estimados. Entretanto, em Duque de Caxias (Figura 6.6 - (C)) não se observou um ganho na estimativa quando aplicada a rede neural, pois este continuou não estimando bem os picos, assim como o modelo Holt-Winters.

6.4.3.3.

Redes Neurais Artificiais com variáveis meteorológicas

Já é bem estabelecido que a qualidade do ar depende fortemente das condições meteorológicas (BOUROTTE *et al.*, 2011). Portanto, os efeitos de diferentes variáveis meteorológicas já está implícito na estrutura da série temporal de um determinado poluente, assim como no $PM_{2.5}$. Devido à complexidade da correlação, e também por causa da presença de ruído, uma consideração explícita do efeito de variáveis, tais como a temperatura, velocidade do vento e da umidade relativa, pode permitir uma melhor previsão das concentrações de partículas (PEREZ *et al.*, 2000). Então, a série temporal das concentrações de $PM_{2.5}$ medidos, de janeiro de 2011 a dezembro de 2013, foram submetidos juntamente com os dados meteorológicos locais (temperatura, umidade relativa, pressão atmosférica, velocidade e direção do vento) às redes neurais artificiais (ANN2) a cada local de monitoramento (Figura 6.7).



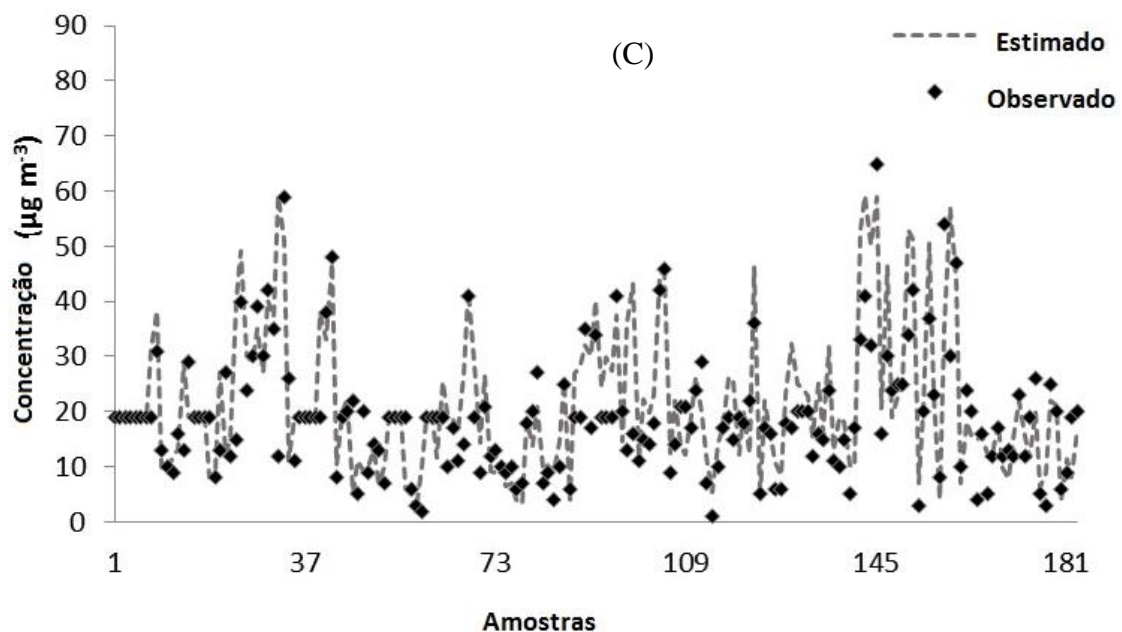
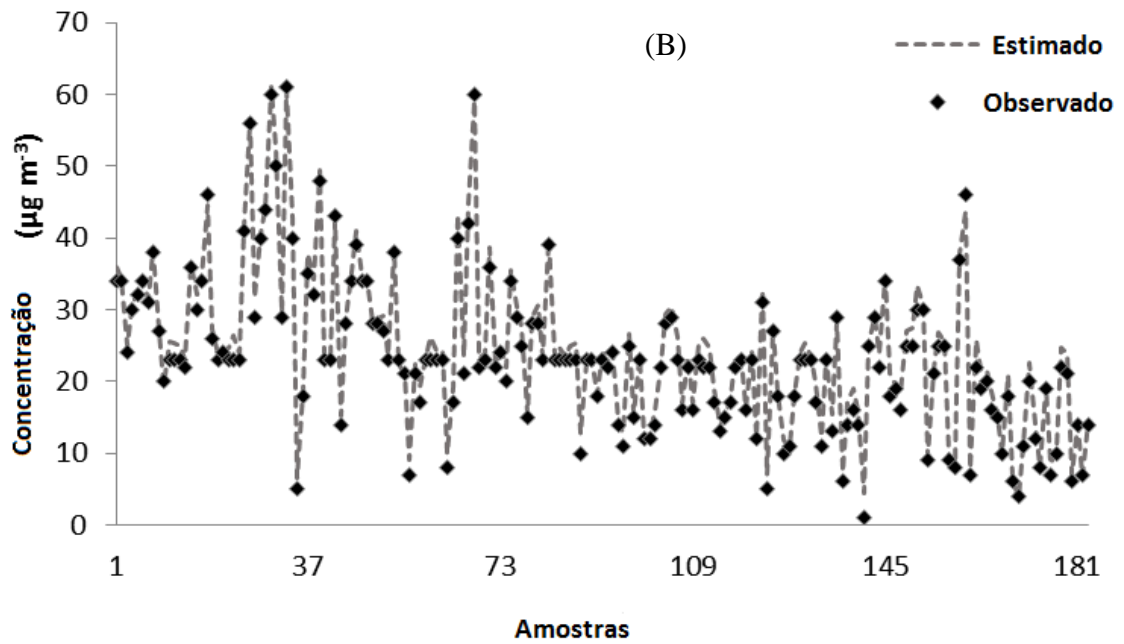


Figura 6.7: Gráfico da concentração de $PM_{2.5}$ observada *versus* a estimada pelo modelo de Redes Neurais Artificiais associados as variáveis meteorológicas em Seropédica (A), Taquara (B) e Duque de Caxias (C).

Os modelos de redes neurais quando associados a informações de variáveis meteorológicas locais conseguiram estimar ainda melhor as concentrações de $PM_{2.5}$ na Taquara e Seropédica (Figura 6.7 (A) e (B)), pois aumentou a quantidade de informações fornecidas para a rede neural, facilitando a aprendizagem das sinapses, gerando conseqüentemente melhores previsões para episódios críticos

de qualidade do ar. Mas, continuou não sendo o melhor modelo para explicar as concentrações observadas em Duque de Caxias (Figura 6.7 - (C)).

Vários pesquisadores (ORDIERES *et al.*, 2005; THOMAS e JACKO, 2007; BOUROTTE *et al.*, 2011; PEREZ *et al.*, 2012) já sinalizaram que a escolha adequada de variáveis de entrada pode ser a etapa mais importante da modelagem estatística, aumentando consideravelmente a precisão do modelo quando adicionadas as variáveis meteorológicas locais.

6.4.4. Precisão dos modelos de previsão

A fim de avaliar numericamente a acurácia dos modelos, foi adotado a raiz do erro médio quadrático (RMSE) para as fases de simulação (treino) e de estimativa das próximas 5 e 10 concentrações, aplicando o modelo Holt-Winters e as redes neurais sem (ANN1) e com associações das condições meteorológicas locais (ANN2) aos valores reais observados a cada estação de monitoramento (Tabela 6.3).

Tabela 6.3: RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$) dos modelos Holt-Winters e redes neurais artificiais

| Site | Holt-Winters Model | | | ANN1 | | | ANN2 | | |
|-----------------|--------------------|------|------|--------|------|------|--------|-----|-----|
| | Treino | 5 | 10 | Treino | 5 | 10 | Treino | 5 | 10 |
| Seropédica | 5,3 | 5,8 | 6,4 | 5,4 | 6,3 | 7,0 | 3,6 | 4,2 | 4,7 |
| Taquara | 9,2 | 11,6 | 12,4 | 7,4 | 9,2 | 9,6 | 7,2 | 8,8 | 9,4 |
| Duque de Caxias | 11,1 | 14,2 | 14,9 | 10,6 | 11,4 | 11,9 | 7,9 | 8,7 | 9,3 |

Para os três modelos de previsão os RMSE dos treinos variaram de 3,6 a 11,1 $\mu\text{g m}^{-3}$ e os RMSE das previsões variaram de 4,2 a 14,9 $\mu\text{g m}^{-3}$. Os menores RMSE nos treinos são justificados, pois quanto mais informação um modelo tiver sobre as variáveis de estudo, melhor será a sua função resposta.

Outra teoria bem conhecida é quanto mais distante do observado for à previsão, maior chance que o modelo não seja o adequado. Logo, os RMSE das estimativas das próximas dez concentrações (10) sempre foram maiores que para as 5 próximas (5).

Os resultados do modelo da rede neural associados aos parâmetros meteorológicos apresentaram-se com RMSE de 37 % a 62 % menor quando comparado aos dos Modelos Holt-Winters, uma vez que estas variáveis, além de

carregarem informações intrínsecas à sazonalidade, melhoraram a generalização. Além disso, segundo OSPINA and ZAMPROGNO (2003), o modelo de rede neural artificial apresenta um desempenho melhor para longos períodos de tempo, pois se ajusta mais rapidamente às mudanças estruturais através do tempo.

Várias pesquisas demonstraram que a entrada das condições meteorológicas no modelo ANN melhoraram a precisão dos resultados (THOMAS e JACKO, 2007; GRIVAS e CHALOULAKOU, 2005; PEREZ, 2000). Neste estudo observou-se redução em 20-30 % dos RMSE quando acrescentado informações sobre as condições meteorológicas locais ao modelo de ANN. Além disso, os resultados do RMSE para ANN2 foram de 37 % a 62 % menores que os do modelo Holt-Winters. Isto foi possível pelo fato das variáveis meteorológicas trazerem informações intrínsecas sazonais melhorando a generalização. De acordo com OSPINA e ZAMPROGNO (2003), o modelo ANN apresenta um melhor desempenho durante longos períodos de tempo, porque ele ajusta mais rapidamente as mudanças estruturais ao longo do tempo.

Estudos utilizando modelo de redes neurais artificiais para prever as concentrações de material particulado atmosférico (PEREZ, 2000; PEREZ e REYES, 2000; MCKENDRY, 2002; ORDIERES *et al.*, 2005; GRIVAS e CHALOULAKOU, 2005; THOMAS e JACKO, 2007; VOUKANTSIS *et al.*, 2011) encontraram RMSE entre 4-37 $\mu\text{g m}^{-3}$. Portanto, os resultados verificados neste estudo foram muito similares ao menor RMSE observado nestes estudos.

6.5. Conclusão

A utilização de modelos de previsão, tais como Holt-Winters e Rede Neurais Artificiais, constituem-se em ferramentas adequadas no auxílio das tomadas de decisão na gestão de qualidade do ar. Os modelos possibilitam se antecipar a episódios críticos de poluição atmosférica, por exemplo, por material particulado fino ($\text{PM}_{2.5}$). No Rio de Janeiro o $\text{PM}_{2.5}$ está sendo monitorado desde 2011 e, em várias regiões, os padrões de qualidade do ar estabelecidos pela EPA tem sido ultrapassados. Estes modelos, quando aplicados utilizando dados observados em diferentes áreas da RMRJ, apresentaram uma ótima precisão, com RMSE variando de 4,2-14,9 $\mu\text{g m}^{-3}$. O modelo Holt-Winters foi mais adequado a

zonas industriais e as Redes Neurais Artificiais, com entradas também de informações meteorológicas, mostrou-se mais indicada para zonas urbanas e rurais. No geral, os dois modelos utilizados têm precisão suficiente para serem considerados ferramentas úteis para a gestão da poluição do ar no Rio de Janeiro, Brasil.

7.**Validação de método de determinação de metais em material particulado atmosférico por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado**

Luciana Maria Baptista Ventura, Beatriz Silva Amaral, Kristine B. Wanderley, José Marcos Godoy de Oliveira, Adriana Gioda.

Publicado na revista *Journal of the Brazilian Chemical Society* em março de 2014.

7.1.**Resumo**

Material particulado atmosférico (PM) é um poluente composto por diversos metais, que quando acumulados no sistema respiratório, podem causar sérios problemas de saúde. Os métodos IO-3.1 (extração de metais em PM) e IO-3.4 (determinação de metais por ICP-OES) são os recomendados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. Com o objetivo de avaliar o desempenho do método desenvolvido em nosso laboratório para extração de metais em PM utilizando HNO₃ p.a bidestilado e determinação por ICP-OES de Al, Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Ti, V e Zn, a validação foi executada de acordo com os critérios estabelecidos pelo INMETRO. Os parâmetros determinados foram seletividade, linearidade, precisão, exatidão, robustez, limites de detecção e quantificação, assim como a comparação da eficiência e precisão com o método IO-3.1. Resultados mostraram que o nosso método atendeu todos critérios de validação estabelecidos pelo INMETRO. Além disso, mostrou-se ser equivalente ao método IO-3.1.

Palavras chave: método de validação, PM_{2.5}, ICP-OES, química atmosférica

7.2. Introdução

Desde a década de 80, os pesquisadores (SMITH, 1987; BAIRD, 2002; WHO, 2003; MOHANRAJ *et al.*, 2004; MAGALHÃES, 2005) já percebiam a grande importância do estudo de poluentes atmosféricos tóxicos, em especial a determinação de metais presentes no material particulado, devido à sua relação direta com a saúde humana e com o meio ambiente. Elementos, como Zn, Cd, Cr, Co, Al, Fe, Mn, Ni, Pb e Cu, mesmo em baixas concentrações apresentam efeitos toxicológicos, quando ligados a cadeias curtas de átomos de carbono ou nas suas formas catiônicas. Além disso, podem formar complexos influenciando nas funções biológicas e afetando o funcionamento normal dos tecidos e do corpo humano, pois como estes têm características não-degradáveis, acumulam-se nos organismos ou nos ecossistemas.

Além da relação dos metais presentes no material particulado com a saúde, estes podem revelar ainda sua ligação com a fonte de origem: naturais, como a ressuspensão do solo, os aerossóis marinhos e antropogênicos. Quando utilizado em modelos receptores, identificam-se a sua origem, por exemplo os combustíveis fósseis empregados por usinas termoeletricas ou siderúrgicas (SMITH, 1987), ou ainda utilizados em veículos (ARBILLA *et al.* 2004).

A determinação das concentrações de metais em material particulado atmosférico permite que os Governos (nos níveis federal, estaduais ou municipal) possam realizar ações de controle para a mitigação dos impactos causados à saúde humana. O advento da espectroscopia de emissão por plasma indutivamente acoplado melhorou o desempenho e a velocidade de determinação de metais em muitas aplicações, sendo capaz de determinar quantitativamente a maioria dos metais nos níveis que são exigidos pelas legislações ambientais (US EPA IO-3.4, 1999).

O Brasil ainda não tem limites para metais presentes no PM, mas alguns países já regulam esses elementos. Na literatura encontram-se diversos métodos de extração utilizando diferentes técnicas de análise para determinação de metais em PM (ARBILLA *et al.*, 2004; CARVALHO *et al.*, 2000; MAGALHÃES, 2005; SOLURI *et al.*, 2007). Os métodos mais empregados são os estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA): método IO-3.1

(extração de metais em PM) e IO-3.4 (determinação por ICP-OES). Entretanto, para aplicação de métodos de analíticos diferente destes normalizados é necessária a validação. Com o objetivo de avaliar o desempenho da metodologia analítica desenvolvida em nosso grupo, por AMARAL, 2010 e publicada em GIODA *et al.* (2011), para determinação por ICP-OES dos metais extraídos do PM com HNO₃ p.a bidestilado, foi realizada a validação conforme os critérios estabelecidos pelo INMETRO.

7.2.1.

Validação de métodos analíticos

Cada vez mais os laboratórios buscam obter resultados analíticos comparáveis, rastreáveis e confiáveis, caso contrário eles podem conduzir a decisões desastrosas e a prejuízos financeiros irreparáveis (RIBANI *et al.*, 2004). A validação visa demonstrar que o método analítico, nas condições em que é praticado rotineiramente, tem as características necessárias para a obtenção de resultados confiáveis, consistentes e com a qualidade exigida para aplicação a qual se destina (INMETRO, 2011; WHO, 1992). Segundo a ANVISA (2003), a validação deve garantir, através de estudos experimentais, que a metodologia atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados.

Métodos normalizados, em geral, têm declarados os parâmetros: seletividade, linearidade, faixa de trabalho, precisão, exatidão, recuperação, robustez, limites de detecção e quantificação, não necessitando a realização da validação. Entretanto, métodos analíticos desenvolvido pelo próprio laboratório, os métodos não normalizados, os métodos normalizados usados fora do escopo para o qual foi concebido ou até mesmo os métodos ampliados ou modificados em relação ao normalizado não têm conhecido os parâmetros supracitados, portanto é requerida a validação para assegurar que as características de desempenho do método atenda aos requisitos para operações analíticas pretendidas, gerando informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra (INMETRO, 2011; RIBANI *et al.*, 2004).

7.2.2. Legislação

No Brasil, há duas agências que têm como competência verificar o desempenho de laboratórios de ensaios, quando solicitado o seu credenciamento: a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). Estes órgãos disponibilizam guias para o procedimento de validação de métodos analíticos, respectivamente, a Resolução ANVISA RE nº 899, de 29/05/2003 e o documento INMETRO DOQ-CGCRE-008 Rev.4, de junho/2011. A Tabela 7.1 apresenta os parâmetros de validação exigidos pelo INMETRO (2011) e a ANVISA (2003).

Além da disponibilização dos guias/resoluções por órgãos nacionais para validação de métodos analíticos, existem também aqueles elaborados/definidos por organizações internacionais como: *International Conference on Harmonization* (ICH), para aplicações farmacêuticas,; a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), que também redigiu um documento técnico que tem sido utilizado pela ISO, através da norma internacional ISO/IEC 17025, que é uma norma específica para laboratórios de ensaio e de calibração; *United States Food and Drug Administration* (US FDA), para alimentos e fármacos nos Estados Unidos. Entretanto, órgãos como ICH, US-FDA, ISO, ANVISA, INMETRO e outros exigem que o item *validação de métodos analíticos* como um requisito fundamental no credenciamento para qualidade assegurada e demonstração de competência técnica do laboratório (RIBANI *et al.*, 2004).

A validação de um método é um processo contínuo que começa no planejamento da estratégia analítica e continua ao longo de todo o seu desenvolvimento. Portanto, este é um processo demorado que requer um grande número de ensaios e cálculos estatísticos, aumentando o custo das análises. Consequentemente, é necessário selecionar os parâmetros que têm o maior impacto sobre a qualidade dos resultados e a rapidez com a qual são obtidos. Por isso, muitas vezes, não é economicamente pertinente realizar todos os ensaios de validação sugeridos nos guias encontrados na literatura (US PHARMACOPEIA, 1999; HUBER, 2001; JENKE, 1998; BRUCE *et al.*, 1998).

Tabela 7.1: Parâmetros de validação

| INMETRO | ANVISA |
|--|---|
| Especificidade/Seletividade | Especificidade/Seletividade |
| Faixa de trabalho e Faixa linear de trabalho | Intervalos da curva de calibração |
| Linearidade | Linearidade |
| - | Curva de Calibração |
| Limite de Detecção (LD) | Limite de Detecção (LD) |
| Limite de Quantificação (LQ) | Limite de Quantificação (LQ) |
| Sensibilidade (inclinação da curva) | - |
| Exatidão e tendência (bias) | Exatidão |
| Precisão | Precisão |
| Repetitividade | Repetitividade (precisão intra-corrida) |
| Precisão Intermediária | Precisão intermediária (precisão inter-corrida) |
| Reprodutibilidade | Reprodutibilidade (precisão inter-laboratorial) |
| Robustez | Robustez |

Fonte: INMETRO, 2011 e ANVISA, 2003

7.3. Metodologia

7.3.1. Procedimento analítico

O procedimento analítico pode ser dividido em duas etapas: extração ácida com ácido nítrico concentrado bidestilado (HNO₃) (item 4.6) e determinação por espectrometria de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) dos metais em material particulado atmosférico (item 4.7). Para realizar a extração de metais, foram utilizados sete filtros brancos e sete amostras PM_{2.5} da estação do Centro. A execução cuidadosa de cada uma destas etapas determina a qualidade dos resultados obtidos no processo como um todo.

Antes de iniciar a validação do método analítico foi realizado um teste de verificação da homogeneidade da composição química dos filtros brancos (item 4.12.1), que foram adotados como solução matriz.

7.3.2.

Validação do método analítico

O desempenho da metodologia analítica é influenciado essencialmente pela qualidade das medidas instrumentais e pela confiabilidade estatística dos cálculos envolvidos no tratamento dos dados (RIBEIRO e FERREIRA, 2008). Os parâmetros selecionados no presente estudo, para testar o desempenho da metodologia adotada (AMARAL, 2010; GIODA *et al.*, 2011), segundo os critérios estabelecidos pelo INMETRO (2011) foram: seletividade (item 4.11.1), linearidade (item 4.11.2), limite de detecção e limite de quantificação (item 4.11.3), recuperação (item 4.11.4), exatidão (item 4.11.5), precisão (item 4.11.6), robustez (item 4.11.7), além da comparação da eficiência de precisão entre métodos de extração (item 4.12.2). Todos os ensaios foram realizados com material de referência certificado e padrão primário, o que assegura a rastreabilidade dos resultados.

O filtro de amostragem (de fibra de vidro) tem em sua composição muitos dos analitos presentes no material particulado atmosférico. Além disso, a massa destes filtros chega a ser 10 vezes maior do que de PM. Logo, para o presente estudo, as soluções obtidas após extração ácida dos filtros brancos foram consideradas como a matriz da amostra.

7.4.

Resultados e discussão

7.4.1.

Avaliação dos filtros brancos

Uma questão bastante importante na análise da composição do material particulado é conhecer a matriz da amostra de PM. Devido a isto, foi realizado o teste *Kruskall-Wallis* (Tabela 7.2), a fim de avaliar a homogeneidade dos filtros brancos usados para coletar o PM, e, por conseguinte, é analisado junto a ele para determinação de sua composição química por ICP-OES.

Tabela 7. 2: Teste *Kruskal-Wallis* dos filtros brancos

| Elementos | H | p-valor |
|-----------|---------|---------|
| Al | 13,4136 | 0,2672 |
| Ca | 13,7274 | 0,2484 |
| Cd | 15,5613 | 0,1582 |
| Cr | 15,498 | 0,1608 |
| Cu | 10,2964 | 0,5039 |
| Fe | 14,6872 | 0,1973 |
| K | 13,6154 | 0,255 |
| Mg | 13,2344 | 0,2783 |
| Mn | 13,5973 | 0,2561 |
| Na | 13,7928 | 0,2447 |
| Ni | 15,9397 | 0,1434 |
| Pb | 14,4097 | 0,2111 |
| Ti | 13,6874 | 0,2508 |
| V | 15,6154 | 0,156 |
| Zn | 13,3688 | 0,2699 |

Como os p-valores foram todos maiores que o nível de significância adotado para o teste ($\alpha = 0,05$), para 11 graus de liberdade, a hipótese nula foi aceita para todos os elementos em estudo. Isto significa que os filtros brancos analisados eram estatisticamente homogêneos para os analitos mencionados anteriormente.

7.4.2. Seletividade

A seletividade avalia o grau de interferência dos componentes da matriz sobre o sinal medido do analítico de interesse (VESSMAN *et al.*, 2001). Esta pode ser obtida de várias maneiras: a primeira forma de se avaliar a seletividade quando não é possível obter a matriz isenta da substância de interesse é fazendo uso do método de adição de padrão (JENKE, 1998). Uma outra forma de se avaliar a seletividade é comparando a matriz isenta da substância de interesse e a matriz adicionada com esta substância (padrão) e avaliada a interferência de matriz com o método de dissolução de matriz (RIBANI, 2004).

A primeira avaliação da seletividade foi realizada por uma curva de adição de padrão. Esta foi preparada adicionando ao extrato ácido do filtro branco (solução matriz) volumes de 0,04 a 1,6 mL de solução padrão multielementar de

50 mg L⁻¹, prevendo concentrações de 0,2 a 8,0 mg L⁻¹, que são as concentrações comumente encontradas no material particulado atmosférico.

A curva de adição de padrão foi dividida em duas partes, a primeira (1) com adição do padrão em baixas concentrações (0 a 1,0 mg L⁻¹) e outra (2) com médias concentrações (1,0 a 8,0 mg L⁻¹), para a realização da regressão polinomial de 2ª ordem e então calculado o coeficiente de determinação (R²) para avaliar a qualidade do ajuste da curva, conforme apresentado na Tabela 7.3. Onde a variável independente foi a intensidade de emissão e a variável dependente foi a concentração esperada com a adição de padrão.

Tabela 7. 3: Coeficientes de determinação (R²) da curva de adição de padrão

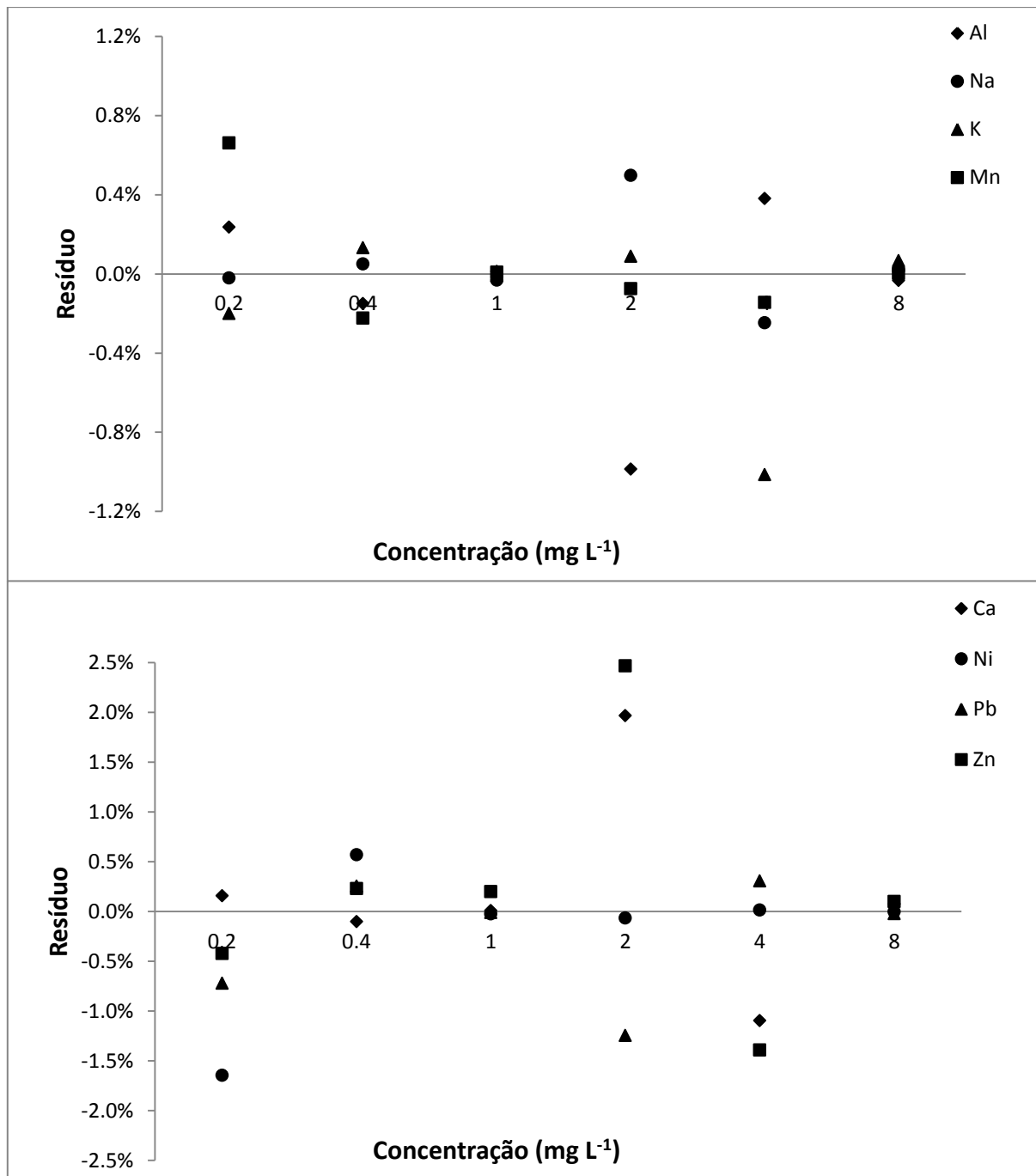
| Elementos | R ₁ ² | R ₂ ² |
|-----------|-----------------------------|-----------------------------|
| Al | 0,9996 | 0,9998 |
| Ca | 0,9998 | 0,9993 |
| Cd | 0,9999 | 0,9994 |
| Cr | 0,9999 | 0,9992 |
| Cu | 0,9999 | 0,9993 |
| Fe | 0,9999 | 0,9995 |
| K | 0,9997 | 0,9994 |
| Mg | 0,9999 | 0,9991 |
| Mn | 0,9999 | 0,9999 |
| Na | 0,9999 | 0,9992 |
| Ni | 0,9999 | 0,9999 |
| Pb | 0,9999 | 0,9999 |
| Ti | 0,9999 | 0,9992 |
| V | 0,9999 | 0,9994 |
| Zn | 0,9993 | 0,9978 |

Nota: ₁ - baixas concentrações (0 a 1,0 mg L⁻¹)

₂ - médias concentrações (1,0 a 8,0 mg L⁻¹)

Os coeficientes de determinação calculados para as duas curvas de adição de padrão variaram de 0,9978 a 0,9999. Estes valores mostram que elas tinham alto grau de explicação, o que sugere que o polinômio de segundo grau é um bom modelo para estimativa das respostas de concentração.

Para análise do ajuste das curvas de adição de padrão foi feita a avaliação do resíduo dos dados provenientes da regressão polinomial de 2ª ordem em relação aos valores obtidos experimentalmente (Figura 7.1).



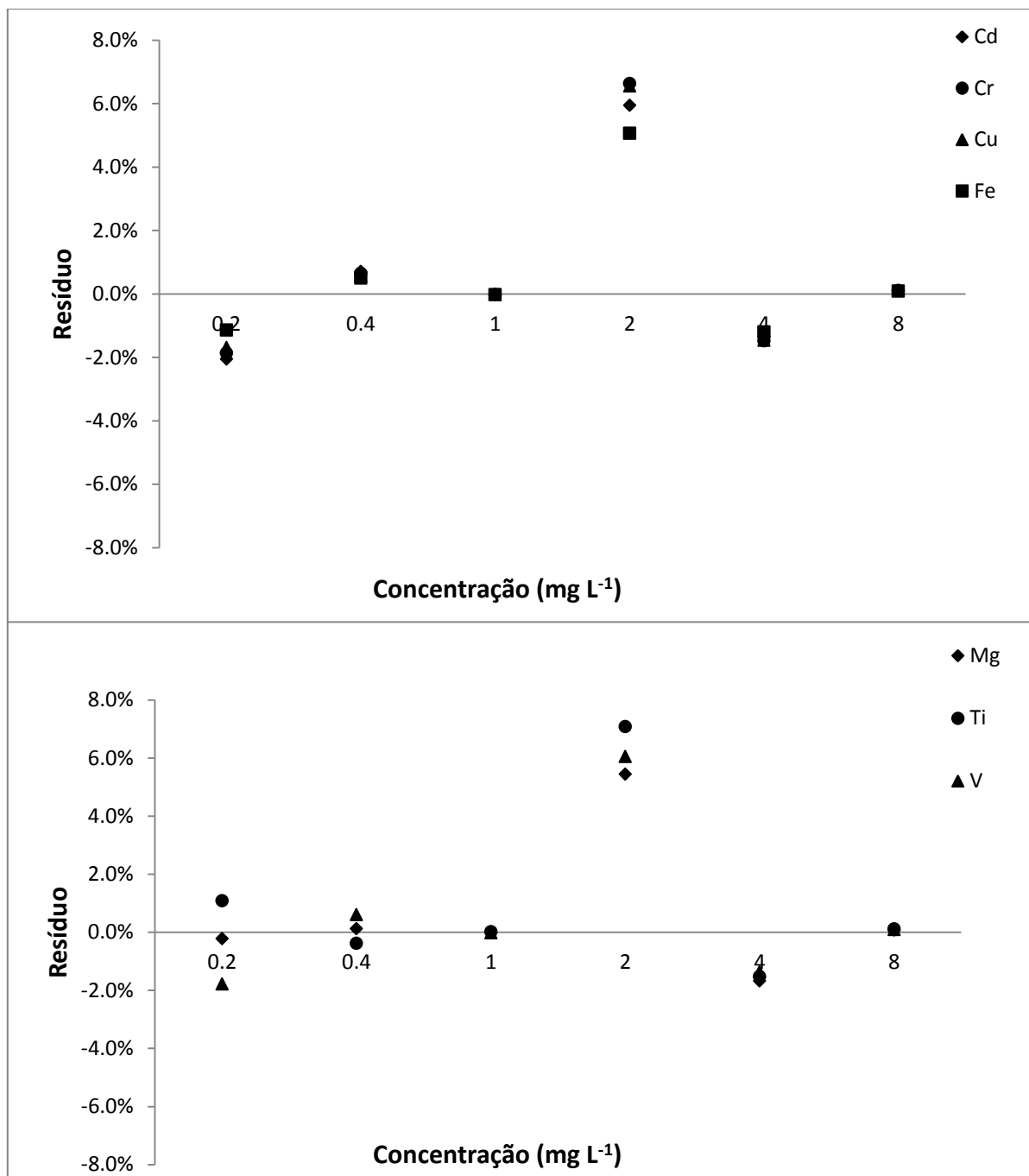


Figura 7. 1: Resíduo da regressão polinomial de 2ª ordem da curva de adição de padrão

Através da Figura 7.1 pode-se observar que os resíduos foram bastante aleatórios, sem qualquer tendência, em sua maioria inferior a $\pm 2\%$. Apenas alguns superaram este valor, entretanto, não ultrapassaram 10 %, indicando que as curvas de regressão polinomial de 2ª ordem estimam bem as concentrações encontradas na curva de adição de padrão. Portanto, pode-se concluir que apesar do filtro de amostragem do material particulado atmosférico (matriz da amostra)

conter em sua composição química muitos dos analitos presentes na curva em análise, estes não interferiram no sinal analítico de interesse.

A segunda avaliação da seletividade foi para verificar se há interferência de matriz nos resultados analíticos do material particulado. Para tal, foi feito um teste t de *Student* (Tabela 7.4) com a diferença das concentrações de variadas diluições da matriz em relação à adição de solução padrão (5 mg L⁻¹), assumindo que os dados tem uma distribuição normal.

Tabela 7.4: Teste t de *Student* para variadas diluições da matriz

| Elem. | Diluições da matriz (mg L ⁻¹) | | | | | | | Média | Desvio padrão | t calculado | t crítico |
|-------|---|------|------|------|------|------|------|-------|---------------|-------------|-----------|
| | 1 | 1:1 | 1:2 | 1:4 | 1:10 | 1:20 | 1:40 | | | | |
| Al | 5,69 | 4,84 | 5,04 | 5,08 | 4,31 | 4,54 | 4,62 | 4,87 | 0,45 | 0,12 | 2,57 |
| Ca | 5,23 | 4,14 | 4,66 | 4,78 | 4,15 | 4,41 | 4,46 | 4,55 | 0,38 | 0,53 | |
| Cd | 3,84 | 4,15 | 4,91 | 4,67 | 4,50 | 4,60 | 4,28 | 4,42 | 0,36 | 0,72 | |
| Cr | 4,10 | 4,34 | 5,04 | 5,09 | 4,55 | 4,64 | 4,38 | 4,59 | 0,37 | 0,50 | |
| Cu | 4,37 | 4,54 | 5,34 | 5,35 | 4,73 | 4,82 | 4,48 | 4,80 | 0,40 | 0,22 | |
| Fe | 4,51 | 4,72 | 5,60 | 5,66 | 5,05 | 5,16 | 4,78 | 5,07 | 0,44 | -0,07 | |
| K | 5,05 | 4,02 | 4,42 | 4,61 | 3,84 | 4,13 | 4,14 | 4,31 | 0,41 | 0,75 | |
| Mg | 5,52 | 4,62 | 5,11 | 5,12 | 4,53 | 4,62 | 4,64 | 4,88 | 0,37 | 0,14 | |
| Mn | 4,06 | 4,29 | 4,75 | 4,80 | 4,28 | 4,37 | 4,34 | 4,41 | 0,27 | 0,98 | |
| Na | 7,77 | 3,77 | 5,19 | 5,16 | 3,67 | 4,41 | 4,52 | 4,93 | 1,39 | 0,02 | |
| Ni | 3,66 | 4,53 | 4,87 | 4,93 | 4,42 | 4,50 | 4,61 | 4,50 | 0,42 | 0,53 | |
| Pb | 3,23 | 3,61 | 3,83 | 6,52 | 3,27 | 3,32 | 3,32 | 3,87 | 1,19 | 0,42 | |
| Ti | 4,22 | 4,30 | 4,76 | 4,80 | 4,27 | 4,35 | 4,33 | 4,43 | 0,24 | 1,06 | |
| V | 4,13 | 4,36 | 4,81 | 4,84 | 4,33 | 4,41 | 4,39 | 4,47 | 0,26 | 0,90 | |
| Zn | 5,75 | 4,38 | 4,97 | 5,03 | 4,21 | 4,52 | 4,64 | 4,79 | 0,52 | 0,18 | |

Como os resultados das concentrações obtidas para variadas diluições se mostraram equivalentes para todos os elementos investigados, conclui-se que não houve efeito de matriz em nenhuma das diluições avaliadas. Portanto, não há necessidade de diluir a amostra de material particulado para, consequentemente, diluir a matriz. Logo, a forma que foi utilizada a amostra para determinação dos metais por GIODA *et al.* (2011) e AMARAL (2010) foi suficientemente adequada.

Uma forma de selecionar qual é a diluição ótima da matriz que deve ser adotada para determinação de metais em material particulado por ICP-OES é através da observação dos limites de detecção de cada diluição, conforme apresentado na Tabela 7.5.

Tabela 7.5: Limites de detecção em variadas diluições de matriz (mg L⁻¹)

| LD/diluição | 1 | 1:1 | 1:2 | 1:4 | 1:10 | 1:20 | 1:40 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Al | 3,5 | 3,2 | 3,3 | 3,1 | 3,2 | 3,2 | 3,2 |
| Ca | 4,3 | 4,5 | 4,9 | 4,6 | 5,1 | 5,4 | 4,6 |
| Cd | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,004 | 0,004 | 0,018 | 0,033 |
| Cr | 0,004 | 0,005 | 0,005 | 0,009 | 0,023 | 0,023 | 0,018 |
| Cu | 0,006 | 0,004 | 0,014 | 0,008 | 0,014 | 0,045 | 0,043 |
| Fe | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| K | 4,2 | 3,9 | 4,3 | 3,9 | 4,8 | 5,4 | 4,5 |
| Mg | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,5 |
| Mn | 0,004 | 0,005 | 0,006 | 0,005 | 0,006 | 0,006 | 0,006 |
| Na | 15,6 | 13,0 | 14,2 | 13,2 | 15,8 | 15,4 | 10,8 |
| Ni | 0,007 | 0,005 | 0,013 | 0,014 | 0,020 | 0,048 | 0,068 |
| Pb | 0,004 | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0,05 | 0,08 | 0,36 |
| Ti | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,03 |
| V | 0,001 | 0,002 | 0,003 | 0,008 | 0,013 | 0,035 | 0,051 |
| Zn | 4,9 | 4,3 | 4,5 | 4,2 | 4,4 | 4,5 | 4,4 |

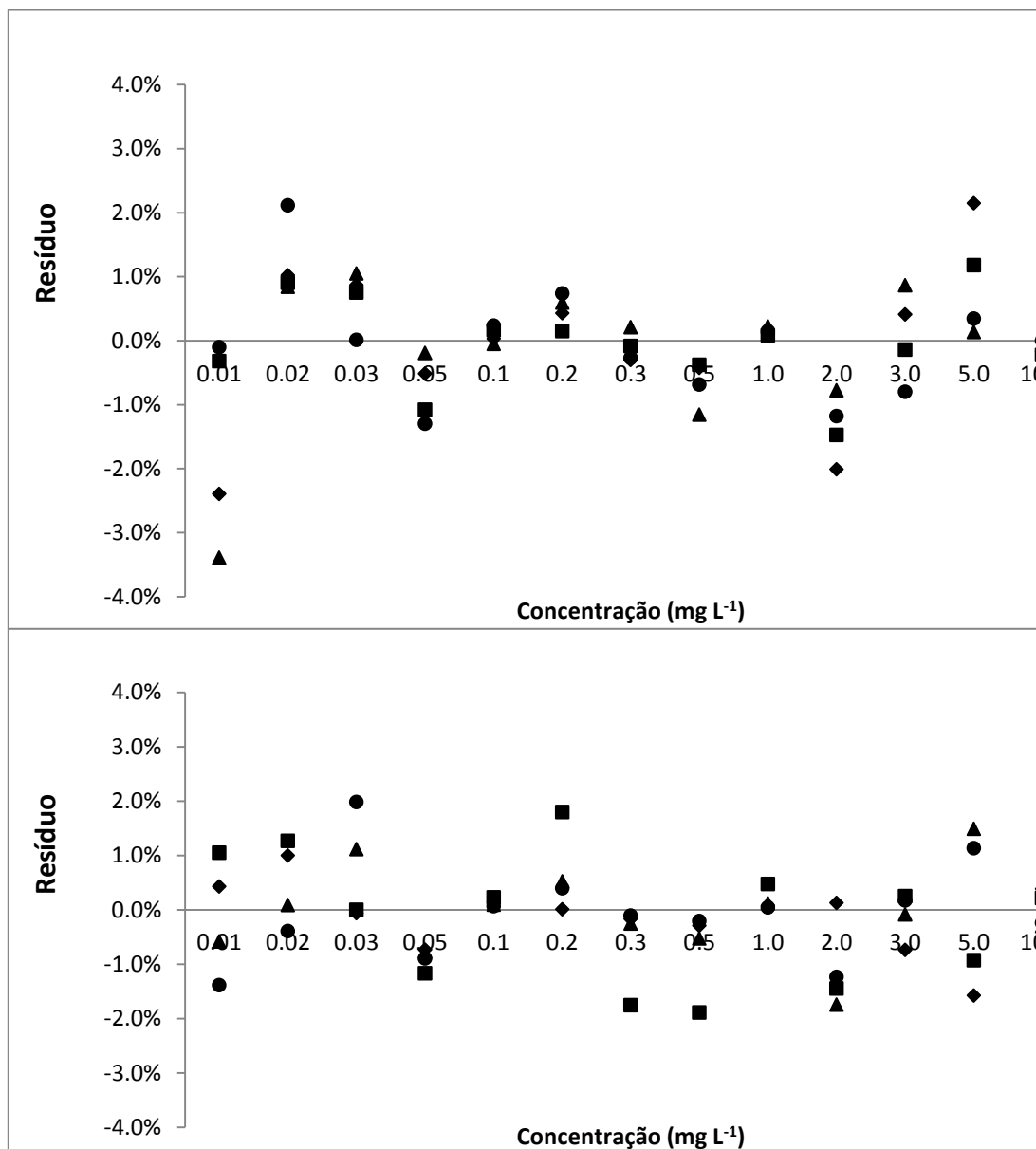
A Tabela 7.5 destaca em cinza os menores limites de detecção para cada um dos metais analisados frente às variadas diluições da matriz. É possível observar que não há diferença significativa no LD para várias diluições usadas. Além disso, para a maioria dos metais, quando não realizada a diluição, foi verificado o menor limite de detecção. Logo, pode-se concluir que as análises das soluções ácidas da extração do material particulado sem diluição adotado por GIODA *et al.* (2011) e AMARAL (2010) para determinação dos metais por ICP-OES (sem diluição da matriz) foi a melhor prática a ser adotada. Cabe esclarecer que, o Na apresentou o menor LD na solução 1:40. Porém, este analito sempre se apresenta em altas concentrações nas amostras de material particulado atmosférico.

7.4.3. Linearidade

Para avaliação da linearidade foi realizada três curvas de calibração externa com padrão interno: 0,01 a 0,1 (1), 0,2 a 1,0 (2) e 2,0 a 10,0 (3) mg L⁻¹ de solução padrão multielementar, totalizando 13 concentrações, analisadas em 7 replicatas e avaliada a heterocedasticidade através do gráfico de resíduos (Figura 2) em relação a regressão linear.

A faixa de trabalho adotada pelo grupo o LABSPECTRO/PUC-Rio nas determinações no ICP-OES era 0,1; 0,2; 0,5 e 1,0 mg L⁻¹ para Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti e V. Para Al, Ca, K, Fe, Mg, Na e Zn esta curva se estendia a 2,0 e 5,0 mg L⁻¹.

Foram verificados resíduos extremamente altos, com uma média de 133 % quando utilizado uma única curva para este intervalo de concentração. Entretanto, quando verificados os resíduos adotando uma curva para baixas concentrações (0,01 – 0,1 mg L⁻¹), outra para médias concentrações (0,2 – 1,0 mg L⁻¹) e uma de altas concentrações (2,0 – 10,0 mg L⁻¹), os resíduos caíram vertiginosamente para ± 2 % (Figura 7,2). Somente o cálcio (0,01 mg L⁻¹) e o chumbo (tiveram um resíduo superior a 10 %.



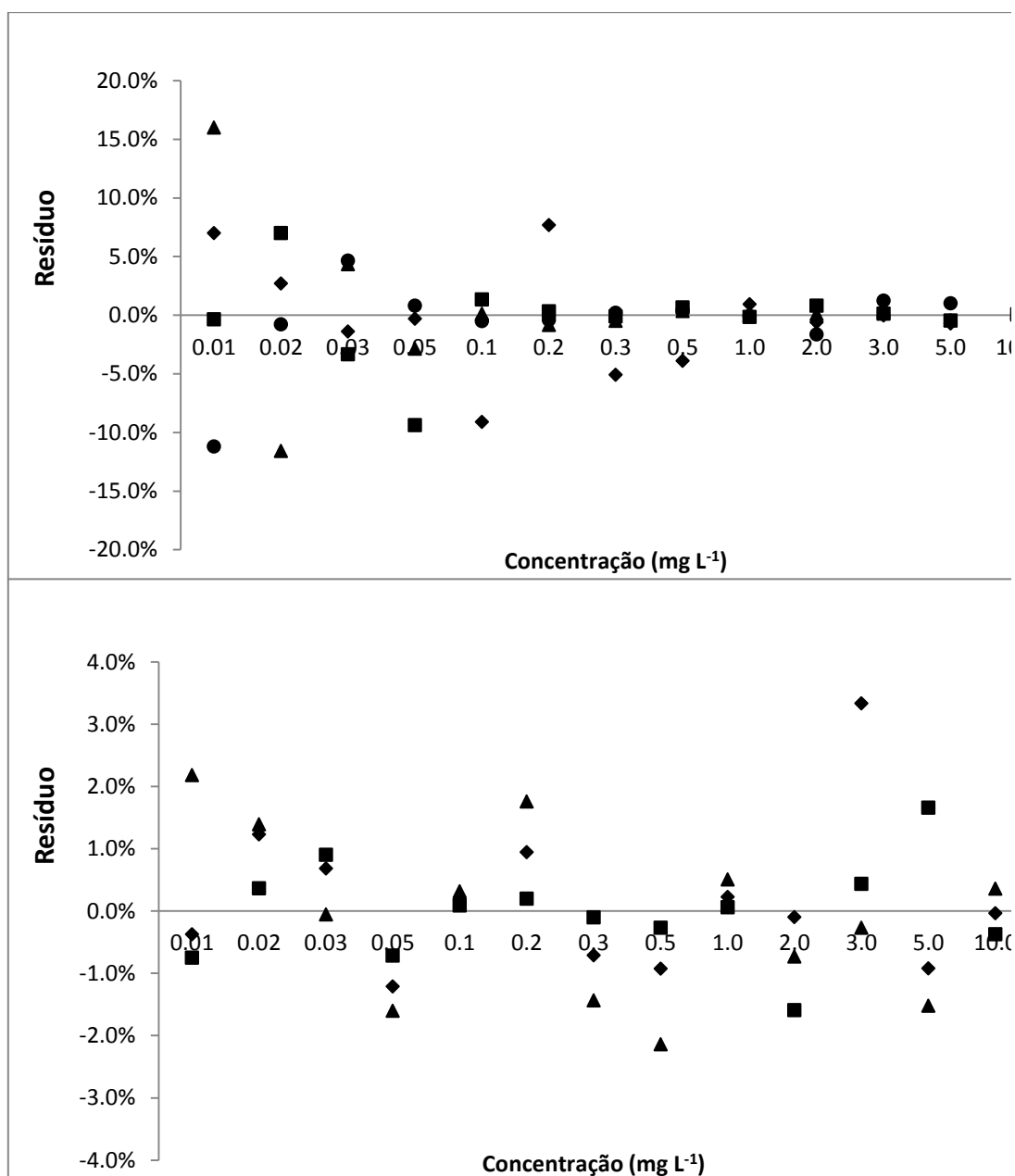


Figura 7.2: Resíduos obtidos adotando 3 curvas de calibração externa.

A Tabela 7.6 apresenta os coeficientes de *Pearson* das curvas de baixas (1), médias (2) e altas (3) concentrações, quando realizadas as regressões lineares, seguindo o método dos mínimos quadrados, da concentração do analito (variável dependente) *versus* intensidade de emissão (variável independente).

Tabela 7.6: Coeficientes de *Pearson* das curvas de baixa, média e alta concentração.

| Elementos | r_1 | r_2 | r_3 |
|-----------|--------|--------|--------|
| Al | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 |
| Ca | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 |
| Cd | 0,9999 | 0,9999 | 0,9998 |
| Cr | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 |
| Cu | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 |
| Fe | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 |
| K | 0,9983 | 0,9989 | 0,9999 |
| Mg | 0,9999 | 1,0000 | 0,9999 |
| Mn | 0,9999 | 0,9998 | 0,9999 |
| Na | 0,9956 | 0,9999 | 0,9999 |
| Ni | 0,9999 | 1,0000 | 0,9999 |
| Pb | 0,9996 | 0,9999 | 0,9999 |
| Ti | 0,9999 | 0,9999 | 0,9998 |
| V | 0,9999 | 0,9999 | 0,9998 |
| Zn | 0,9999 | 1,0000 | 0,9999 |

Nota: 1 – curva de baixa concentração (0,01 – 0,1 mg L⁻¹)2 – curva de média concentração (0,2 – 1,0 mg L⁻¹)3 – curva de alta concentração (2,0 – 10,0 mg L⁻¹)

As curvas mostraram-se ser bastante linear, com coeficiente de *Pearson* variando de 0,9956 a 1,0000. Segundo GREEN (1996) e SHABIR (2003), coeficientes de correlação maior que 0,999 é uma evidência de um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão. Contudo, as curvas mostraram-se bastante lineares para todos os elementos nas concentrações avaliadas, com exceção dos elementos K e Na, que só apresentaram coeficientes de correlação superior a 0,999 após a concentração de 1,0 e 0,1 mg L⁻¹, respectivamente.

O coeficiente de correlação do K e Na atenderam o que recomenda a ANVISA ($r \geq 0,99$) e com facilidade o requerido pelo INMETRO ($r \geq 0,90$), para a consideração de que a curva é linear.

Segundo BRITO *et al.* (2003), a correlação entre as variáveis de estudo, em termos dos valores de r , pode ser interpretada conforme a Tabela 7.7.

Tabela 7. 7: Correlação entre as variáveis de estudo em termos dos valores de r .

| Valor de r | Tipo de correlação |
|-------------------|--------------------|
| $r = 1$ | Perfeita |
| $0,91 < r < 0,99$ | Fortíssima |
| $0,61 < r < 0,91$ | Forte |
| $0,31 < r < 0,60$ | Média |
| $0,01 < r < 0,30$ | Fraca |
| $r = 0$ | Nula |

Fonte: Adaptada de BRITO *et al.*, 2003

Logo, todas as correlações podem ser consideradas de fortíssima a perfeita, garantindo uma ótima correlação.

7.4.4. Limite de detecção e quantificação

Os limites de detecção e de quantificação apresentados na Tabela 7.8 foram determinados com a solução matriz.

Tabela 7. 8: Limites de detecção e quantificação operacional (mg L^{-1}) para ICP-OES

| Elementos | Média | Desvio padrão | Limite de Detecção | Limite de Quantificação |
|-----------|--------|---------------|--------------------|-------------------------|
| Al | 3,44 | 0,01 | 3,47 | 3,55 |
| Ca | 4,23 | 0,03 | 4,33 | 4,56 |
| Cd | 0,0008 | 0,0001 | 0,0011 | 0,0018 |
| Cr | 0,0029 | 0,0005 | 0,0044 | 0,0079 |
| Cu | 0,0046 | 0,0004 | 0,0058 | 0,0086 |
| Fe | 0,1532 | 0,0006 | 0,1550 | 0,1592 |
| K | 4,09 | 0,05 | 4,24 | 4,60 |
| Mg | 0,60 | 0,0051 | 0,62 | 0,65 |
| Mn | 0,0038 | 0,0001 | 0,0041 | 0,0048 |
| Na | 15,25 | 0,13 | 15,64 | 16,53 |
| Ni | 0,0045 | 0,0008 | 0,0069 | 0,0125 |
| Pb | 0,0032 | 0,0002 | 0,0038 | 0,0052 |
| Ti | 0,0166 | 0,0001 | 0,0169 | 0,0176 |
| V | 0,0006 | 0,0003 | 0,0015 | 0,0036 |
| Zn | 4,82 | 0,02 | 4,89 | 5,05 |

Os limites de detecção foram menores que $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ para a maioria dos metais, exceto para Al, Ca, Fe, K, Mg, Na e Zn que ficaram na faixa de 0,1 a 16 mg L^{-1} . Estes elementos estão presentes em concentrações significativas no filtro branco da amostra.

Em relação aos limites de detecção descritos no Método US EPA IO-3.4, para os metais que não estão fortemente na matriz da amostra pode-se observar valores bastante próximos (Tabela 7.9).

Tabela 7. 9: Limites de detecção do método desenvolvido no LABSPECTRO e do Método US EPA IO-3.4 (mg L^{-1}).

| Elementos | Linhas espectrais (nm) | LD LABSPECTRO (mg L^{-1}) | LD US. EPA (mg L^{-1}) |
|-----------|------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| Cd | 214,440 | 0,001 | 0,005 |
| Cr | 267,716 | 0,004 | 0,012 |
| Cu | 327,393 | 0,006 | 0,01 |
| Mn | 257,610 | 0,004 | 0,004 |
| Ni | 231,604 | 0,007 | 0,014 |
| Pb | 220,353 | 0,004 | 0,032 |
| Ti | 334,940 | 0,017 | 0,003 |
| V | 292,402 | 0,002 | 0,007 |

Fonte: Adaptado US EPA IO-3.4. 1999

7.4.5. Recuperação

Para avaliação da recuperação (Tabela 7.10) do método de extração foram preparadas soluções com MRC (SRM1648a - poeira urbana), com 10 mg, para garantir a homogeneidade da amostra e para aproximar-se da massa amostrada de material particulado atmosférico.

Tabela 7.10: Recuperação analítica com SRM 1648a

| Elementos | Concentração encontrada (mg kg^{-1}) | Concentração certificada (mg kg^{-1}) | Recuperação |
|-----------|---|--|-------------|
| Al | 5893 | 34300 | 17 % |
| Ca | 59458 | 58400 | 99 % |
| Cd | 60,8 | 73,7 | 83 % |
| Cr | 66 | 402 | 16 % |
| Cu | 568 | 610 | 93 % |
| Fe | 22629 | 39200 | 58 % |
| K | 3126 | 10560 | 30 % |
| Mg | 5585 | 8130 | 69 % |
| Mn | 638 | 790 | 81 % |
| Na | 1638 | 4240 | 39 % |
| Ni | 55,2 | 81,1 | 68 % |
| Pb | 6151 | 6550 | 94 % |
| Ti | 273 | 4021 | 7 % |
| V | 81 | 127 | 64 % |
| Zn | 3969 | 4800 | 83 % |

Os resultados da recuperação permitem que sejam conhecidas as concentrações totais dos analitos presentes nas amostras de material particulado, através de uma simples regra de três, ou seja, pela divisão dos resultados da determinação dos metais extraídos com HNO_3 das amostras de PM pela recuperação.

7.4.6. Exatidão

A exatidão foi obtida com a avaliação de solução padrão para quatro concentrações pertencentes a faixa de trabalho: 0,2; 0,5; 1,0 e 5,0 mg L^{-1} . O erro relativo foi calculado em relação aos resultados encontrados experimentalmente e o resultado esperado (Tabela 7.11).

Tabela 7.11: Erros relativos (%) por faixa de concentração do analito

| Elementos | Concentração (mg. L^{-1}) | | | |
|-----------|--------------------------------------|-------|-------|-------|
| | 0,2 | 0,5 | 1,0 | 5,0 |
| Al | 5,9 % | 5,1 % | 0,3 % | 2,3 % |
| Ca | 0,3 % | 3,1 % | 1,4 % | 0,6 % |
| Cd | 6,2 % | 5,8 % | 0,3 % | 6,1 % |
| Cr | 5,5 % | 5,4 % | 0,5 % | 3,6 % |
| Cu | 5,0 % | 4,7 % | 0,8 % | 1,0 % |
| Fe | 4,0 % | 4,4 % | 9,7% | 4,9 % |
| K | 6,7 % | 9,9 % | 7,2 % | 5,9 % |
| Mg | 7,0 % | 6,4 % | 0,4 % | 3,1 % |
| Mn | 5,1 % | 5,0 % | 0,6 % | 4,1 % |
| Na | 0,7 % | 1,2 % | 1,4 % | 0,6 % |
| Ni | 5,0 % | 5,3 % | 0,4 % | 1,4 % |
| Pb | 4,9 % | 5,2 % | 0,6 % | 1,9 % |
| Ti | 5,0 % | 4,8 % | 1,1 % | 2,0 % |
| V | 6,2 % | 5,2 % | 0,7 % | 3,2 % |
| Zn | 6,1 % | 5,6 % | 0,2 % | 1,6 % |

Os erros relativos variaram de 0,2 a 10 % para todos os elementos. Portanto, encontram-se abaixo do máximo recomendado pela ANVISA (15 %).

7.4.7. Precisão

7.4.7.1. Repetitividade

A repetitividade do método foi examinada para uma faixa de concentração da solução padrão multielementar de 0,2; 0,5; 1,0, 2,0 e 10,0 mg L⁻¹ adicionadas a solução matriz. Os resultados de desvio padrão relativo de cada um dos quinze elementos determinados estão apresentados na Tabela 7.12.

Tabela 7.12: Desvio padrão relativo (RSD%) em diferentes concentrações dos analitos

| Elementos | Concentração da solução padrão (mg L ⁻¹) | | | | |
|-----------|--|--------|--------|--------|--------|
| | 0,2 | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 10,0 |
| Al | 0,79 % | 1,14 % | 0,42 % | 0,40 % | 1,62 % |
| Ca | 0,59 % | 0,91 % | 0,30 % | 0,85 % | 1,23 % |
| Cd | 0,86 % | 1,60 % | 0,53 % | 0,40 % | 2,95 % |
| Cr | 0,60 % | 1,29 % | 0,52 % | 0,41 % | 2,97 % |
| Cu | 0,58 % | 1,14 % | 0,53 % | 0,49 % | 3,00 % |
| Fe | 0,74 % | 1,30 % | 0,47 % | 0,41 % | 2,86 % |
| K | 0,85 % | 0,81 % | 0,51 % | 0,93 % | 1,14 % |
| Mg | 0,74 % | 0,94 % | 0,29 % | 0,94 % | 1,65 % |
| Mn | 0,73 % | 1,29 % | 0,19 % | 0,25 % | 2,98 % |
| Na | 0,72 % | 0,88 % | 0,37 % | 0,83 % | 0,79 % |
| Ni | 0,73 % | 1,36 % | 0,52 % | 0,41 % | 2,52 % |
| Pb | 1,40 % | 1,62 % | 0,62 % | 0,34 % | 2,24 % |
| Ti | 0,41 % | 1,11 % | 0,22 % | 0,32 % | 3,04 % |
| V | 0,78 % | 1,19 % | 0,56 % | 0,44 % | 2,99 % |
| Zn | 0,84 % | 1,59 % | 0,55 % | 0,32 % | 1,71 % |

7.4.7.2. Precisão Intermediária

A precisão intermediária foi avaliada sobre a mesma amostra utilizada para avaliação da repetitividade, utilizando o mesmo método, no mesmo laboratório, mas em dias e com analistas diferentes. A Tabela 7.13 apresenta os desvios padrões relativos (RSD %) da precisão intermediária em diferentes concentrações dos analitos.

De acordo com HUBER (2001), os métodos empregados para quantificar o analito de até 10 mg L⁻¹ tem com RSD% aceitável até 7,3 % e para analitos de 1

mg L⁻¹ até 11 %, dependendo da complexidade da amostra. Já a ANVISA (2003) estabelece o máximo de 15 %. Portanto, os desvios padrões relativos observados nas análises da repetitividade e da precisão intermediária estão dentro do esperado para a faixa de concentração analisada, pois foram sempre inferiores a 5 %.

Tabela 7. 13: Desvio padrão relativo (RSD%) em diferentes concentrações dos analitos

| Elementos | Concentração da solução padrão (mg L ⁻¹) | | | | |
|-----------|--|-------|-------|-------|-------|
| | 0,2 | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 10,0 |
| Al | 0,8 % | 1,5 % | 1,3 % | 1,0 % | 1,3 % |
| Ca | 0,6 % | 0,6 % | 0,7 % | 0,3 % | 0,9 % |
| Cd | 0,4 % | 0,7 % | 1,0 % | 0,5 % | 1,7 % |
| Cr | 0,4 % | 0,4 % | 0,8 % | 0,5 % | 1,7 % |
| Cu | 0,4 % | 0,4 % | 0,8 % | 0,4 % | 1,7 % |
| Fe | 0,4 % | 0,6 % | 0,8 % | 0,5 % | 1,6 % |
| K | 0,9 % | 0,9 % | 0,7 % | 0,6 % | 1,1 % |
| Mg | 0,7 % | 0,8 % | 0,7 % | 0,4 % | 1,2 % |
| Mn | 0,3 % | 0,5 % | 0,9 % | 0,3 % | 1,7 % |
| Na | 0,5 % | 0,7 % | 0,7 % | 0,3 % | 0,7 % |
| Ni | 0,6 % | 0,5 % | 0,9 % | 0,5 % | 1,4 % |
| Pb | 1,3 % | 1,1 % | 1,0 % | 0,5 % | 1,2 % |
| Ti | 1,4 % | 0,5 % | 0,9 % | 0,3 % | 1,7 % |
| V | 2,1 % | 0,5 % | 0,8 % | 0,5 % | 1,7 % |
| Zn | 0,4 % | 0,7 % | 1,0 % | 0,5 % | 1,0 % |

7.4.7.3.

Comparação das precisões e recuperações dos métodos de extração

Após a determinação das concentrações dos analitos pelos dois métodos de extração, com amostras em duplicatas ($n = 2$), para a mesma massa de material de referência certificado SRM 1648a ($m = 10$ mg), pelo mesmo método de determinação (ICP-OES), sob as mesmas condições analíticas, foi feita análise das diferenças das eficiências de extração (recuperação) (Tabela 7.14) e um teste F para avaliar se há equivalência entre as precisões dos métodos (Tabela 7.15).

As recuperações são muito próximas, não diferindo em 5 % para a maioria dos metais, Este valor só é superado para Cd, Fe e Mn, entretanto inferior a 15 %.

É importante ressaltar que, como o método elaborado por AMARAL (2009) só determinam os metais solúveis em HNO_3 , excluindo a fração de metais ligados com silicatos.

Tabela 7. 14: Análise das recuperações dos métodos de extração

| Elementos | Nosso método | US.EPA IO-3.1 | Diferença (%) |
|-----------|--------------|---------------|---------------|
| Al | 17,8 % | 17,1 % | -0,7 % |
| Ca | 101,1 % | 101,8 % | 0,7 % |
| Cd | 89,5 % | 82,5 % | -7,0 % |
| Cr | 17,9 % | 16,5 % | -1,4 % |
| Cu | 95,8 % | 93,2 % | -2,6 % |
| Fe | 71,8 % | 57,7 % | -14,0 % |
| K | 30,4 % | 29,6 % | -0,8 % |
| Mg | 68,8 % | 68,7 % | -0,1 % |
| Mn | 87,9 % | 80,8 % | -7,1 % |
| Na | 41,5 % | 38,7 % | -2,9 % |
| Ni | 72,6 % | 68,0 % | -4,5 % |
| Pb | 93,6 % | 93,9 % | 0,3 % |
| Ti | 9,9 % | 6,9 % | -3,0 % |
| V | 66,3 % | 64,1 % | -2,2 % |
| Zn | 85,2 % | 82,7 % | -2,5 % |

Tabela 7.15: Teste de equivalência entre as precisões dos métodos de extração

| Elementos | Desvio Padrão | Desvio Padrão | F calculado | F critico |
|-----------|-------------------------------------|------------------------------------|-------------|-----------|
| | US EPA IO-3.1 (mg L ⁻¹) | Nosso método (mg L ⁻¹) | | |
| Al | 0,008 | 0,011 | 0,54 | 4,28 |
| Ca | 0,0017 | 0,0009 | 3,79 | |
| Cd | 0,12 | 0,11 | 1,40 | |
| Cr | 0,0002 | 0,0002 | 0,69 | |
| Cu | 0,0005 | 0,0003 | 2,51 | |
| Fe | 0,0011 | 0,0009 | 1,56 | |
| K | 0,050 | 0,044 | 1,30 | |
| Mg | 0,008 | 0,015 | 0,34 | |
| Mn | 0,013 | 0,010 | 1,87 | |
| Na | 0,001 | 0,001 | 1,12 | |
| Ni | 0,005 | 0,004 | 1,49 | |
| Pb | 0,0008 | 0,0006 | 1,62 | |
| Ti | 0,009 | 0,011 | 0,72 | |
| V | 0,006 | 0,041 | 0,02 | |
| Zn | 0,0006 | 0,0017 | 0,12 | |

Os resultados do teste F indicaram que os dois métodos de extração têm precisões equivalentes. Portanto, o método adotado por AMARAL (2010) é bastante semelhante ao método US EPA IO-3.1, que é o método mais usual para a determinação de metais em material particulado atmosférico.

7.4.8. Robustez

A partir dos resultados dos efeitos de cada variável comparados com o desvio padrão das oito amostras multiplicados pela raiz quadrada de dois ($\sqrt{2}$) foi possível avaliar se os valores dos efeitos eram significantes e, portanto, alteravam a resposta analítica (Tabela 7.16).

Tabela 7. 16: Valores de efeitos obtidos de acordo com o teste de YOUNDEN e STEINER (1975)

| Variáveis | Efeito | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Zn ¹ | V ² | Ti ² | Pb ² | Ni ² | Na ¹ | Mn ² | Mg ¹ | K ¹ | Fe ¹ | Cu ² | Cr ² | Cd ² | Ca ¹ | Al ¹ |
| Vazão de Ar no plasma | 0,3 | 0,07 | 0,4 | 1,7 | 0,6 | 0,7 | 0,3 | 0,09 | 0,2 | 0,015 | 2,2 | 0,08 | -0,12 | 0,33 | 0,24 |
| Vazão de Ar no nebulizador | 0,7 | 0,1 | 0,6 | 0,9 | -0,1 | 0,8 | 0,5 | 0,08 | 0,2 | 0,024 | 2,9 | 0,16 | 0,28 | 0,31 | 0,33 |
| Potência do equipamento | -0,9 | -0,2 | -0,9 | -2,6 | -1,8 | -1,1 | -0,8 | -0,14 | -0,3 | -0,033 | 0,1 | -0,75 | 0,21 | -0,39 | -0,36 |
| Vazão de aspiração de amostra | -0,04 | -0,2 | -0,6 | -0,1 | -0,05 | 0,2 | -0,1 | 0,04 | 0,07 | -0,007 | 1,7 | 0,14 | -0,01 | 0,17 | 0,03 |
| Temperatura de aquecimento | 0,4 | 0,2 | 0,6 | -0,6 | 0,2 | 1,1 | 0,3 | 0,08 | 0,3 | 0,008 | 2,7 | 0,33 | 0,14 | 0,43 | 0,25 |
| Volume de ácido | -0,7 | 0,3 | -0,8 | -0,7 | -0,2 | -2,0 | -0,6 | -0,19 | -0,5 | -0,022 | 1,4 | -0,39 | -0,13 | -0,93 | -0,60 |
| Tempo de extração | 0,8 | 0,2 | 1,4 | 1,1 | 0,3 | 2,2 | 0,8 | 0,19 | 0,6 | 0,028 | 0,8 | 0,57 | 0,11 | 0,90 | 0,52 |
| s | 0,9 | 0,3 | 1,1 | 1,9 | 1,0 | 1,9 | 0,8 | 0,18 | 0,5 | 0,030 | 2,7 | 0,59 | 0,23 | 0,80 | 0,53 |
| s* ₂ | 1,3 | 0,4 | 1,6 | 2,7 | 1,5 | 2,7 | 1,1 | 0,25 | 0,7 | 0,043 | 3,9 | 0,83 | 0,33 | 1,13 | 0,75 |

Note: 1 – mg L⁻¹

2 – µg L⁻¹.

Aplicando o teste de YODEN e STEINER (1975) conclui-se que apenas o Ni pode sofrer variações em sua resposta analítica se variada a potência do equipamento de 400 para 500 W, o que não é esperado durante uma análise, devido a estabilidade do plasma neste equipamento. Portanto, de uma forma geral pode-se concluir que o método é robusto para todas as variáveis consideradas dentro do domínio experimental considerado.

7.5. Conclusão

Dentre os elementos analisados Al, Na, K, Ca e Zn, estão fortemente presentes na matriz da amostra. Entretanto, através dos testes de seletividade pode-se observar que estes não influenciaram nas respostas analíticas dos demais metais analisados. Além disso, através do teste de linearidade pode-se concluir que a faixa de trabalho adotada para a medição das concentrações dos metais em material particulado atmosférico é linear, com resíduos baixos e aleatórios.

O método de extração de metais do PM adotado em nosso laboratório tem boa precisão e exatidão, além se mostrar equivalente estatisticamente ao método normalizado (US EPA IO-3.1). Logo, o método desenvolvido por AMARAL, 2010 (GIODA *et al.* (2011) pode ser usado para determinar Al, Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Ti, V e Zn presentes no material particulado atmosférico (PM_{2.5}) por ICP-OES, pois este atendeu todos os requisitos exigidos pela validação do INMETRO.

8.**Modelo receptor das emissões atmosféricas do estado do Rio de Janeiro adotando dados das condições meteorológicas, WSOC e metais presentes no PM_{2.5}**

Luciana Maria Baptista Ventura, Vinícius Lionel Mateus, Alexandre Collett Solberg Leitão de Almeida, Kristine Wanderley, Fabio Tadashi Taira, Adriana Gioda.

Será submetido à revista *Chemosphere* no segundo semestre de 2015.

8.1.**Resumo**

A atmosfera vem sofrendo alterações ao longo do tempo, devido à quantidade de poluentes atmosféricos que são lançados diariamente. Sabe-se que este montante varia constantemente e seus efeitos ainda não são totalmente conhecidos. Desta forma, o objetivo deste estudo é fazer um estudo exploratório das relações entre a composição química do material particulado fino (PM_{2.5}), ex., carbono orgânico solúvel com os metais, e as condições meteorológicas da atmosfera. Este estudo foi baseado nos dados meteorológicos obtidos durante o período de janeiro a dezembro de 2011 e as amostras de PM_{2.5} coletadas em quinze locais diferentes do estado do Rio de Janeiro - RJ. Os extratos ácidos de PM_{2.5} foram preparados para determinar quinze metais por Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES); e os extratos aquosos para determinar o carbono orgânico solúvel em água (WSOC) por analisador de carbono orgânico total (TOC). Os resultados mostraram que a média anual de PM_{2.5} variaram de 9-32 $\mu\text{g m}^{-3}$, ultrapassando em alguns pontos o padrão anual estabelecido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (15 $\mu\text{g m}^{-3}$). WSOC variou de 0,01-42,59 $\mu\text{g m}^{-3}$. Os principais metais foram determinados: Al (0,15-13,06 $\mu\text{g m}^{-3}$), Cu (0,01-0,17 $\mu\text{g m}^{-3}$), Fe (0,01-0,97 $\mu\text{g m}^{-3}$), Ti (0,01-0,50 ng m^{-3}) e Zn (0,05-14,23 $\mu\text{g m}^{-3}$). A análise de componentes principais foi aplicada ao conjunto de dados contendo WSOC, metais e as condições meteorológicas (velocidade do vento, direção do vento,

umidade relativa do ar, temperatura e radiação solar), que mostraram que as substâncias químicas presentes no ar adicionadas aos fenômenos meteorológicos explicam cerca de 80 % das características da atmosfera e apenas os compostos químicos explicam 50 %.

Palavras Chaves: PM_{2.5}, WSOC, metais traços, condições meteorológicas, PCA-MLR

8.2. Introdução

Nas últimas décadas, a influência das atividades humanas vem contribuindo para o aumento das concentrações de material particulado (PM) na atmosfera (QUITERIO *et al.*, 2004; ALMEIDA *et al.*, 2005; MATEUS *et al.*, 2013). Este poluente tem sido correlacionado com efeitos adversos à saúde humana (WHO, 2006; SOUZA *et al.*, 1998; POPE III *et al.*, 2002). Devido a isto, este poluente tornou-se uma grande preocupação ambiental em muitos países (PEREZ *et al.*, 2000; VALAVANIDIS *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2011).

A composição química elementar do PM tem sido amplamente investigada desde os anos 80 (TRINDADE *et al.*, 1981; ANDERSON *et al.*, 1983; WILS *et al.*, 1982). Entretanto, a composição química dos componentes solúveis em água vem ganhando expressão nestas pesquisas, uma vez que esta representa uma grande porção da massa total das partículas (WANG *et al.*, 2003; GIODA *et al.*, 2011). ADAMSON *et al.* (1999) sugeriram que a fração solúvel das partículas na atmosfera é o componente relativamente mais perigoso devido à sua potencial toxicidade, pois é mais eficientemente absorvida pelo corpo humano.

Alguns autores vêm estudando o padrão das associações temporais e espaciais entre a concentração de partículas no ar e os parâmetros meteorológicos (ANDRADE *et al.*, 1994; CASTANHO e ARTAXO, 2001; SÁNCHEZ-CCOYLLO e ANDRADE, 2002). A variação temporal da concentração das espécies químicas é afetada por fatores tais como a direção do vento, a frequência de precipitação, alterações na intensidade de emissão da fonte e o tempo de residência do material particulado no ar

(BOURETTE *et al.*, 2011). Apesar disso, poucos estudos têm associado a composição química do material particulado com as condições meteorológicas locais e regionais. Segundo BOURETTE *et al.* (2011) a comparação das concentrações de partículas atmosféricas e sua composição química com os parâmetros meteorológicos poderiam conduzir à determinação de suas fontes locais e regionais.

Para entender as transformações químicas na atmosfera e prover subsídios para uma melhor compreensão dos efeitos adversos do $PM_{2.5}$ à saúde humana e para as ações de controle ambiental é essencial uma detalhada compreensão das fontes de emissão de $PM_{2.5}$ (PEREZ *et al.*, 2000; SOUZA *et al.*, 2010; TIAN *et al.*, 2015). A aplicação de modelos receptores tem sido comumente realizada em todo o mundo para identificar categorias de fontes e quantificar as contribuições das fontes (QUITERIO *et al.*, 2004; MATEUS, *et al.*, 2013; TIAN *et al.*, 2015). Existem diversos tipos de modelos receptores, tais como o modelo de análise de componentes principais combinados com regressão linear múltipla (PCA-MLR) (THURSTON e SPENGLER, 1985; QUITÉRIO *et al.*, 2004), modelo Unmix (HENRY, 1997; MOHAMMED e RAINER, 2013), modelo de fatoração da matriz positiva (PMF) (MASSOUD *et al.*, 2011; SHI *et al.*, 2009; TIAN *et al.*, 2015;) e balanço químico de massa (CMB) (WATSON *et al.*, 2001; HOPKE, 1991; SOLURI *et al.*, 2007). Um dos fatores que podem explicar a popularidade do PCA-MLR em análise de amostras de partículas de dados multivariados é a ampla disponibilidade em diferentes pacotes estatísticos.

No estado do Rio de Janeiro, uma série de estudos têm utilizado PCA como uma estratégia para investigar as fontes de poluição local (GODOY *et al.*, 2009; LOYOLA *et al.*, 2012; QUITERIO *et al.*, 2004; TOLEDO *et al.*, 2008). De acordo com nosso conhecimento, o trabalho de GODOY *et al.* (2009) foi o único a incluir aerossóis carbonados em uma perspectiva de modelagem de receptores. Embora, alguns estudos já tenham sido elaborados aplicando modelos receptores aos aerossóis na região metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) ou na cidade do Rio de Janeiro, nenhum deles foi aplicado a áreas fora da RMRJ, tal como a Região do Médio Paraíba. Além disso, pode-se destacar que estes estudos não consideraram as condições meteorológicas dos pontos de medição, as quais são fundamentais para

compreender o comportamento, as concentrações do $PM_{2.5}$ e a sua composição química. Portanto, este estudo tem como objetivo aplicar modelos receptores a dados de concentração mássica de $PM_{2.5}$ e da sua composição química, bem como os dados meteorológicos pontuais para identificação das possíveis fontes de emissão do $PM_{2.5}$ no estado do Rio de Janeiro.

8.3. Metodologia

8.3.1. Amostragem de $PM_{2.5}$

Os locais de amostragem de $PM_{2.5}$ adotados neste estudo são todos os dispostos no item 4.2 do capítulo 4 (metodologia). Os procedimentos de amostragem e de determinação da concentração mássica de $PM_{2.5}$ encontram-se descritos nos itens 4.3 e 4.4, respectivamente.

As concentrações de $PM_{2.5}$ foram comparadas com os padrões de qualidade adotados nos Estados Unidos da América, conforme descrito no item 4.5.

8.3.2. WSOC

Os procedimentos de extração e determinação das concentrações de carbono total e carbono orgânico solúvel em água do material particulado seguiram as metodologias dispostas nos itens 4.8 e 4.9, respectivamente, do capítulo 4.

8.3.3. Metais traços

Os procedimentos de extração e determinação das concentrações de metais em material particulado seguiram as metodologias dispostas nos itens 4.6 e 4.7, respectivamente, do capítulo 4.

8.3.4. Dados meteorológicos

Para a interpretação dos dados de material particulado fino e melhor interpretação do modelo receptor foram utilizadas as seguintes variáveis meteorológicas: umidade relativa do ar (RH), temperatura (T), velocidade do vento (WS), radiação solar (Rad) e pressão atmosférica (AP), cuja metodologia encontra-se no item 4.10.1.

8.3.5. Modelos receptores

A metodologia adotada para aplicação dos modelos receptores encontra-se detalhada no item 4.12.9.

8.4. Resultados e discussão

8.4.1. Concentrações de PM_{2.5}

As concentrações de PM_{2.5} obtidas no ano de 2011 de todos os pontos de amostragem (Tabela 8.1) foram avaliados comparando as com os padrões diários e anuais da qualidade do ar estabelecidos pela EPA (2006).

As concentrações diárias de PM_{2.5} no estado do Rio de Janeiro variaram de 1 a 67 $\mu\text{g m}^{-3}$ e as médias anuais variaram de 9 a 32 $\mu\text{g m}^{-3}$. Estes valores são muito similares aos observados em Buenos Aires - Argentina (15 $\mu\text{g m}^{-3}$) e Santiago - Chile (30 $\mu\text{g m}^{-3}$), que são países da América Latina em fase de desenvolvimento econômico similar ao Brasil (JHUN *et al.*, 2013; ARKOULI *et al.*, 2010).

Os pontos de amostragem situados em Volta Redonda (VG) e Santa Cruz (CJ e CL), tiveram as menores médias anuais, na faixa de 9 - 10 $\mu\text{g m}^{-3}$, estando em até 40 % abaixo do padrão estabelecido pela EPA (15 $\mu\text{g m}^{-3}$), sem nenhuma ultrapassagem ao padrão diário deste poluente (35 $\mu\text{g m}^{-3}$). Esses baixos valores de concentração de PM_{2.5} em CJ e CL podem ser explicados devido à facilidade de

dispersão de poluentes atmosféricos proveniente de brisas marinhas oriundos da Baía de Sepetiba. QUITÉRIO *et al.* (2004) foram os primeiros pesquisadores a investigar Santa Cruz, todavia, monitorou apenas partículas grossas (PTS) e os metais traço contidos nestas partículas. No entanto, SOLURI *et al.* (2007) realizaram o primeiro monitoramento de $PM_{2.5}$ nesta área, de setembro de 2003 a setembro de 2004, observando concentração média anual de $10,5 \mu g m^{-3}$. Em 2011, esta área foi novamente estudada por MATEUS *et al.* (2013), que analisou as concentrações de $PM_{2.5}$, entre agosto de 2010 e julho de 2011, nos mesmos pontos adotados neste estudo, e encontraram concentrações médias de $12,1-12,4 \mu g m^{-3}$, respectivamente. Estes dois estudos encontraram valores ligeiramente maiores que os observado neste trabalho. A melhoria da qualidade do ar no Distrito industrial de Santa Cruz pode ter sido motivada pela melhoria da infraestrutura viária da região, com a ampliação da Rodovia Rio-Santos, que margeia o distrito e na pavimentação das vias do município adjacente ao mesmo (Itaguaí), além da estabilização do controle das emissões de uma das maiores siderúrgicas da América Latina em Santa Cruz após a fase inicial de operação (fase de teste). Nesta fase (2010), as concentrações médias anuais alcançaram $29,4 \mu g m^{-3}$ (RODRÍGUEZ-COTTO *et al.*, 2014).

Em VG, situada no interior do estado, localiza-se a primeira companhia siderúrgica do Brasil e algumas indústrias cimenteiras. Entretanto, nesta região observou-se baixa concentração média anual de $PM_{2.5}$ ($10 \mu g m^{-3}$). Este dado revela que o material particulado emitido por estas tipologias de indústrias devem ter diâmetro aerodinâmico acima de $2,5 \mu m$. Logo, este material não é captado pelo equipamento de coleta de $PM_{2.5}$. Apenas um estudo prévio foi realizada nesta região, no período de 1995-1999, porém não foi determinada as concentrações de $PM_{2.5}$, apenas PTS e PM_{10} (GIODA *et al.*, 2004).

Regiões com as mesmas características de fontes de emissão de VG, CL e CJ (industrial/veicular) também foram estudadas em outras partes do mundo. WALLACE *et al.* 2009, investigou $PM_{2.5}$ na atmosfera da Região Metropolitana de Hamilton Census – Canadá, encontrando concentrações médias diárias de $PM_{2.5}$ de $6,8$ a $8,4 \mu g m^{-3}$. Logo, é possível observar que em áreas industrializadas com presença de rodovias as concentrações médias anuais de $PM_{2.5}$ não são altas, em

geral, menores que os padrões internacionais de qualidade do ar, corroborando com os resultados observados neste estudo.

Niterói (NF), Copacabana (CO), Recreio dos Bandeirantes (RC), Resende (RS) e Seropédica (SE) tiveram médias anuais entre 11 - 14 $\mu\text{g m}^{-3}$, estando em até 26 % abaixo do padrão estabelecido pela EPA (2006) e com no máximo três ultrapassagens nos padrões diários.

CO é uma região que sofre interferência das emissões veiculares, porém por se localizar próximo ao mar, é influenciada pelos fenômenos de brisa, o que auxilia na dispersão dos poluentes atmosféricos, entretanto tem tendência à formação de aerossóis marinhos.

SE é uma região rural, que apresenta ainda problemas de falta de pavimentação em algumas vias, o que provoca ressuspensão de material particulado do solo, em geral, de partículas grossas, principalmente devido à alta movimentação de veículos pesados movidos a diesel pela Avenida Ministro Fernando Costa e a Rodovia Presidente Dutra. GIODA *et al.* (2011) avaliou a qualidade do ar em Seropédica, de outubro de 2008 a setembro de 2009, porém não analisou $\text{PM}_{2.5}$, somente o PM_{10} . Somente em 2013 foi publicado estudo com dados do monitoramento de $\text{PM}_{2.5}$ desta região (MATEUS *et al.* 2013), referentes a agosto de 2010 e julho de 2011, que observou uma concentração de 12 $\mu\text{g m}^{-3}$, muito próxima às observadas neste estudo (11 $\mu\text{g m}^{-3}$). O estudo realizado também no ano de 2010 por RODRÍGUEZ-COTTO *et al.* (2014), verificou concentração média anual de 28 $\mu\text{g m}^{-3}$, este valor mostra que o início da operação da siderurgica localizada no município adjacente influenciou nos níveis de qualidade do ar da região.

Tabela 8.1: Concentrações médias anuais de PM_{2,5} e metais no estado do Rio de Janeiro (ng m⁻³)

| Cidades | Distritos | Fontes de Emissão | N | PM _{2,5} * Média/min /máx | WSOC | Na* | Mg* | Al* | K* | Ca* | Ti | V | Cr | Fe* | Ni | Cu | Cd | Pb | Mn | Zn* | |
|--|--------------------|-----------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|
| Rio de Janeiro - Certificação Digital Nº 1121824/CA | Belém do Roxo | Centro | Poeira do solo/industrial/tráfego | 55 | 20/3/55 | 2,8 | 9,4 | 0,3 | 2,6 | 2,6 | 2,7 | 13 | 4,2 | 1,7 | 0,2 | 3,3 | 37 | 1,5 | 28 | 8,3 | 3,0 |
| | Ilha de Flores | Campo Elíseos | Industrial/tráfego | 39 | 21/2/59 | 3,3 | 9,5 | 0,3 | 2,3 | 2,3 | 1,8 | 7,3 | 3,9 | 2,7 | 0,3 | 2,1 | 23 | 1,3 | 36 | 9,4 | 3,7 |
| | Meriti | Fonseca | Tráfego | 49 | 14/1/43 | 1,8 | 9,1 | 0,4 | 2,2 | 2,0 | 1,9 | 7,2 | 2,4 | 1,6 | 0,1 | 5,2 | 18 | 0,7 | 10 | 5,2 | 3,2 |
| | Rio de Janeiro | Centro | Tráfego | 50 | 17/3/40 | 4,9 | 11 | 0,4 | 2,6 | 2,6 | 2,5 | 38 | 8,5 | 2,1 | 0,2 | 3,8 | 45 | 1,0 | 14 | 8,4 | 4,1 |
| | Rio de Janeiro | Santa Cruz I | Industrial/tráfego | 47 | 10/2/27 | - | 13 | 1,2 | 6,6 | 5,1 | 7,6 | 15 | 5,4 | 2,3 | 0,1 | 2,7 | 19 | 0,4 | 8,0 | 4,6 | 6,5 |
| | Rio de Janeiro | Santa Cruz II | Industrial/tráfego | 53 | 9/1/25 | - | 13 | 1,2 | 6,7 | 4,2 | 6,1 | 11 | 4,2 | 1,3 | 0,1 | 1,7 | 71 | 1,0 | 10 | 5,6 | 6,6 |
| | Rio de Janeiro | Copacabana | Tráfego | 39 | 11/1/32 | 2,0 | 12 | 0,4 | 2,9 | 2,1 | 2,0 | 66 | 5,0 | 1,8 | 0,2 | 3,4 | 45 | 0,7 | 8,1 | 4,8 | 4,0 |
| | Rio de Janeiro | Jacarepaguá | Tráfego | 48 | 32/5/61 | 3,0 | 8,8 | 0,3 | 2,7 | 3,0 | 3,2 | 30 | 5,2 | 2,7 | 0,7 | 3,1 | 32 | 1,3 | 24 | 17 | 2,6 |
| | Rio de Janeiro | Maracanã | Tráfego | 49 | 16/1/53 | 2,4 | 12 | 0,3 | 3,3 | 2,5 | 2,6 | 33 | 7,4 | 2,3 | 0,3 | 4,4 | 56 | 1,2 | 18 | 10 | 4,3 |
| | Rio de Janeiro | Ramos | Industrial/tráfego | 41 | 17/1/50 | 1,3 | 8,6 | 0,1 | 1,7 | 1,0 | 1,2 | 5,2 | 6,4 | 1,6 | 0,1 | 3,0 | 17 | 0,8 | 13 | 4,6 | 3,0 |
| | Rio de Janeiro | Recreio | Tráfego | 48 | 12/2/38 | 1,3 | 8,7 | 0,3 | 3,2 | 3,3 | 3,2 | 19 | 3,1 | 1,7 | 0,2 | 3,1 | 25 | 1,0 | 10 | 5,2 | 2,3 |
| | Ilha de Flores | Zona Industrial | Industrial/tráfego | 42 | 13/1/67 | 1,4 | 5,8 | 0,2 | 1,6 | 1,0 | 1,2 | 8,4 | 1,3 | 1,4 | 0,1 | 2,3 | 15 | 0,5 | 5,2 | 6,1 | 1,9 |
| | São João de Meriti | Jardim José Bonifácio | Industrial/tráfego | 54 | 16/3/42 | 1,4 | 8,5 | 0,3 | 1,8 | 2,0 | 1,7 | 35 | 2,5 | 1,5 | 0,2 | 2,0 | 20 | 1,0 | 14 | 4,1 | 2,8 |
| | Seropédica | Embrapa | Tráfego/poeira do solo | 49 | 11/1/32 | 0,8 | 8,8 | 0,7 | 3,4 | 2,9 | 3,9 | 11 | 3,4 | 1,4 | 0,1 | 2,0 | 30 | 0,7 | 9,1 | 5,0 | 3,8 |
| | Volta Redonda | Volta Grande | Industrial/tráfego | 45 | 10/1/28 | 1,4 | 6,9 | 0,3 | 1,9 | 2,1 | 1,9 | 6,2 | 1,9 | 1,2 | 0,1 | 6,6 | 21 | 1,1 | 8,3 | 6,9 | 2,4 |

Nota: *µgm⁻³

GONZÁLEZ-CASTANEDO *et al.* (2015) e FUENTES-MATTEI *et al.* (2010) analisaram as concentrações de $PM_{2.5}$ em locais com características rurais. O primeiro autor realizou o estudo na cidade de Huelva, sudoeste da Espanha, dentro do Parque Natural de Doñana, e observou concentração média anual de $PM_{2.5}$ de $16 \mu g m^{-3}$. O segundo autor coletou dados da estação de Fajardo, em uma reserva natural de Porto Rico e verificou concentração média anual de $PM_{2.5}$ de $8,5 \mu g m^{-3}$. Contudo, estudos em áreas com características rurais registraram concentrações médias anuais de 8,5 a $16 \mu g m^{-3}$, estando à concentração observada em Seropédica dentro deste intervalo.

RS, localizado no interior do estado, conta com a presença de um pólo industrial, em especial da indústria automotiva, além do Parque Nacional do Itatiaia, onde se encontra uma das maiores reservas de mata Atlântica do Brasil. No ano em estudo (2011), a média anual de $PM_{2.5}$ foi de $13 \mu g m^{-3}$ e foram observadas três ultrapassagens da concentração de $PM_{2.5}$ do padrão diário de qualidade do ar estabelecido pela EPA (2006).

O ponto de amostragem do RC está localizado em local descampado e próximo ao mar, o que facilita a dispersão dos poluentes, entretanto possui uma barreira física, o Parque Estadual da Pedra Branca, que dependendo da direção do vento, pode acusar altas ou baixas concentrações de $PM_{2.5}$. SOLURI *et al.* (2007) e GODOY *et al.* (2009) também avaliaram as concentrações de $PM_{2.5}$ no Recreio dos Bandeirantes, registrando concentrações médias de $7,5 \mu g m^{-3}$, para o período de setembro de 2003 a setembro de 2004, e $7,7 \mu g m^{-3}$, de setembro de 2003 a dezembro de 2005. Logo, nota-se que a média anual das concentrações de $PM_{2.5}$ no ano de 2011 ($12 \mu g m^{-3}$) foram menores do que as registradas no presente estudo. Uma das justificativas para este fato foi o aumento da circulação de veículos pesados pela região, devido ao início das obras de construção dos corredores expressos de circulação de ônibus articulado (TransOeste), que liga a Barra da Tijuca, forte centro de comércio e serviço, que vem crescendo muito nos últimos anos aos bairros de Santa Cruz e Campo Grande, onde se encontra a residência da maioria dos trabalhadores deste importante centro comercial da cidade do Rio de Janeiro.

O ponto de amostragem em NF está localizado próximo a uma via de grande importância para a região, a Alameda São Boaventura - RJ 104, logo a

principal fonte de emissão é a veicular. Entretanto, a média anual de $14 \mu\text{g m}^{-3}$ não ultrapassou o limite estabelecido pela EPA (2006), mas teve uma ultrapassagem do padrão diário. Niterói é uma cidade com intenso fluxo de veículos, tendo um dos trajetos com maior tempo de deslocamento do Brasil (IPEA, 2013).

Os pontos de amostragem situados no Centro (CE), Maracanã (MA), Ramos (RA) e São João de Meriti (SJ) ficaram com médias anuais entre $16\text{-}17 \mu\text{g m}^{-3}$, superiores pouco menos de 13 % ao padrão anual estabelecido pela EPA (2006) e com aproximadamente duas ultrapassagens do padrão diário.

A atmosfera do Centro da cidade do Rio de Janeiro foi inicialmente pesquisada por QUITÉRIO *et al.* (2004), que avaliou as concentrações das partículas totais em suspensão (PTS) e posteriormente por GIODA *et al.* (2011) e RODRÍGUEZ-COTTO *et al.* (2014), que analisaram o material particulado inalável (PM_{10}), porém em nenhum dos trabalhos foi monitorado as partículas finas.

A região do Maracanã foi estudada inicialmente por GODOY *et al.* (2009) que observou concentrações médias de $\text{PM}_{2.5}$ de $9,8 \mu\text{g m}^{-3}$, no período de setembro de 2003 a dezembro de 2005. No entanto, SOLURI *et al.* (2007) encontrou concentrações médias de $\text{PM}_{2.5}$ de $11 \mu\text{g m}^{-3}$, no período de setembro de 2003 a setembro de 2004. As concentrações foram menores que as observadas neste estudo ($16 \mu\text{g m}^{-3}$). Este fato pode ser explicado pelo aumento da frota de veículos circulantes, devido à concessão de incentivos fiscais, como a redução de impostos na fabricação de veículos, o que estimulou a aquisição de veículos no Brasil, consequentemente, gerou um aumento no fluxo de veículos nas vias de grandes cidades.

RA e SJ são regiões que possuem indústrias, além de apresentar tráfego de veículos pesados, devido serem cortados pela Rodovia Presidente Dutra e Avenida Brasil, ambos estão situados na bacia aérea III e tiveram um comportamento muito semelhante para este poluente, concentrações de $\text{PM}_{2.5}$ de $16\text{-}17 \mu\text{g m}^{-3}$.

Belford Roxo (BR) e Duque de Caxias (CA) tiveram médias anuais de $\sim 20 \mu\text{g m}^{-3}$, ultrapassando o padrão anual estabelecido pela EPA (2006) em mais de 37 %. Além disso, estas localidades tiveram um alto nível de ultrapassagens ao

padrão diário, totalizando 6-7, o que corresponde a 15 % dos dias monitorados. SJ, BR e CA, são localidades pertencentes à região da baixada fluminense, periferia do estado, e situados na bacia aérea III. Estas localidades têm em comum a forte presença de indústrias, em especial em Duque de Caxias, que contém o Complexo Petroquímico. Estes municípios já foram alvo de estudo (SOUZA *et al.*, 2002; QUITÉRIO *et al.*, 2005; PAULINO *et al.*, 2010; GIODA *et al.*, 2011; RODRÍGUEZ-COTTO *et al.*, 2014) entre os anos 2000 a 2009, mas somente para partículas grossas (PM₁₀ e PTS).

FUENTES-MATTEI *et al.* (2010), também analisou concentrações de PM_{2.5} em uma área urbana/industrializada, de Porto Rico. A estação localizava-se próxima a um centro comercial altamente ativo, com fluxo intenso de caminhões pesados e contava com a presença da maior rodovia arterial principal. Além disso, nas proximidades da estação estavam presentes duas usinas de energia elétrica, um moinho de grãos, uma refinaria de petróleo (atualmente fechada, porém ativa durante o período da amostragem). A concentração média anual verificada foi de 11,6 µg m⁻³. Esta região muito se assemelha ao local onde se encontra a estação CA, cujos resultados de monitoramento registraram concentrações de 21 µg m⁻³, que são bastante superior a verificada por FUENTES-MATTEI *et al.* (2010).

PATERAKI *et al.* (2012) avaliou as concentrações de PM_{2.5} em área suburbana de Atenas, encontrando concentração média diária de PM_{2.5} de 17,7 µg m⁻³, similar às observadas em BR, SJ e RA, que também são áreas suburbanas da região metropolitana do estado do Rio de Janeiro.

Jacarepaguá (JP) foi o local onde as concentrações médias anuais de PM_{2.5} registradas foram as mais altas (32 µg m⁻³), ultrapassando mais que duas vezes ao padrão anual estabelecido pela EPA (2006) e com quinze violações ao padrão diário, o que corresponde a quase 31 % dos dias monitorados. Estes valores foram muito maiores que os observados por SOLURI *et al.* (2007) e GODOY *et al.* (2009), entre setembro/2003 a dezembro/2005, que verificaram concentrações médias de ~ 11 µg m⁻³. Este fato pode ser explicado pelo alto número de veículos pesados circulando nesta região para implantação de vias exclusivas de circulação de transporte rodoviário de passageiros, TransCarioca, obras de infraestrutura sanitária da Companhia Estadual de Águas e Esgotos (CEDAE) e para construção do Parque Esportivo para a realização dos Jogos Olímpicos Mundiais de 2016.

Além do aumento populacional vertiginoso nesta área, que intensificou simultaneamente o tráfego de veículos.

Locais com características urbana, com influência majoritária de emissão veicular também foram estudados por MASSOUD *et al.* (2011), TRAVERSI *et al.* (2009) e GONZÁLEZ-CASTANEDO *et al.* (2015). MASSOUD *et al.* (2011) analisou concentrações de $PM_{2.5}$ em três diferentes locais da cidade urbana de Beirute, no Líbano, registrando concentrações médias anuais em torno de $20 \mu g m^{-3}$. O segundo autor analisou concentrações de três cidades do sul da Europa (Torino, Pavia e Verona), onde os pontos de amostragens estavam localizados no centro de cada cidade, e possuíam um tráfego intenso, com mais de 10.000 veículos/dia (TRAVERSI *et al.*, 2009). A média anual de $PM_{2.5}$ registrada em Torino foi de $46,5 \mu g m^{-3}$, em Pavia $34,8 \mu g m^{-3}$, e em Verona $37,3 \mu g m^{-3}$. Já GONZÁLEZ-CASTANEDO *et al.* (2015) realizou análises de $PM_{2.5}$ na cidade de Huelva, Sudoeste da Espanha, cuja a maior fontes de emissões eram veiculares e verificaram concentração média anual de $24 \mu g m^{-3}$. Portanto, as partículas finas apresentaram as maiores concentrações onde a fonte majoritária de emissão era a veicular, o que justifica o aumento das concentrações observadas em JP.

8.4.2. Concentrações de metais traços

Os metais majoritários observados no $PM_{2.5}$ foram $Na > Al = K = Ca = Zn > Mg > Fe$. Com concentrações muito próximas as observadas em Delhi-Índia (KHANNA *et al.*, 2015) para o Ca ($1,2 \mu g m^{-3}$), Fe ($1,1 \mu g m^{-3}$) e K ($3,0 \mu g m^{-3}$). De acordo com GODOY *et al.* (2009), Na é um elemento característico de *spray* marinho. Esta definição é confirmada pelos resultados encontrados nas duas estações de CJ, CL e CO, que apresentaram as maiores concentrações de Na ($12-13 \mu g m^{-3}$), tendo em vista que Santa Cruz está perto da baía de Sepetiba e Copacabana perto do mar.

As concentrações de Mg ($1,2 \mu g m^{-3}$) e Al ($6,7 \mu g m^{-3}$) observadas em CJ e CL foram três vezes maiores do que das outras regiões analisadas. Estes valores podem ser explicados, devido ao transporte ferroviário de minérios que atravessa a região, além da presença de uma das maiores siderúrgicas das Américas, que fazem uso de minério para a produção de aço. As segundas maiores concentrações

de Mg ($0,7 \mu\text{g m}^{-3}$) e Al ($3,4 \mu\text{g m}^{-3}$) foram observadas em SE, que é uma cidade vizinha à Santa Cruz. Logo, as emissões ocorridas em Santa Cruz provavelmente estão afetando as concentrações de Seropédica. Este fato é ratificado com a rosa dos ventos de CJ (Figura 8.2-H), pois aproximadamente 10 % dos ventos de Santa Cruz sopram para a direção norte, com altas intensidades (até $3,0 \text{ m s}^{-1}$). Resultados similares encontrados neste estudo também foram observados em Santa Cruz e Seropédica para todos os metais determinados, no período de 2010-2011, por MATEUS *et al.* (2013).

Fe é um elemento bastante abundante na crosta terrestre, devido a isso é utilizado como traçador de fonte de solo na composição do aerossol (ZHANG e FRIEDLANDER, 2000; MORI *et al.*, 2002). No entanto, o Fe também pode também ser oriundo de fontes industriais, tais como siderúrgicas e usinas de geração de energia (GUO *et al.*, 2004). As concentrações de Fe registradas em todo território estadual foram muito semelhantes ($\sim 0,1 \mu\text{g m}^{-3}$), se assemelhando aos valores observados em Birmingham – Inglaterra, Coimbra - Portugal (HARRISON *et al.*, 1997) e Zurique - Alemanha (HUEGLIN *et al.*, 2005). Por outro lado, JP apresentou as concentrações mais elevadas dentre todas as regiões analisadas ($0,7 \mu\text{g m}^{-3}$), semelhantes às encontradas em Quingdao - China (GUO *et al.*, 2004).

As concentrações de Ti observados em CA ($7,3 \text{ ng m}^{-3}$) e CJ e CL ($11-15 \text{ ng m}^{-3}$) foram muito semelhantes (10 ng m^{-3}) às encontradas por GODOY *et al.* (2005), que monitorou áreas próximas a um complexo termelétrico, em Santa Catarina. Provavelmente, porque em ambos locais contam com a presença de usinas termelétricas.

Elementos atribuídos às fontes antropogênicas, que têm valores limites na qualidade do ar estabelecidos pela Organização Mundial de Meio Ambiente (WHO, 2000) foram avaliados em relação à exposição de longo prazo, tal como o Ni (20 ng m^{-3}), V (20 ng m^{-3}), Cd ($5,0 \text{ ng m}^{-3}$), Mn ($0,15 \mu\text{g m}^{-3}$) e Pb ($0,5 \mu\text{g m}^{-3}$). As concentrações observadas no estado do RJ para Ni ($1,7 - 6,6 \text{ ng m}^{-3}$), V ($1,3 - 8,5 \text{ ng m}^{-3}$), Cd ($0,4 - 1,5 \text{ ng m}^{-3}$), Mn ($4,1 - 17 \text{ ng m}^{-3}$) e Pb ($5,2 - 36 \text{ ng m}^{-3}$) não ultrapassaram a nenhum padrão estabelecido por WHO (2000). Logo, no estado do RJ estes metais na atmosfera não demonstram riscos à saúde, pois eles representam apenas de 10 a 43 % dos limites máximos admitidos.

As concentrações de V verificados no estado do Rio de Janeiro foram muito semelhantes aos observados em Quingdao - China $\sim 5,9 \text{ ng m}^{-3}$ (GUO *et al.*, 2004). CE e MA apresentaram as mais altas concentrações de V ($8,5\text{-}7,4 \text{ ng m}^{-3}$). Este elemento tem sido atribuído às emissões de veículos movidos à gasolina (MAIA *et al.*, 2014). Em contrapartida, RS e VG apresentaram baixa concentração de V ($< 2 \text{ ng m}^{-3}$), com valores similares aos observados na Alemanha (HUEGLIN *et al.*, 2005). Isto pode ser explicado devido ao baixo número de veículos leves registrados nestas duas últimas regiões (DETRAN-RJ, 2012).

V/Ni são bons traçadores da combustão em fontes estacionárias (PACYNA, 1984; GODOY *et al.*, 2009), porém quando esta fração está entre 0,3 a 0,5, estas são atribuídas à combustão de gasolina e diesel, enquanto quando ela é próxima a 3, esta é atribuída a queima de óleo. Em NF, VG e RS as frações ficaram entre 0,3 a 0,6, indicando que a fonte emissora era proveniente da combustão de diesel e gasolina.

Centro, Maracanã, Recreio, Jacarepaguá e Santa Cruz já haviam sido avaliados anteriormente por SOLURI *et al.* (2007) e GODOY *et al.* (2009). Em todos esses pontos as concentrações dos metais sofreram incrementos em 2011, como por exemplo, Mg ($0,1\text{-}1,2 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$), Cu ($17\text{-}71 \text{ ng m}^{-3}$) e Mn, que apresentaram altos valores de concentração, em especial no MA, que tem como fonte prioritária de emissão os veículos leves e ônibus.

Pb é um elemento bastante atribuído a emissões de automóveis (NRIAGU e PACYNA, 1988). Entretanto, no Brasil este elemento não pode ser atribuído a emissões de escapamento veicular, pois desde 1995, este elemento foi extinto na composição da gasolina (QUITÉRIO, 2004a; GIODA *et al.*, 2011). BR, CA e JP mostraram altas concentrações de Pb ($24 - 36 \text{ ng m}^{-3}$), similares as encontradas em São Paulo (38 ng m^{-3}) por CASTANHO (1999), assim como aos encontrados no centro da Alemanha ($21\text{-}30 \text{ ng m}^{-3}$), que é um país extremamente desenvolvido (HUEGLIN *et al.*, 2005). Entretanto, os valores observados no estado do Rio de Janeiro foram cerca de 10 vezes menores que os encontrados na China (GUO *et al.*, 2004).

Por fim, as concentrações de Cd, Fe, Cr e Zn tiveram pouca variação ao longo do território estadual, mostrando que todas as regiões sofrem contribuição homogênea das fontes de emissão destes metais.

8.4.3.

Concentrações de WSOC

O carbono total constitui uma das maiores frações no PM (PUTAUD *et al.*, 2004) variando de 30 a 50 % da massa total PM_{2.5}. Este PM pode ser distinguido entre primário e secundário. A última fração é originada pela reação química de óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO₂), amoníaco (NH₃), e um grande número de substâncias orgânicas voláteis (VOCs) com o ozônio (O₃) e radicais hidroxila, em sua maioria, e outras moléculas, que produzem o aerossol em inorgânico secundário e aerossol orgânico secundário (SOA) (SQUIZZATO *et al.*, 2013).

SOA representa uma fração importante do material particulado fino e pode ser associado a produtos de reações fotoquímicas, bem como da combustão de combustível e da queima de biomassa (ROBINSON *et al.*, 2007; KUMAGAI *et al.*, 2009; HENNIGAN *et al.*, 2011). Apesar de aerossol orgânico representar 10-70 % da composição do PM_{2.5}, o conhecimento sobre os processos de formação ainda é incipiente, a concentração, assim como a identificação de muitas substâncias (SAXENA e HILDEMANN, 1996; TURPIN, *et al.*, 2000).

Com base no fato do SOA ter uma solubilidade elevada devido à presença de grupos funcionais, tais como, hidroxila, carbonila, carboxil e serem produzidos por reações de oxidação, a determinação do carbono orgânico solúvel em água (WSOC) expressa uma boa relação na formação do SOA (KUMAGAI *et al.*, 2009; MIYAZAKI *et al.*, 2006; SAXENA e HILDEMANN, 1996). Portanto, o monitoramento de WSOC é uma ferramenta valiosa em estudos da distribuição das fontes, que podem indiretamente ajudar no entendimento de toxicidade.

As concentrações médias anuais de WSOC observadas no estado do Rio de Janeiro variaram de 0,8 a 4,9 µg m⁻³. As maiores concentrações (2,4 - 4,9 µg m⁻³) foram verificadas em áreas urbanas com alto fluxo de veículos leves (MA, CE e JP) e também em áreas de influência industrial, tangenciado por rodovias com grande circulação de veículos pesados (CA e BR). Em Chengdu-China as

concentrações são bem maiores que as observados no estado do Rio de Janeiro, alcançando $10,4 \mu\text{g m}^{-3}$ (TAO *et al.*, 2013). As concentrações observadas em Ourinhos – SP (URBAN *et al.* 2012) foram mais próximas as máximas concentrações observam no Centro da cidade do Rio de Janeiro ($5,36 \mu\text{g m}^{-3}$). Nestes estudos, estas concentrações foram todas atribuídas à queima de biomassa, tal como também foi verificado por outros pesquisadores (KUMAGAI *et al.*, 2009; RENGARAJAN *et al.*, 2011).

A fração mássica média (WSOC/PM_{2.5}), considerando todos os sítios do estado do Rio de Janeiro, foi de $13,9 \pm 5,5 \%$. O PM_{2.5} de CE apresentou uma fração mássica extremamente elevada de WSOC (29,1 %), quase duas vezes maior que a média dos pontos monitorados. CO também apresentou uma fração mássica muito elevada (18,8 %). Uma explicação para esta alta concentração, pode ser devido a uma constante estagnação do ar, causada pela dificuldade da circulação dos ventos pelos corredores estreitos, formados pelos altos edifícios, que é corroborado com os baixos valores de velocidade do vento apresentados na Tabela 8.2.

CA, CE e SE já foram estudados em 2008-2009 por GIODA *et al.* (2011), onde foram verificadas as frações WSOC/PM₁₀ de 5,5 % nos dois primeiros locais e de aproximadamente 10 % no último. Entretanto, neste estudo, nestes mesmos locais, as frações encontradas para WSOC/PM_{2.5} foram 15,7 %, 29,1 % e 11,6 %, respectivamente. Logo, WSOC está mais associado ao material particulado fino que ao grosso nas áreas urbanas e industrializadas. Entretanto, este fato não se confirmou para as áreas rurais, pois a fração de WSOC em PM praticamente não se alterou.

É importante o conhecimento das concentrações do WSOC na atmosfera, pois recentes estudos epidemiológicos demonstraram que o aumento do nível destas concentrações revelaram notáveis relações com mortalidade e morbidade cardiovascular (OSTRO *et al.*, 2007; ITO *et al.*, 2011).

8.4.4. Análises meteorológicas

As concentrações dos poluentes atmosféricos são influenciadas pela contribuição das fontes de emissão e as condições meteorológicas (HE *et al.*, 2014). Para um melhor entendimento do comportamento da atmosfera da região de estudo no ano de 2011 foram realizadas as estatísticas descritivas das variáveis meteorológicas: direção do vento (WD), velocidade do vento (WS), pressão atmosférica (AP), radiação solar (RAD), temperatura (T) e umidade relativa (RH), conforme pode ser observado na Tabela 8.2, de estações de monitoramento próximas aos pontos de amostragem do material particulado fino coletado.

Tabela 8.2: Estatística descritiva das variáveis meteorológicas

| Locais | WD (°) | WS (m.s ⁻¹) | AP (mbar) | Rad (Wm ⁻²) | T (°C) | RH (%) |
|--------------------|-----------|----------------------------|--------------|----------------------------|-----------|--------|
| Belford Roxo | 210 | 0,7 | - | - | 29,8 | 72 |
| Duque de Caxias | 173 | 1,3 | 1016 | 332 | 25,0 | 78 |
| Centro | 153 | 1,1 | 1009 | 192 | 28,1 | 68 |
| Santa Cruz | 129 | 2,7 | 1008 | 219 | 28,6 | 75 |
| Copacabana | 177 | 0,6 | 1009 | 182 | 28,9 | 72 |
| Jacarepaguá | 188 | 0,9 | 999 | 239 | 26,7 | 94 |
| Maracanã | 198 | 1,3 | 1006 | 208 | 29,1 | 72 |
| Niterói | 129 | 1,9 | 1010 | 253 | 27,6 | 75 |
| Ramos | 153 | 1,0 | 1009 | 187 | 33,6 | 75 |
| Recreio | 188 | 0,9 | 999 | 239 | 26,7 | 94 |
| Resende | 161 | 1,6 | 963 | 196 | 25,5 | 79 |
| São João de Meriti | 210 | 0,7 | - | - | 29,8 | 72 |
| Seropédica | 129 | 2,7 | 1008 | 219 | 28,6 | 75 |
| Volta Redonda | 144 | 0,8 | 963 | 191 | 26,4 | - |

Os resultados do monitoramento da pressão atmosférica no estado do Rio de Janeiro estavam em um intervalo de 963 a 1016 mbar, onde a menor pressão atmosférica foi observada em RS e VG e a maior em CA. Valores estes abaixo do verificado por VAREJÃO-SILVA (2006) para o estado do Rio de Janeiro (1023 mbar). Contudo, segundo a carta sinóptica da América do Sul, na atmosfera do RJ conta com a ocorrência dos sistemas de baixa pressão ($AP < 1014$ mbar), pois o ar relativamente quente formado na superfície converge e se eleva, aumentando a umidade, propiciando a formação de nuvens e, conseqüentemente, precipitação (REBOITA *et al.*, 2012).

A temperatura média do estado do Rio de Janeiro está na faixa de 20 à 27 °C (CÂMARA *et al.*, 2009). A temperatura média do estado do Rio de Janeiro está na faixa de 20 a 27 °C (CÂMARA *et al.*, 2009). Logo, as temperaturas

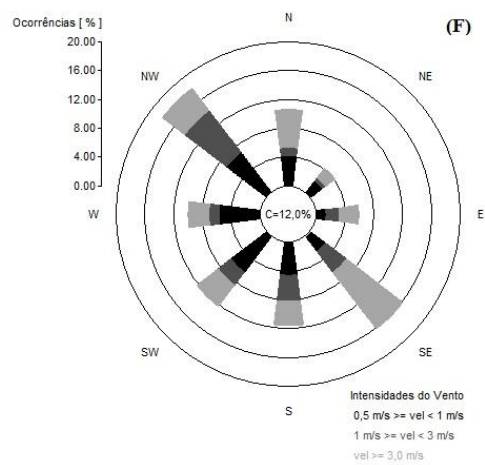
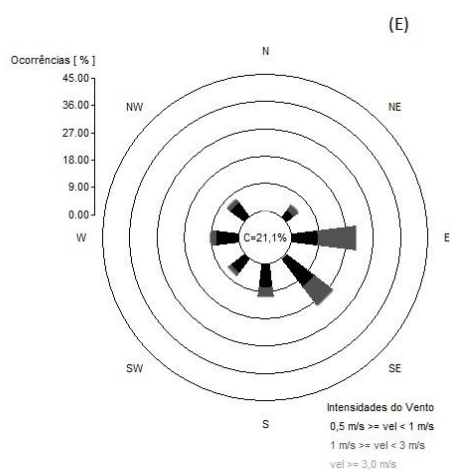
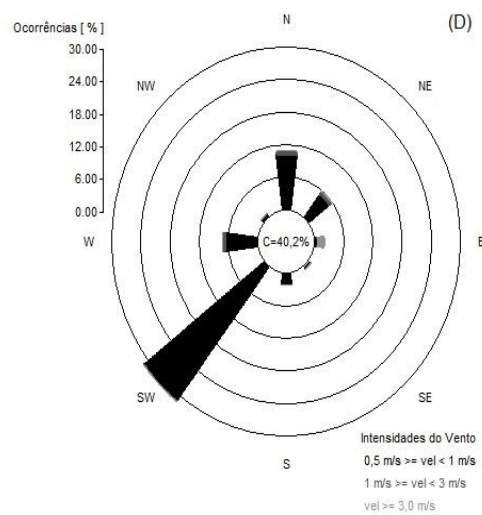
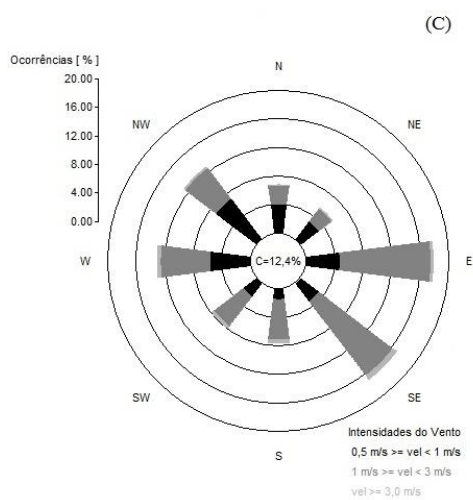
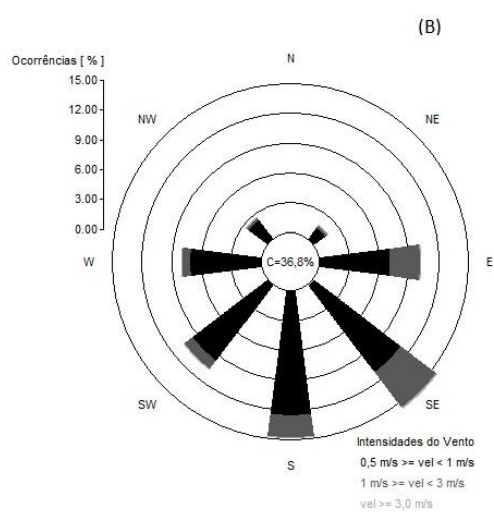
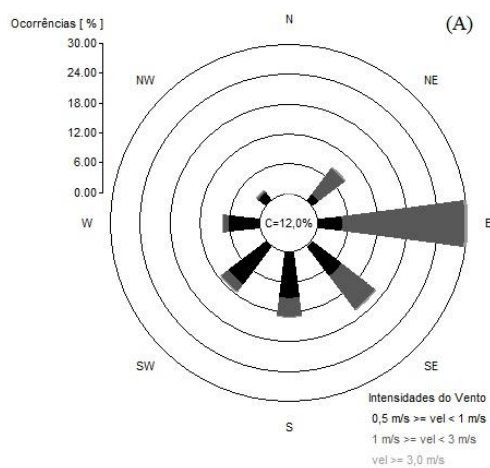
médias anuais registradas em apenas cinco locais como CA, RS, VG, JP e RC estiveram neste intervalo. As outras nove localidades analisadas estiveram com a média de temperatura variando de 27,6 a 33,6 °C, sendo a menor ocorrida em NF e a maior em RA. Esta alta temperatura registrada em RA pode ter sido devido à localização da estação, onde pode ter se deparado com ilhas de calor, devido à densidade das construções e a dificuldade de circulação de vento na região.

A temperatura de Santa Cruz e Seropédica foram estudadas por MATEUS *et al.* (2013) entre agosto de 2010 e julho de 2011, encontrando temperaturas de 22-26 °C, similar as observadas neste estudo.

Nas regiões de estudo foram observadas umidades médias anuais na faixa de 68 a 94 %. A média anual mais baixas ocorreu em CE (68 %), porém não é considerada umidade crítica que chega a causar prejuízo ao meio ambiente e à saúde da população, segundo a Organização Mundial de Saúde (WHO, 2012). Nos demais locais, as umidades variaram entre 72 a 94 %, sendo 72 % em BR, SJ, CO e MA, 75 % em CJ, SE, NF e RA, 78 % e 79 % em CA e RS, respectivamente e 94 % em JP e RC, onde estão situados na zona oeste da cidade do Rio de Janeiro, que se encontra uma grande área de mata atlântica ainda preservada.

Segundo o Centro de Pesquisa de Energia Elétrica- CEPEL (2000), a radiação solar anual média do estado do Rio de Janeiro está entorno de 185,2 W m⁻². Entretanto, nas regiões de estudo as radiações solares médias anuais registradas em 2011 variaram de 182,0 W m⁻², em CO a 332,3 W m⁻², em CA. As estações cujos valores de radiação solar estiveram em torno do valor citado pela CEPEL (2000), no ano de 2011, foram CO, CE, RA, RS e VG. A radiação solar é um parâmetro meteorológico muito utilizado na análise de poluentes fotoquímicos, por exemplo, o ozônio.

As concentrações de partículas atmosféricas e sua composição química podem depender da dinâmica do vento da área estudada (BOUROTTE *et al.*, 2011). Os valores de concentrações médias dão pouca informação sobre a contribuição das diversas fontes de emissão e trajetórias de transporte. Por isto, é importante procurar as relações entre as concentrações e a direção predominante do vento. As rosas dos ventos mostradas na Figura 8.1 de A a L, representam a direção (WD) e a velocidade do vento (WS) no ano de 2011 nas regiões estudadas.



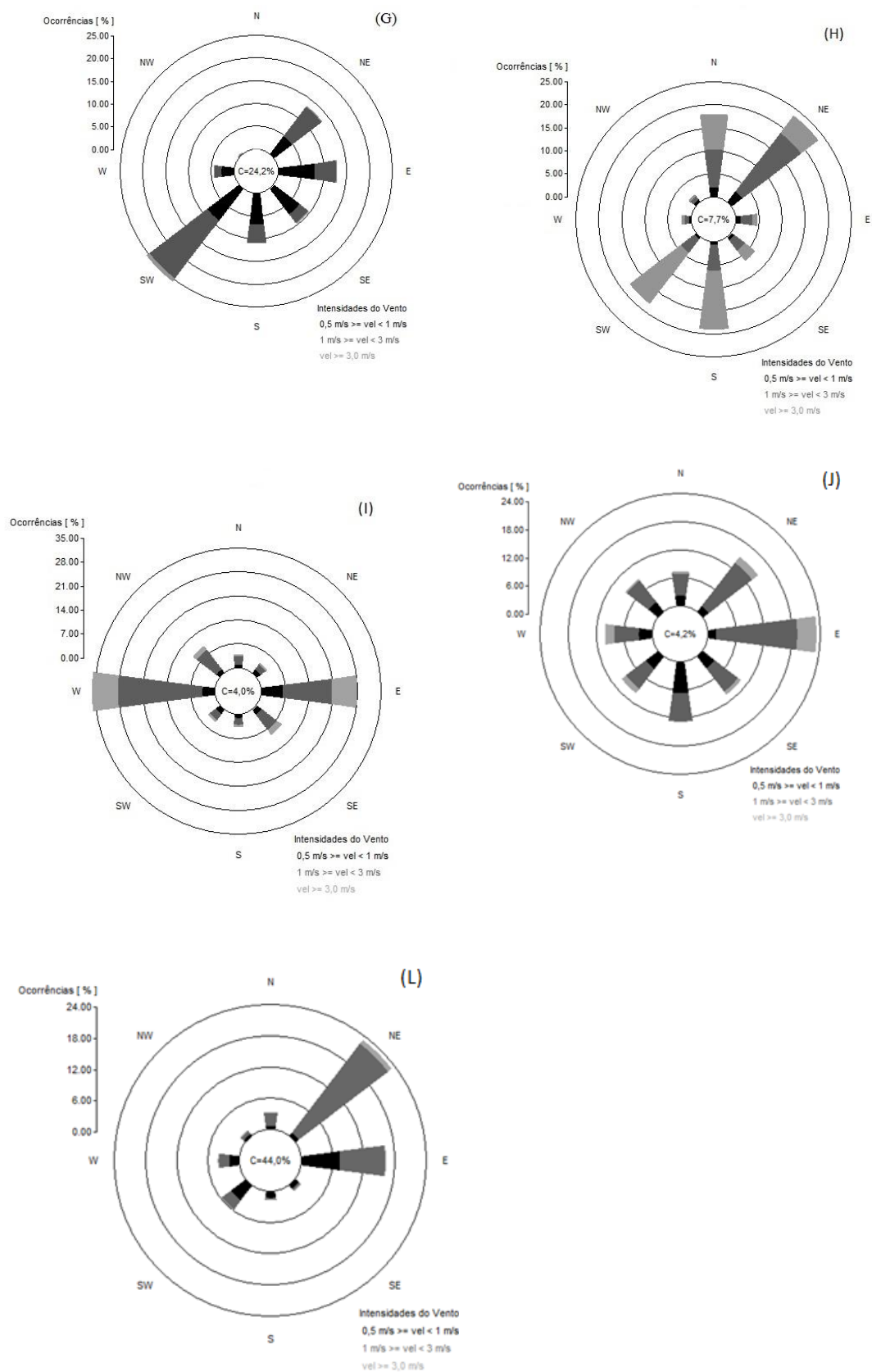


Figura 8.1: Rosa dos ventos de: (A) Centro, (B) Copacabana, (C) Duque de Caxias, (D) Jacarepaguá, (E) Maracanã, (F) Belford Roxo, (G) Ramos, (H) Santa Cruz, (I) Niterói, (J) Resende e (L) Volta Redonda.

Nota-se que as rosas dos ventos do CE (Figura 8.1-A) e MA (Figura 8.1-E) apresentam características semelhantes, pois ambas possuem ventos de bafagem e aragem (WS entre 1,0 a 3,0 m.s⁻¹), segundo escala Beaufort, predominantes na direção leste com ocorrência de 25 % e 11 %, respectivamente. Esta similaridade pode se justificar devido à influência da urbanização e da alta densidade de construções nestes locais, com formação de corredores de vento. O que diferiu entre elas foi o sistema de calmaria, com WS < 1,0 m.s⁻¹, pois no Centro foi registrado ocorrências de 12 % e 21 % no Maracanã. Esta condição influencia na dispersão atmosférica, pois o aumento na calmaria dificulta a dispersão de poluentes.

CO (Figura 8.1-B) registrou 36,8 % de ventos de calmaria, com direção predominante no quadrante sul, com ocorrência variando entre 7 e 12 %. Além disso, os ventos de bafagem e aragem apresentaram uma ocorrência em torno de 4 % e predominaram na direção sul/sudeste, onde está localizada a faixa litorânea. Observando o regime total de ventos nessa região, percebeu-se que as ocorrências de ventos com velocidade entre 0,5 e 1,0 m s⁻¹, no sentido nordeste e noroeste foram menores que 3 %. Isto pode ser explicado porque nestes sentidos encontra-se o maciço do Chacrinha com aproximadamente 230 m de altitude, o qual pode ter impedido o monitoramento desses ventos pela estação. Esperava-se que a verificação de ventos no sentido sul/sudeste, representado a brisa marinha no período da manhã, onde os ventos do oceano sopram para o continente e os de norte/nordeste, representando a brisa terrestre no período da noite, onde o vento do continente sopra para o oceano.

CA (Figura 8.1-C) apresentou semelhanças à estação BR e SJ, representados pela Figura 8.1-F. Pois, ambas obtiveram condições de calmaria entorno de 12 %. Em CA os ventos de bafagem e aragem (WS entre 1,0 e 3,0 m.s⁻¹) registraram ocorrência de 12 % na direção sudeste/leste e 6 % na direção oeste/nordeste. Enquanto que BR e SJ apresentaram ventos mais frequentes (~16 %) na direção noroeste e sudeste, com velocidades predominantes acima de 3,0 m s⁻¹, marcando o fenômeno de brisa marítima/terrestre.

Os ventos monitorados da estação RA (Figura 8.1-G) apresentaram condições de calmaria de ~24 %. Os ventos predominantes foram de bafagem e aragem no sentido sudoeste, com ocorrência de 16 % e no sentido noroeste/ leste

com ocorrência de 9 %.

Em NF (Figura 8.2-I), os ventos de bafagem e aragem ocorreram com uma frequência de 25 % no sentido oeste e de 14 % no sentido leste. Ventos com velocidades acima de $3,0 \text{ m.s}^{-1}$ também foram observados nestas direções, porém com uma ocorrência de 7 %. Vale ressaltar que as condições de calmaria foram de 4 %, o que indica que a região tem uma boa dispersão de poluentes, o que pode ter favorecido na observação de baixas concentrações médias de $\text{PM}_{2.5}$ ($13,6 \mu\text{g m}^{-3}$), mesmo a fonte majoritária de emissão ser a veicular, que tem maior tendência a formação de partículas finas.

Em CJ e SE foram observados ventos (Figura 8.1-H) de bafagem e aragem na direção norte/nordeste, com ocorrência entre 9 a 15 % e de 5 % na direção sul/sudeste. Ventos acima de $3,0 \text{ m s}^{-1}$ foram registrados na direção sul/sudeste, com ocorrência de 15 %, assim como de 5 a 8 % na direção norte/nordeste. Estes valores indicam a influência marcante da Baía de Sepetiba no regime de ventos da região, impondo um ciclo diurno e noturno, que envolve o mecanismo de circulação de brisa marítima/ terrestre. Outros autores também obtiveram o mesmo resultado em suas pesquisas em Santa Cruz, tais como WALDHEIM (2004), BATISTA SILVA (2007) e JOURDAN (2007). WALDHEIM (2004) realizou uma caracterização do regime de ventos no bairro de Santa Cruz, no período entre 2001 e 2003. Verificou-se que os ventos na estação possuem alta constância direcional, ou seja, para cada horário durante o dia o vento tende a ser de uma mesma direção. Já BATISTA SILVA (2007) observou um padrão de vento predominante de sudoeste-nordeste, entre janeiro e julho de 2004. Por fim, JOUDAN (2007) corroborou com essas análises, onde concluiu que ventos desta bacia aérea mostraram que Santa Cruz, estação posicionada próximo à linha de costa da Baía de Sepetiba, apresenta predominância no sentido perpendicular (SW/NE) a orientação do litoral (NW/SE).

Além disso, nestas regiões foram observadas uma baixa ocorrência de calmaria (8 %), e altas velocidades de ventos, o que explica as baixas concentrações médias de $\text{PM}_{2.5}$ em Santa Cruz ($9,1 \mu\text{g m}^{-3}$) e um pouco maior em Seropédica ($11,0 \mu\text{g m}^{-3}$), devido ao aumento da distância do ponto de amostragem com a Baía de Sepetiba.

Em JP e no RC, o comportamento dos ventos está representado na Figura 8.1-D. Foi observada predominância de ventos fracos, na faixa de 0,5 e 1,0 m s⁻¹, com ocorrência de 30 % no sentido sudoeste. Além disso, foi observada uma alta condição de calmaria (40 %), o que tende a prejudicar a dispersão dos poluentes atmosféricos. RC teve a vantagem de estar muito próximo à costa litorânea com poucas barreiras atmosféricas, devido a cota baixa das edificações locais. Entretanto, JP sofreu bastante com a baixa intensidade dos ventos e por estar rodeado pelo maciço da Pedra Branca, o que contribuiu para os mais elevados níveis de concentração (32,0 µg m⁻³) observados nas áreas urbanas avaliadas, uma vez que vem sofrendo grandes intervenções por obras civis.

RS (Figura 8.1 - J) foi caracterizado por baixa ocorrência de ventos na faixa de 0,5 a 1,0 m.s⁻¹, registrando condições de calmaria de 4,2 %, o que pode ter influenciado na baixa concentração de PM_{2,5}, de 13 µg m⁻³. Os ventos de bafagem e aragem tiveram maior ocorrência na direção leste, nordeste e sul, com aproximadamente 17 %, 12 % e 6 %, respectivamente. Ventos acima de 3 m.s⁻¹ tiveram maior intensidade na direção leste, com 5 % de ocorrência.

Em VG (Figura 8.1 - L), os ventos predominantes foram o de bafagem e aragem, na direção nordeste com aproximadamente 21 % de ocorrência. Nesta mesma direção também foi registrada ocorrência de 2 % de ventos acima de 3 m.s⁻¹. Na direção leste também ocorreram ventos com velocidades entre 0,5 a 1.m.s⁻¹, com 7 % de ocorrência, assim como ventos de bafagem e aragem com 9 % de ocorrência. Apesar de ter registrado condições de calmaria de 44 %, a concentração de PM_{2,5} foi baixa, com média de 10 µg m⁻³.

8.4.5. Modelos receptores

A PCA foi realizada para a redução da dimensionalidade das vinte e quatro variáveis de entrada, que são desde a concentração mássica do PM_{2,5}, sua composição química até informações meteorológicas locais, a fim de entender o comportamento destas na atmosfera dos quinze pontos de amostragem do estado do Rio de Janeiro.

Parâmetros meteorológicos (temperatura do ar, umidade relativa e velocidade do vento) têm sido agregados ao conjunto de informações de concentrações de alguns poluentes gasosos (CO, SO₂, NO, NO₂, and O₃) para melhorar o entendimento da contribuição das fontes de emissão (GRIGORATOS *et al.*, 2014; HARRISON *et al.*, 1996; SAMARA *et al.*, 2014; VOUTSA *et al.*, 2014).

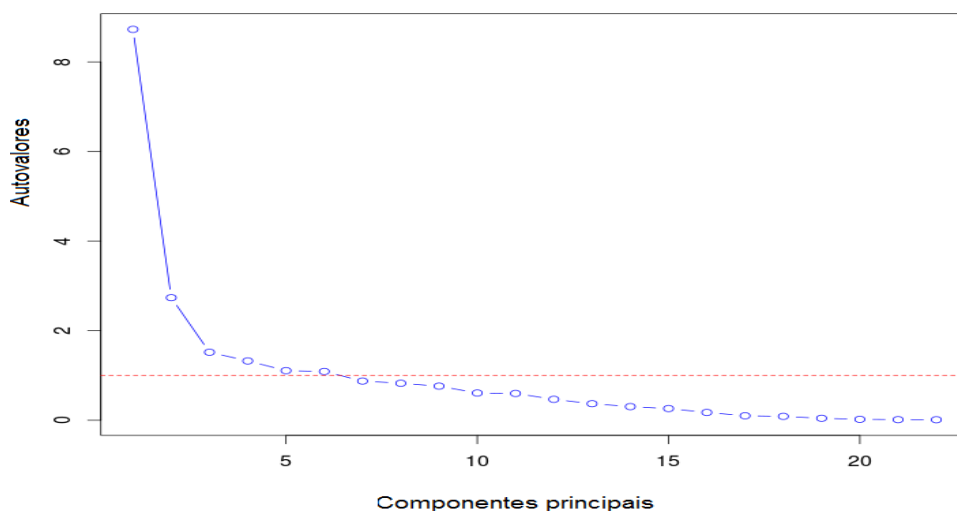


Figura 8.2: Autovalores x número de componentes principais

A PCA indicou seis componentes principais significativas (Figura s1), segundo o critério de *Kaiser*, que explicaram 80 % da variância do modelo. A primeira componente principal (PC1) explicou aproximadamente 40 % da variância dos dados (Figura 1). Ela apresentou alta carga fatorial (0,8-0,9) para metais traço como Cd, Cr, Mn e Pb, e metais majoritários, Al, Ca, K, Na, Fe e Zn (Figura 8.3), e carga razoável (0,4-0,7) para Ni, V, Mg e Cu. Esta componente indicou uma mistura de fontes, pois foram observados elementos atribuídos a fontes naturais, tal como o Na, que é predominantemente de origem de “spray” marinho (QUITÉRIO, 2004a; GODOY *et al.*, 2009), Al, Ca, Fe e Mg que são atribuídos a ressuspensão de poeira do solo (ARTAXO *et al.*, 1993; SOLURI *et al.*, 2007) e elementos de fonte antropogênica, tais como Cu e Zn, que podem ser considerados, respectivamente, como traçadores de abrasão de freios e de desgaste dos pneus de veículos (AUCOTT e CALDARELLI, 2011; LOYOLA *et al.*, 2012; KHANNA *et al.* 2015) e Cr e Mn, atribuídos a queima de combustíveis fósseis (TODELO *et al.*, 2008), assim como Ni e V (GODOY *et al.*, 2009).

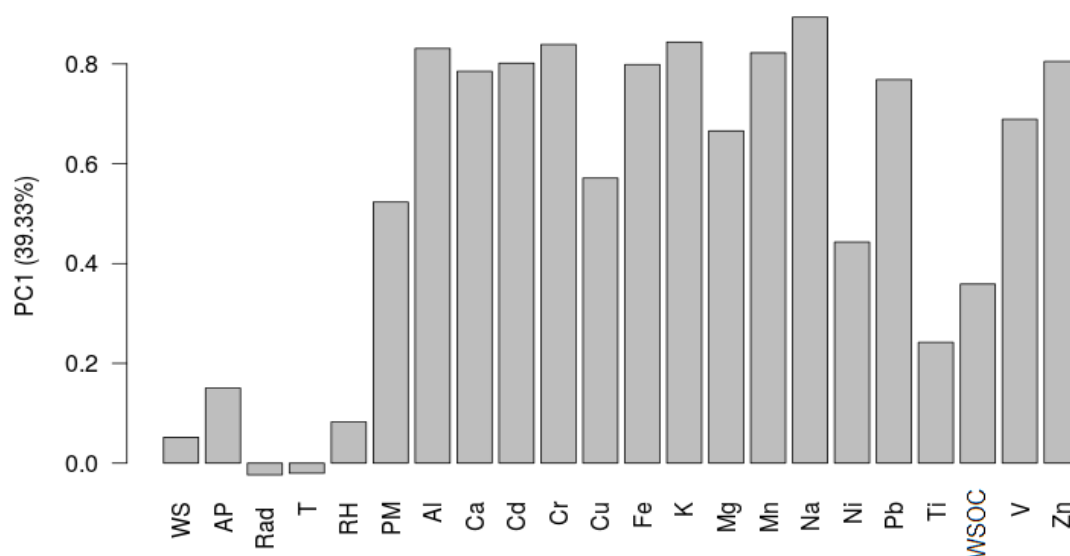


Figura 8.3 :Carga fatorial dos analitos que compõem a PC1

A segunda componente principal (PC2), que explicou 12,42 % da variância dos dados (Figura 8.4) e apresentou variáveis com correlações positivas ($PM_{2.5}$ e WSOC) e negativas (Al, Ca, Mg).

O $PM_{2.5}$ mostrou-se altamente correlacionado com o WSOC, mostrando a grande influencia deste último na composição do material particulado fino. Sabe-se que a composição química solúvel em água representa uma grande porção da massa total das partículas (WANG *et al.*, 2003; ALMEIDA *et al.*, 2005; KUMAGAI *et al.*, 2009; TAO *et al.*, 2013). WSOC é um dos principais formadores do SAO (HENNIGAN *et al.*, 2011; MIYAZAKI *et al.*, 2006). Além disso, estes são muito atribuídos às fontes antropogênicas, em especial, da queima de combustíveis fósseis e queima de biomassa (THORPE e HARRISON, 2008; KUMAGAI *et al.*, 2009; TAO *et al.*, 2013). Por esta razão, os metais Al, Ca e Mg, atribuídos a ressuspensão do solo, mostraram-se com correlação negativa com WSOC.

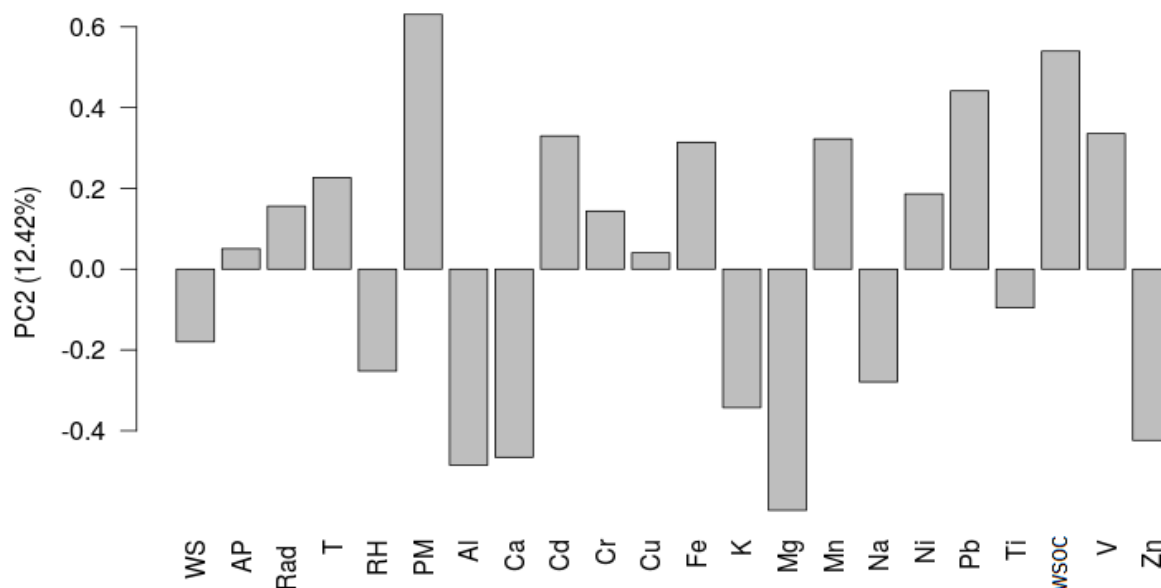


Figura 8.4: Carga fatorial dos analitos que compõem a PC2

As PC3 e a PC4 explicaram entorno de 6 %, cada uma, a variância dos dados. A PC3 (Figura 8.5) representou somente as variáveis meteorológicas (Rad, T, RH e AP), sem nenhuma relação com a composição química da atmosfera. Entretanto, T e RH mostraram-se negativamente correlacionáveis. Isto pode ser explicado, pois a temperatura do ar e a umidade do ar tendem a ser sempre inversamente proporcionais, já que quando aumenta a temperatura, verifica-se uma expansão no volume de ar e, portanto, uma diminuição da umidade relativa do ar, já que um volume maior de ar tem uma menor concentração relativa de vapor d'água e vice e versa (VAREJÃO-SILVA, 2006).

A PC4 (Figura 8.6) representou também algumas variáveis meteorológicas (WS e Rad) e alguns elementos de fontes antropogênicas (Ni e Ti), que estavam correlacionados negativamente. Semelhanças nos valores de concentração de determinadas espécies químicas podem ser atribuídas a uma fonte de emissão comum ou a um fator comum, tais como a meteorologia local (BOUROTTE *et al.*, 2011).

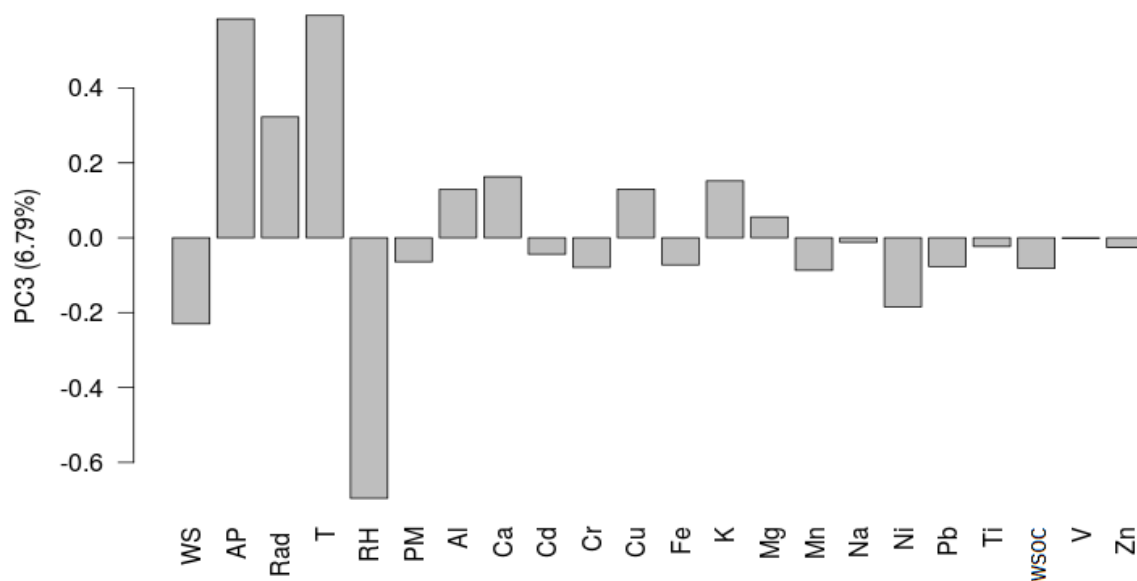


Figura 8.5: Carga fatorial dos analitos que compõem a PC3

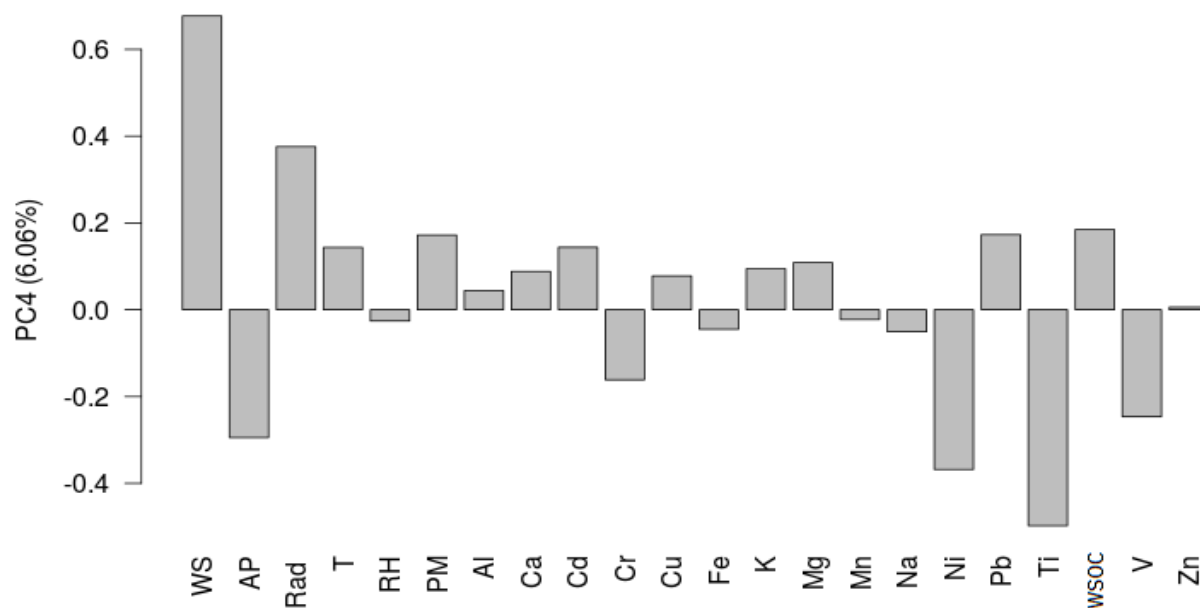


Figura 8.6: Carga fatorial dos analitos que compõem a PC4

As PC5 e PC6 explicaram aproximadamente 5 % da variância dos dados, cada uma. Ambas expressaram, em especial, as variáveis meteorológicas. A PC5 (Figura 8.7) representou AP e T negativamente correlacionáveis, além do Ti. Já a PC6 (Figura 8.8) representou WS e Cu.

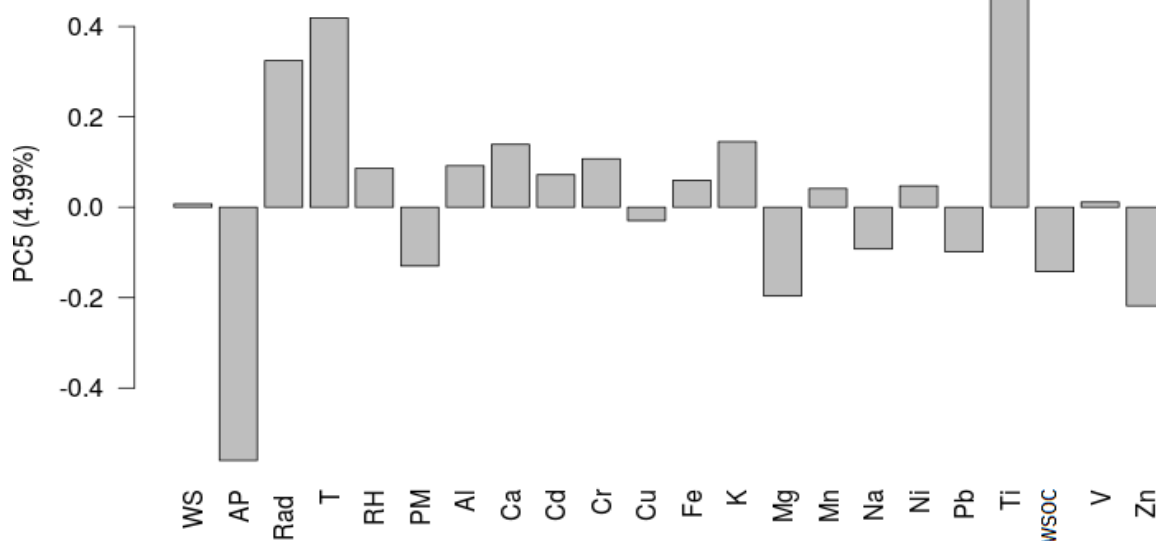


Figura 8.7: Carga fatorial dos analitos que compõem a PC5

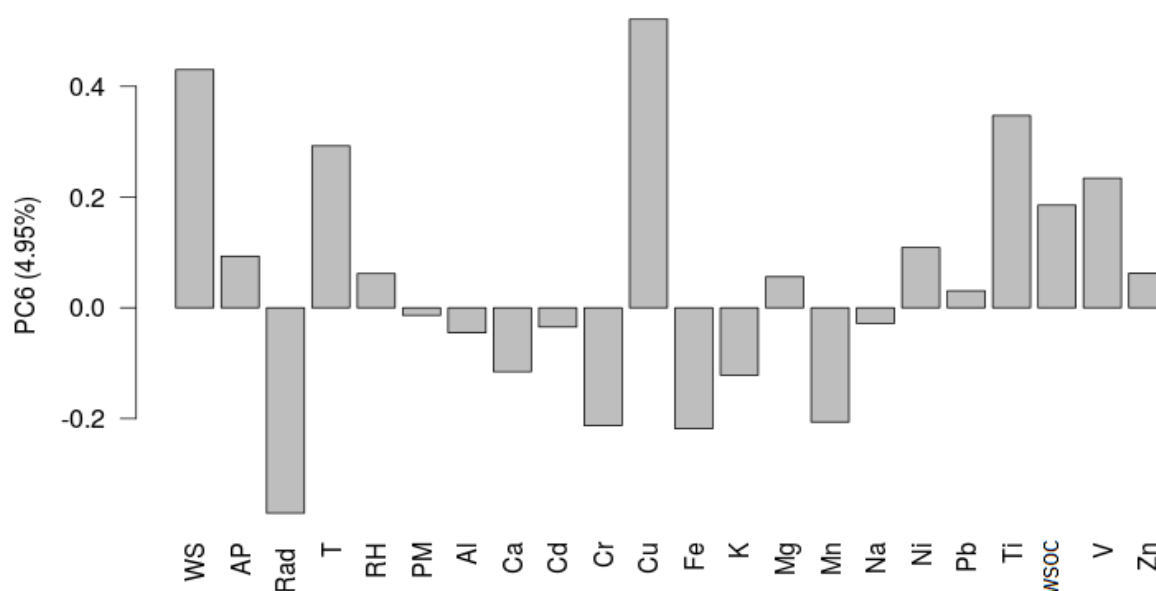


Figura 8.8: Carga fatorial dos analitos que compõem a PC6

As PC3, PC4, PC5 e PC6 mostraram ser fortemente dominadas pelas das variáveis meteorológicas. Estes componentes principais expressaram aproximadamente 30 % das variâncias do modelo. Entretanto, foram observados junto a estes componentes alguns metais (Ni, Ti e Cu).

Além da PCA foi feita HCA (Figura 8.9), que encontrou sete grupos. Um deles só com variáveis de origem predominantemente naturais (K, Ca, Al, Na, Zn e Mg), outro com variáveis relacionadas a emissões veiculares (Ni, Cr e V) e outra com demais fontes antropogênicas (Fe, Mn, Cd, Pb), bem como o PM_{2.5}. Um

grupo foi formado só com as substâncias carbonáceas (WSOC e WSTC), formadoras de SAO. Os demais grupos estavam intimamente correlacionados com as variáveis meteorológicas. No entanto, assim como o observado no PCA, foi formado um grupo com Ti, Cu e AP.

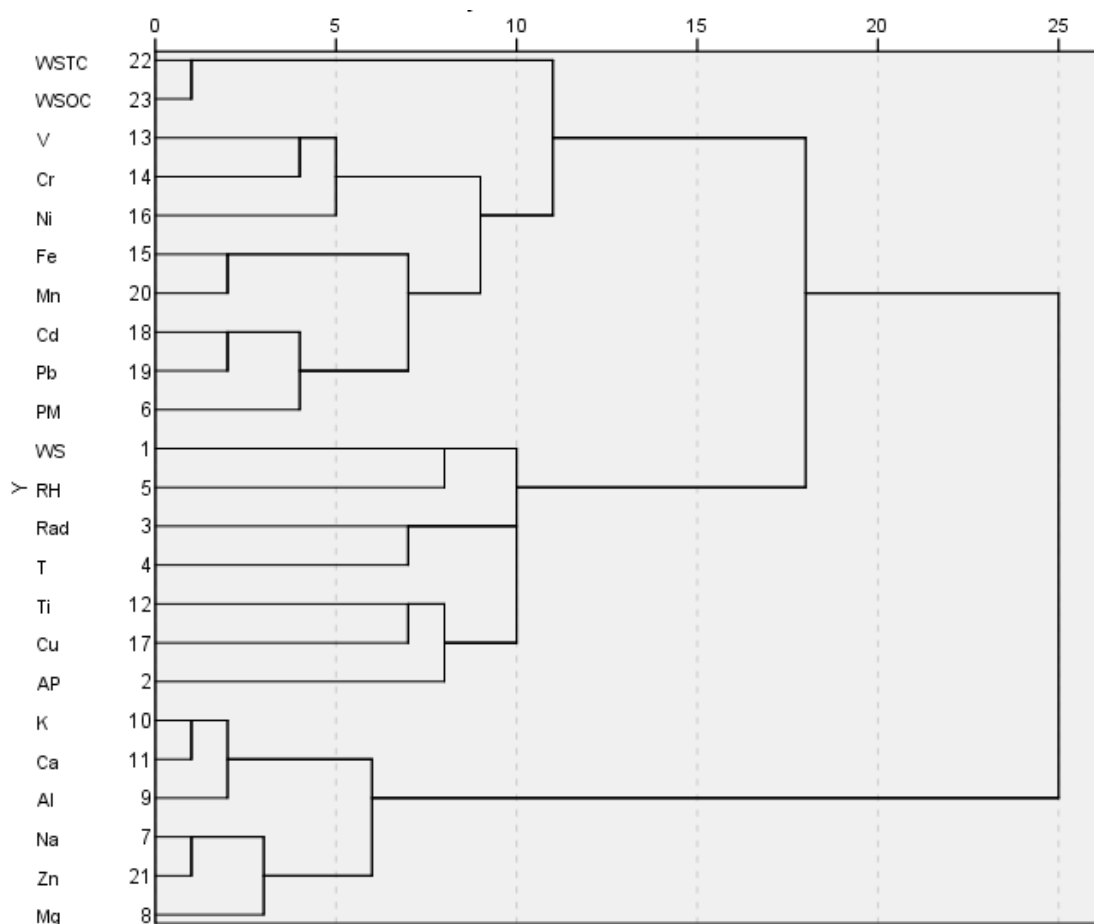


Figura 8.9: Dendrograma de dados atmosféricos

A MLR dos escores das componentes principais foi aplicada para estimar quantitativamente a contribuição deles nos sítios. Por meio dos coeficientes de regressão (Figura 8.10) obtidos por MLR para converter para a contribuição da massa (componentes principais) de origem em cada sítio (HARRISON *et al.*, 1996, SIMCIK *et al.*, 1999; LARSEN e BAKER, 2013; VIANA *et al.*, 2008).

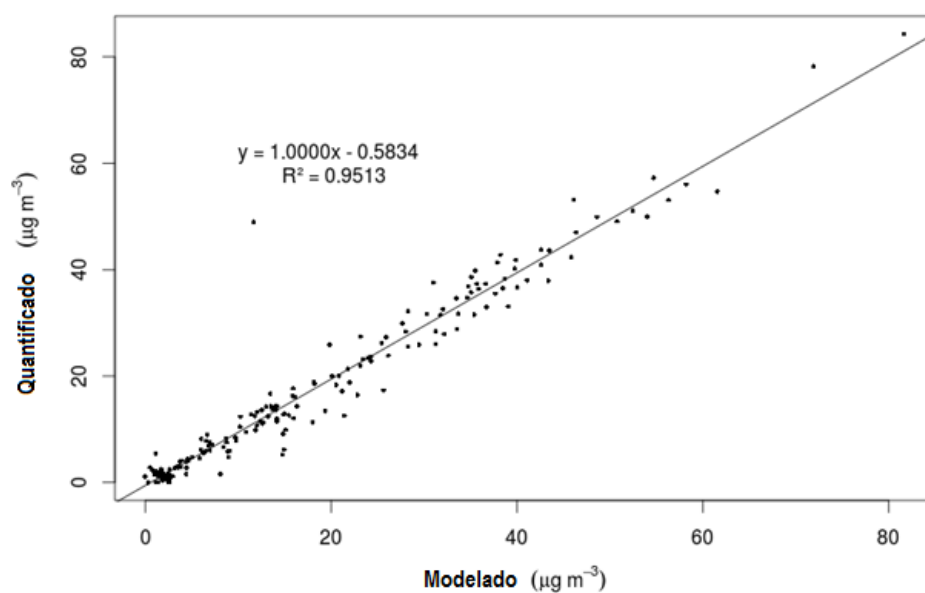


Figura 8.10: Regressão entre o quantificado x modelado

A Figura 8.10 permite observar que o modelo PCA-MLR foi bem ajustado ($R^2 = 0,9513$) e capaz de explicar a carga de massa associada com a contribuição das informações das variáveis meteorológicas. Por meio do PCA-MLR foi possível verificar a contribuição extraída de cada componente principal no que diz respeito à concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$) das medições químicas (Figura 8.11).

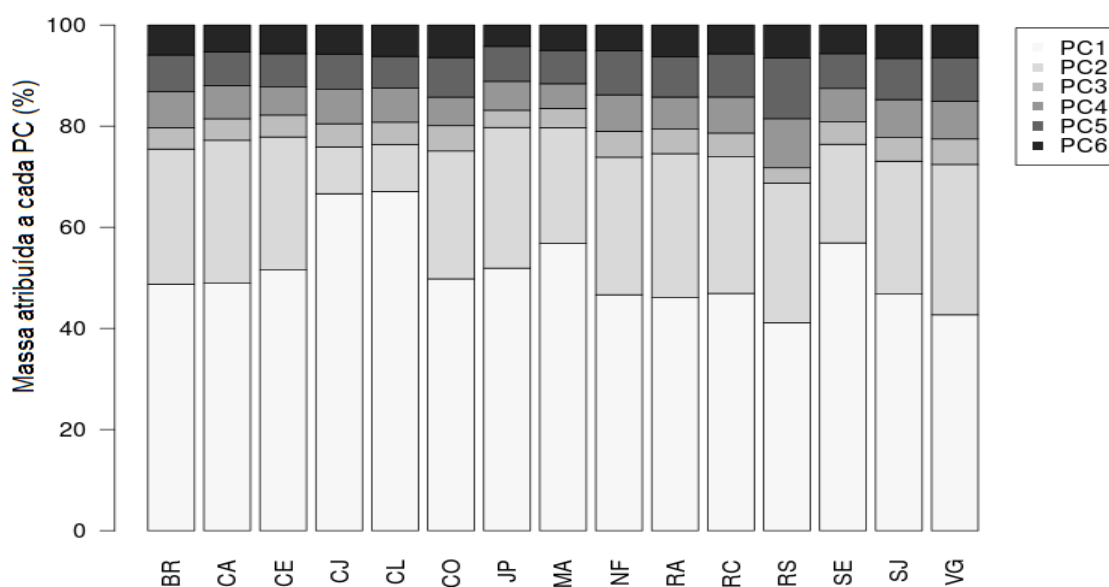


Figura 8.11: Contribuição das principais componentes de massa de cada local

Os resultados apontaram que a PC1 tem as fontes mais significativas da massa em todos os locais, variando de 40 % a 70 %, com especial atenção para

CJ, CL e SE, que estão ambos na bacia área I. Estes resultados são muito similares ao verificado por SOLURI *et al.* (2007), de 36 % a 67 %. A PC1 representa uma mistura de fontes naturais e antropogênicas. A segunda fonte mais significativa nos locais estudados foi a combustão, variando de 10 % a 30 %. Neste caso a medição de WSOC foi muito importante para chegar a esta conclusão. Pois, a contribuição de emissão oriunda da combustão está intimamente ligada a formação do aerossol orgânico secundário (SOA), formado pelo WSOC, já que os SOA têm uma solubilidade elevada devido à presença de grupos funcionais (por exemplo, hidroxila, carbonila e carboxil) produzidos pelas reações de oxidação. Por fim, uma fração da contribuição da poluição atmosférica verificada no estado do Rio de Janeiro foi atribuída às condições meteorológicas locais, variando de 20 a 30 %.

8.5. Conclusões

O estudo nos quinze locais diferentes da região metropolitana do Rio de Janeiro, no ano de 2011, mostrou que a média anual de $PM_{2.5}$ variou de 9 a $32 \mu g m^{-3}$, ultrapassando os padrões da EPA ($15 \mu g m^{-3}$), principalmente em áreas que sofrem grande influência da emissão veicular. As concentrações de WSOC variaram $0,8-4,9 \mu g m^{-3}$, estando estas próximas às verificadas em São Paulo.

Na atmosfera do estado do Rio de Janeiro não foi verificada concentrações de metais traços (Ni, Pb, Cu, V) superiores aos limites de exposição humana de longo período preconizado pela Organização Mundial de Saúde, estando estes abaixo de 50 % das concentrações máximas admitidas.

A análise de componentes principais mostrou que as maiores fontes de emissão que contribuem na formação do $PM_{2.5}$ são uma mistura de emissões oriundas de fontes naturais e antropogênicas (40-70 %), seguidos dos aerossóis orgânicos secundários (10-30 %). Além disso, quando adicionadas as informações das condições meteorológicas locais aos dados de concentração mássica juntamente com a sua composição química (WSOC e metais), o modelo explicou mais 30 % a da variabilidade das características da atmosfera do estado do Rio de Janeiro.

9. Considerações finais e perspectivas futuras

Os resultados observados nos artigos desenvolvidos pelo grupo do Laboratório de Química Atmosférica, apresentados nesta tese, permitiram inferir que o acompanhamento sistemático (monitoramento) do material particulado fino pelos órgãos ambientais, bem como a determinação de sua composição química, são ferramentas capazes de diagnosticar o comprometimento da qualidade do ar de regiões com características socioeconômicas e ambientais diferentes. Logo, de posse de tais informações seria possível adotar estratégias de controle ou mitigadoras da poluição do ar específicas por região.

O uso de ferramentas quimiométricas subsidiaria na caracterização das regiões e na identificação das principais fontes emissoras de poluição atmosférica, principalmente, quando da adoção de métodos estatísticos multivariados, tais como os adotados neste estudo, matriz de correlação, análise de componentes principais (PCA) e análise hierárquica de aglomerados (HCA). Pois, neste estudo, adotando tais ferramentas foi possível agregar regiões com características similares de fontes de emissão de poluentes.

Com base na caracterização dos locais monitorados foi possível observar que a definição de bacia área em vigor no estado do Rio de Janeiro não coadunam com os resultados observados com aplicação da análise de componentes principais. Pois, as áreas apresentaram-se agrupadas devido a similaridades das fontes de emissão e não somente pela delimitação topográfica. Logo, sugere-se estudos mais detalhados com mais poluentes monitorados para reavaliação, fazendo uso de ferramentas quimiométricas, das bacias aéreas da região metropolitana do Rio de Janeiro.

Além disso, o monitoramento contínuo de poluentes atmosféricos permite a geração de séries temporais que podem ser usadas como *input* em modelos de previsão, tais como os modelos Holt-Winters e de redes neurais artificiais, que possibilitam ter informações antecipadas de episódios críticos de qualidade do ar, que requereriam adoções de medidas imediatas, previamente planejadas contidas em um plano de contingência, que deveria levar em consideração os resultados da

caracterização de cada região. Cabe ressaltar que, ambos os modelos de previsão avaliados nesta tese se mostraram bastantes precisos na perdição da qualidade do ar.

Contudo, se faz necessário que órgãos ambientais façam uso de ferramentas quimiométricas, além de somente monitorar, para avaliação das fontes contribuidoras da poluição do ar de cada região do estado. Além de fazer uso de modelos de previsão para a tomada de ações planejadas e antecipadas a fim de evitar episódios críticos de poluição atmosférica, ou até mesmo alertar a população sobre estes.

10.

Referências bibliográficas

ABDUL-WAHAB, S. A., BAKHEIT, C. S., AL-ALAWI, S. M. Principal component and multiple regression analysis in modelling of ground-level ozone and factor affecting its concentrations. *Environ Modell Softw*, v. 20, 1263-1271, 2005.

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13412, 1995. Material Particulado em Suspensão na atmosfera - Determinação da concentração de partículas inaláveis pelo método do amostrador de grande volume acoplado a um separador inercial de partículas.

ADAMSON, I.Y.R.; PRIEDITIS, H.; VINCENT, R. Pulmonary toxicity of an atmospheric particulate sample is due to the soluble fraction. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 157, 43-50, 1999.

AGUDELO-CASTAÑEDA, D. M., TEIXERA, E.C. Seasonal changes, identification and source apportionment of PAH in PM1.0. *Atmos Environ*, 96, 186-200, 2014.

ALMEIDA, I. T. A poluição atmosférica por material particulado na mineração a céu aberto. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas. São Paulo, 194 p., 1999.

ALMEIDA, S.M., PIO, C.A., FREITAS, M.C., REIS, M.A., TRANCOSO, M.A. Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast. *Atmos Environ*, v. 39, 3127-3138. 2005.

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. *Quím Nova*, v. 28, 859-870, 2005.

AMARAL, B. S. Caracterização Química de Material Particulado (PM10) Coletado em Pontos Representativos da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. 2010. 140p. Dissertação de Mestrado – Rio de Janeiro – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2010.

ANDERSON, J. O., THUNDIYIL, J. G., STOLBACH, A. Clearing the air: a review of the effects of particulate matter air pollution on human health. *J Med Toxicol*, 8, 166-175, 2012.

ANDRADE, M. F., ORSINI, C., MAENHAUT, W., Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable atmospheric particles in Sao Paulo City, Brazil, *Atmos environ*, v. 28, 2307-2315, 1994.

ANDRIC, E.K., BRANA, J., GVOZDIC, V. Impact of meteorological factors on ozone concentrations modelled by time series analysis and multivariate statistical methods. *Ecol Inform*, v.4, 117-122, 2009.

ANFAVEA – ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE VEÍCULOS AUTOMOTORES. Anuário da Indústria Automobilística Brasileira. Edição 2012. Disponível em <<http://www.anfavea.com.br/anuario.html>>. Acessado em: 20 de dezembro de 2012.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA; Resolução RE nº899. 29/5/2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Diário Oficial da União, Brasília, 2003.

ARBILLA. G.. MAIA. L. F. P. G.. QUITERIO. S. L.. ESCALEIRA. V.. SOUSA.C. R. S. Metals in airborne particulate matter in downtown Rio de Janeiro, Brazil. *Environ Contam Toxicol*, v.72, 916–922, 2004.

ARKOULI, M., ULKE, A., ENDLICHER, W., BAUMBACH, G., SCHULTZ, E., VOGT, U., MÜLLER, M., DAWIDOWSKI, L., FAGGI, A., WOLF-BENNING, U. Distribution and temporal behavior of particulate matter over the urban area of Buenos Aires. *Atmos Pollut Res*, v. 1, 1-8, 2010.

ARTAXO, P., CAMPOS, R. C., FERNANDES, E.T., MARTINS, J. V., XIAO, Z., LINDQVIST, O., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, M. T., MAENHAUT, W. Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon basin. *Atmos Environ*, v. 34, 4085-4096, 2000.

ARTAXO, P., GERAB, F., RABELLO, M. L. C. Elemental composition of aerosol particles from two atmospheric monitoring stations in the Amazon Basin. *Nucl Instrum Merh Phys Res*, v. B75, 277-281, 1993.

ARTAXO, P., LOYOLA, P., MARTINEZ, R. Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile. *Nucl Instrum Merh Phys Res B*, v. 150, 409-416, 1999.

ASTM-D4096 – Application of the high volume sample method for collection and mass determination of airborne particle matter, USA, 2009.

AUCOTT, M., CALDARELLI, A. Quantity of lead released to the environment in new jersey in the form of motor vehicle wheel weights. *Water Air Soil Poll*, v. 223, 1743–1752, 2011.

BAGHYASREE, T., KUMAR, P. D., JANAKIRAMAN, K., SEETHALAKSHMI, R. Real-time variable bit rate video traffic using a simple and efficient prediction approach. *World Applied Sciences Journal*, v. 29, 48-52, 2014.

BAIRD, C. Química Ambiental. Porto Alegre: Bookman. 2002.

BATHMANABHAN, S., MADANAYAK, S.N.S. Analysis and interpretation of particulate matter-PM10, PM2.5 and PM1 emissions from the

heterogeneous traffic near an urban roadway. *Atmos Pollut*, 1, 184-194, 2010.

BATISTA, S. F. Estudo do escoamento do vento da camada limite atmosférica na zona oeste do Rio de Janeiro utilizando o modelo RAMS. Monografia em Meteorologia. Departamento de Meteorologia. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) - 2007.

BEZERRA, C. A.. Evaluation of Holt-Winters models in the solid residua forecasting: a case study in the city of Toledo – PR. Third International Conference on Production Research – Americas' Region, 2006.

BIANCO, V., MANCA, O., NARDINI, S., MINEA, A. A. Analysis and forecasting of nonresidential electricity consumption in Romania. *Applied Energy*, V. 87, 3584-3590, 2010.

BOND, T.C. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *J Geophys*, 109, 1-43, 2004.

BORJA-ABURTO, V.H., CASTILLEJOS, M., GOLD, D.R., BIERZWINSKI, S., LOOMIS, D. Mortality and ambient fine particles in southwest Mexico City, 1993}1995. *Environ Health Perspect* 106 (12), 849-855, 1998.

BOUROTTE, C., CEOYLLO, O. R., FORTI, M. C., LUCAS, Y., MELFI, A. J. Associação entre a composição química da fração solúvel do PM10 e variáveis meteorológicas, no estado de São Paulo, Brasil. *Rev Bras Meteorol*, v. 26, 419-432, 2011.

BOUROTTE, C., CURI-AMARANTE, A., FORTI, M. C., PEREIRA, L. A. A., BRAGA, A. L., LOTUFFO, P. A. Association between ionic composition of fine and coarse aerosol soluble fraction and peak expiratory flow of asthmatic patients in São Paulo city (Brazil). *Atmos Environ*, v. 41, 2036-2048, 2007.

BRAGA, B., HESPANHOL, I., CONEJO, J. G. L., MIERZWA, J. C., BARROS, M. T. L., SPENCER, M., PORTO, M., NUCCI, N., JULIANO, N., EIGER, S. Introdução à engenharia ambiental. São Paulo: Prentice Hall. 2002

BRITO, N. M., AMARANTE JUNIOR, O. P., POLESE. L., RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. *R. Ecotoxicol e Meio Ambiente*, v.13, 129-146, 2003.

BRO, R., KJELDAHL, K., SMILDE, A. K., KIERS, H. A. L. Cross-validation of component models: a critical look at current methods. *Anal Bioanal Chem*, v. 390, 1241–1251, 2008.

BRUCE. P., MINKKINEN. P., RIEKKOLA. M. L. Practical method validation: validation sufficient for an analysis method. *Mikrochim Acta*, v. 128, 93-106, 1998.

BURNETT, R.T., SMITH-DOIRON, M., STIEB, D., CAKMAK, S., BROOK, J.R. Effects of particulate and gaseous air pollution on cardiorespiratory hospitalizations. *Archives of Environment Health* 54 (2), 130-139, 1999.

CAGGIANO, R., MACCHIATO, M., TRIPPETTA, S. Levels, chemical composition and sources of fine aerosol particles (PM1) in an area of the Mediterranean basin. *Sci Total Environ*, 408, 884–895, 2010.

CÂMARA, F. P., GOMES, A. F., SANTOS, G. T., CÂMARA, D. C. P. Climate and dengue epidemics in State of Rio de Janeiro. *Rev Soc Bras MedTrop*, v. 42, 137-140, 2009.

CARVALHO, F. G., JABLONSKI, A., TEIXEIRA, E. C. Estudo das partículas totais em suspensão e metais associados em áreas urbanas. *Quím Nova*, v. 23, 614-617, 2000.

CASTANHO, A. D. A., ARTAXO, P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. *Atmos Environ*, v. 35, 4889–4902, 2001.

CASTANHO, A.D., Determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo. Tese de mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo. 1999.

CE – COMUNIDADE EUROPEIA. DIRECTIVA 2004/107/CE DO PARLAMENTO EUROPEU. Relativa ao arsénio, ao cádmio, ao mercúrio, ao níquel e aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ar ambiente, de 15 de dezembro de 2004.

CE – COMUNIDADE EUROPEIA. DIRECTIVA 2008/50/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO. Relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa, de 21 de Maio de 2008.

CEPAGRI - CENTRO DE PESQUISAS METEOROLÓGICAS E CLIMÁTICAS APLICADAS À AGRICULTURA. Artigos especiais, vendáveis. Disponível em <<http://www.cepagri.unicamp.br/artigos-especiais/vendavais.html>>. Acessado em 02 de fevereiro de 2015.

CEPEL - CENTRO DE PESQUISAS DE ENERGIA ELÉTRICA. Atlas Solarimétrico do Brasil: banco de dados terrestres, 59p., 2000.

CEPERJ - CENTRO ESTADUAL DE ESTATÍSTICA, PESQUISA E FORMAÇÃO DE SERVIDORES PÚBLICOS DO RIO DE JANEIRO. Grau de urbanização, 2013. Disponível em <<http://geo.ceperj.rj.gov.br/Base/lista-variaveis.html>>. Acessando em 21 de junho de 2014.

CHALOULAKOU, A., GRIVAS, G., SPYRELLIS, N. Neural network and multiple regression models for PM10 prediction in Athens: a comparative assessment; *J Air & Waste Manage Assoc*, v. 53, 1183-1190, 2003.

CHALOULAKOU, A., SAISANA, M., SPYRELLIS, N. Comparative assessment of neural networks and regression models for forecasting summertime ozone in Athens. *Sci Total Environ*, v. 313, 1-13, 2003.

CHATFIELD, C. E. YAR, M. Holt-Winters forecasting: some practical issues. *Journal of the Royal Statistical Society. Series D (The Statistician)*, Vol. 37, 129-140, 1988.

CHATFIELD, C. E. YAR, M. Prediction intervals for multiplicative Holt-Winters. *International Journal of Forecasting* v.7, 31-37, 1991.

CHATFIELD, C. The Holt-Winters forecasting procedure. *Journal of the Royal Statistical Society. Series C (Applied Statistics)*, Vol. 27, 264-279, 1978.

CHATTOPADHYAY, S., CHATTOPADHYAY, G. Modeling and prediction of monthly total ozone concentrations by use of an artificial neural network based on principal component analysis. *Pure and Applied Geophysics*, 1-18, 2011.

CHEN, Y., LIU, Q., GENG, F., ZHANG, H., CAI, C., XU, T., MA, X., LI, H. Vertical distribution of optical and micro-physical properties of ambient aerosols during dry haze periods in Shanghai. *Atmos Environ*, 50, 50-59, 2012.

CIFUENTES, L.A., VEGA, J., KO" PFER, K., LAVE, L.B. Effect of the fine fraction of particulate matter versus the coarse mass and other pollutants on daily mortality in Santiago, Chile. *Journal of Air and Waste Management Association* 50, 1287–1298, 2000.

COLETTE, A., MENUT, L., HAEFFELIN, M., MORILLE, Y. Impact of the transport of aerosols from the free troposphere towards the boundary layer on the air quality in the Paris area. *Atmos Environ*, 42, 390–402, 2008.

COMRIE, A. C. Comparing neural networks and regression models for ozone forecasting; *J Air & Waste Manage Assoc*, v. 47, 653-663, 1997.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 03 de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. Brasília- DF, 1990.

CORTEZ, P. A. R. Modelos inspirados na natureza para previsão de séries temporais. Tese (Doutorado em Informática), Departamento de Informática, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, 2002.

CORTEZ-LUGO, M., ESCAMILLA-NÚÑEZ, C., BARRAZA-VILLARREAL, A., TEXCALAC-SANGRADOR, J., CHOW, J., WATSON, J., HERNÁNDEZ-CADENA, L., ROMIEU, I. Association between light absorption measurements of PM_{2.5} and distance from heavy traffic roads

in the Mexico city metropolitan área. *Salud Publica Mex*, v. 55, 155-161, 2013.

COSTA, M. A. M., CARVALHO JR., J. A., SOARES NETO, T. G., ANSELMO, E., LIMA, B. A., KURA, L. T. U., SANTOS, J. C. Real-time sampling of particulate matter smaller than 2.5 μm from Amazon forest biomass combustion. *Atmos Environ*, v. 54, 480-489, 2012.

COTTO, R. I. R., MARTÍNEZ, M. G. O., RAMÍREZ, E. R., MATEUS, V. L., AMARAL, B. S. D., VELEZ, B. D. J., GIODA, A. Particle pollution in Rio de Janeiro, Brazil: Increase and decrease of pro-inflammatory cytokines IL-6 and IL-8 in human lung cells. *Environ Pollu*, v. 194, 112-120, 2014.

DAVIDSON, C. I., PHALEN, R. F., SOLOMON, P. A. Airborne particulate matter and human health: a review. *Aerosol Sci Technol*, 39, 737–749, 2005.

DE GROOT, M. H., SCHERVISH, M. J. Probability and statistics. 3rd Edition, MA: Addison-Wesley, Boston. 2002.

DESHMUKH, D., DEB, M., TSAI, Y., MKOMA, S. Water soluble ions in PM_{2.5} and PM₁ aerosols in Durg city, Chhattisgarh, India. *Aerosol Air Qual Res*, v. 11, 696–708, 2011.

DETRAN-RJ – DEPARTAMENTO ESTADUAL DE TRANSITO DO RIO DE JANEIRO. Frota de veículos do Estado do Rio de Janeiro, 2012.

DÍAZ-ROBLES, L. A., ORTEGA, J. C., FU, J. S., REED, G. D., CHOW, J. C., WATSON, J. G., MONCADA-HERRERA, J. A. A hybrid ARIMA and artificial neural networks model to forecast particulate matter in urban areas: the case of Temuco, Chile. *Atmos Environ*, v. 42, 8331–8340, 2008.

DUAN, J., CHEN, Y., FANG, W., SU, Z. Characteristics and relationship of PM, PM₁₀, PM_{2.5} concentration in a polluted city in northern China. *Procedia Eng*, v. 102, 1150 – 1155, 2015.

DUBEY, B., PAL, A. K., SINGH, G. Trace metal composition of airborne particulate matter in the coal mining and non-mining areas of Dhanbad Region, Jharkhand, India. *Environ Sci Pollut R*, v. 3, 238-246, 2012.

DYBING, E., SCHWARZE, P. E., NAFSTAD, P., VICTORIN, K., PENNING, T. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air and cancer. In: Straif, K., Cohen, A., Samet, J. (Eds.), *Air Pollution and Cancer*, IARC Scientific Publications, vol. 161 (Chap. 7), 2013.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 40 CFR Part 50, 2006. Rules and regulations. national ambient air quality standards for particulate matter; Final Rule. *Federal Register*. V 71, nº. 200 / Tuesday, October 17, 2006.

ESPOSITO, V., LUCARIELLO, A., SAVARESE, L., CINELLI, M. P., FERRARACCIO, F., BIANCO, A., DE LUC, A., MOZZARELLA, G.

Morphology changes in human lung epithelial cells after exposure to diesel exhaust micron sub particles (PM1.0) and pollen allergens. *Environ. Pollut*, 171, 162–167, 2012.

FEEMA – FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA AMBIENTAL. Inventário de fontes emissoras de poluentes atmosféricos da região metropolitana do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2004.

FEEMA – FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA AMBIENTAL. Relatório anual da qualidade do ar do estado do Rio de Janeiro – 2006.

FERNANDO, H. J. S., MAMMARELLA, M. C., GRANDONI, C., FEDELE, P., DI MARCO, R., DIMITROVA, R., HYDE, P. Forecasting PM10 in metropolitan areas: efficacy of neural networks. *Environ Pollut*, v. 163, 62–67, 2012.

GARDNER, M. W., DORLING, S. R. Artificial neural networks (the multi-layer perceptron) review of applications in the atmospheric sciences. *Atmos Environ*, v. 32, 2627–2636, 1998.

GENNARO, G., TRIZIO, L., GILIO, A. D., PEY, J., PÉREZ, N., CUSACK, M., ALASTUEY, A., QUEROL, X. Neural network model for the prediction of PM10 daily concentrations in two sites in the Western Mediterranean. *Sci Total Environ*, v. 463–464, 875–883, 2013.

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. *J Environ Monit*, v. 13, 2134–2142, 2011.

GIODA, A., SALES, J. A., CAVALCANTI, P. M. S., MAIA, M. F., MAIA, L. F. P. G., NETO, F. R. A. Evaluation of air quality in Volta Redonda, the main metallurgical industrial city in Brazil. *J Braz Chem Soc*, v. 15, 856–864, 2004.

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. *Atmos Environ*, v. 43, 2366–2374, 2009.

GODOY, M.L.D.P., GODOY, J.M., ARTAXO, P., Aerosol source apportionment around a large coal fired power plant – Thermoelectric Complex Jorge Lacerda, Santa Catarina, Brazil. *Atmos Environ*, v. 39, 5307–5324, 2005.

GONZÁLEZ-CASTANEDO, Y., SANCHEZ-RODAS D., CAMPA, A. M. S., PANDOLFI, M., ALASTUEY, A., CACHORRO, V. E., QUEROL, X., ROSA J. D. Arsenic species in atmospheric particulate matter as tracer of the air quality of Doñana Natural Park (SW Spain). *Chemosphere*, 119, 1296–1303, 2015.

GOYAL, S. Effect of winds on SO₂ and suspended particulate matter concentrations in Delhi. *Atmos Environ*, v.36, 2925–2930, 2002.

GRANTZ, D.A., GARNER, J.H.B., JOHNSON, D.W. Ecological effects of particulate matter. *Environ Int*, 29, 213–239, 2003.

GREEN, J. M. Peer reviewed: a practical guide to analytical method validation. *Anal Chem*, v. 68, 305a, 1996.

GRIGORATOS, T., SAMARA, C., VOUTSA, D., MANOLI, E., KOURAS, A. Chemical composition and mass closure of ambient coarse particles at traffic and urban-background sites in Thessaloniki, Greece. *Environ Sci Pollut R*, v. 21, 7708–7722, 2014.

GRIVAS, G., CHALOULAKOU, A. Artificial neural network models for prediction of PM₁₀ hourly concentrations, in the greater area of Athens, Greece. *Atmos Environ*, v. 40, 1216–1229, 2005.

GRUBB, H., MASON, A. Long lead-time forecasting of UK air passengers by Holt–Winters methods with damped trend. *International Journal of Forecasting* v.17, 71–82, 2001.

GRUBBS, F. E. Procedures for detecting outlying observations in samples. Taylor and Francis Group, v. 11, 1-21, 1969.

GRUBISIC, V. V. F., OGLIARI, A. Uso de matrizes de correlação na modelagem das redes bayesianas para análise de riscos no projeto do produto. Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

GUILHEN, S. N., PIRES, M. A. F., KEIKO, E. S., DANTAS, X. F. V. Validação de metodologia analítica para determinação de mercúrio total em amostras de urina por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (cv-aas). Estudo de caso. *Quim Nova*, v. 33, 1285-1290, 2010.

GUO, Z.G, FENG, J.L., FANG, M., CHEN, H.Y., LAU, K.H. The elemental and organic characteristics of PM_{2,5} in Asian dust episodes in Qingdão, China, 2002. *Atmospheric Environment* 38, 909-919, 2004.

HARRISON, R. M., SMITH, D. J. T., LUHANA, L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. *Environ Sci Technol*, v. 30, 825–832, 1996.

HARRISON, R. M., SMITH, D. J., PIO, C. A., CASTRO, L. M. Comparative receptor modelling study of airborne particulate pollutants in Birmingham (United Kingdom), Coimbra (Portugal) and Lahore (Pakistan). *Atmos Environ*, v. 31, 3309-3321, 1997.

HAYKIN, S. Neural networks: a comprehensive foundation, Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey, USA, 1999.

HEINTZENBERG, J. Fine particles in the global troposphere - A review. *Tellus B*, v. 41B, 149–160, 1989.

HENNIGAN, C. J., MIRACOLO, M. A., ENGELHART, G. J., MAY, A. A., PRESTO, A. A., LEE, T., SULLIVAN, A. P., MCMEEKING, G. R., COE, H., WOLD, C. E., HAO, W-M., GILMAN, J. B., KUSTER, W. C., DE GOUW, J., SCHICHEL, B. A., COLLETT JR., J. L., KREIDENWEIS, S. M., ROBINSON, A. L. Chemical and physical transformations of organic

aerosol from the photo-oxidation of open biomass burning emissions in an environmental chamber. *Atmos. Chem Phys*, 11, 7669–7686, 2011.

HOLLANDER, M., WOLFE, D. A. Nonparametric statistical methods, 2nd ed., New York: John Wiley and Sons, 1999.

HOPKE, P. K. Receptor modeling for air quality management. Ed. Elsevier, 329 p., 1991.

HORNIK, K. Some new results on neural network approximation. *Neural Networks*, v. 6, 1069-1072, 1993.

HUBER, L. Validation of analytical methods: review and strategy. *LC/GC International*. v. 11, 96-105, 2001.

HUEGLIN, C., GEHRIG, R., BALTENSBERGER, U., GYSEL, M., MONN, C., VONMONT, H. Chemical characterisation of PM_{2,5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmos Environ*, v. 39, 637-651, 2005.

HUSSON, F., JOSSE, J., 2013. Missmda: handling missing values with/in multivariate data analysis principal component methods. Disponível em < <http://cran.r-project.org/package=missMDA>>. Acessado em 15 de janeiro de 2015.

HUSSON, F., JOSSE, J., LE, S. AND MAZET, J. FactoMineR: Multivariate Exploratory Data Analysis and Data Mining with R, R package version 1.25, <http://CRAN.R-project.org/package=FactoMineR>, 2013.

HUSSON, F., JOSSE, J., LE, S., MAZET, J. 2013. FactoMineR: Multivariate Exploratory Data Analysis and Data Mining with R. Disponível em < <http://cran.r-project.org/package=FactoMineR>>. Acessado em 15 de janeiro de 2015.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Estimativas de população, 2011. Disponível em <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pibmunicipios/2011/default_xls.shtm>. Acessado em 20 de maio de 2014.

ICH – INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION. Guidance for industry – q2b validation of analytical procedures: methodology. Londres, 1996.

INEA – INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE. Plano de controle de poluição veicular – 2011. Rio de Janeiro, 2011.

INEA – INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE. Relatório anual de qualidade do ar do estado do Rio de Janeiro - 2008. Rio de Janeiro, 2009.

INEA – INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE. Relatório anual de qualidade do ar do estado do Rio de Janeiro 2010-2011. Rio de Janeiro, 22-33, 2013.

INEA – INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE. Relatório da qualidade do ar do estado do Rio de Janeiro - Ano base 2013. Rio de Janeiro, 2015.

INMETRO – INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. Orientações sobre

validação de métodos de ensaios químicos. DOQ-CGCRE-008 revisão 04, 2011.

ISO – INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. ISO/IEC 17025, 1999.

ITO, K., MATHES, R., ROSS, Z., NADAS, A., THURSTON, G., MATTE, T. Fine particulate matter constituents associated with cardiovascular hospitalizations and mortality in New York City. *Environ Health Perspect*, 19, 467–473, 2011.

JACOMINO, V. M. F., QUEIROZ, P. G. M., MENEZES, M. B. C. Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete Lagoas, Minas Gerais, 2007.

JENKE, D. R. Chromatographic method validation: A review of current practices and procedures. Part II. Guidelines for primary validation parameters. *Instrument Sci Technol*, v. 26, 1-19, 1998.

JHUN, I., OYOLA, P., MORENO, F., CASTILLO, M., KOUTRAKIS, P. PM_{2.5} mass and species trends in Santiago, Chile, 1998 to 2010: The impact of fuel-related interventions and fuel sales. *J Air Waste Manage*, v. 63, 161–169, 2013.

JOSSE, J., PAGÈS, J., HUSSON, F. Multiple imputation in principal component analysis. *Adv Data Anal Class*, v. 5, 231–246, 2011.

JOURDAN, P. Caracterização do regime de ventos próximo à superfície na região metropolitana do Rio de Janeiro. Monografia em meteorologia. Departamento de Meteorologia. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) - 2007.

KAMPA, M., CASTANHAS, E. Human health effects of air pollution. *Environ Pollut*, v. 151, 362-367, 2008.

KARACA, F. Long range potential source contributions of episodic aerosolevents to PM₁₀ profile of a megacity. *Atmos Environ*, v. 43, 5713-5722, 2009.

KAWANO, M. Desenvolvimento, validação e aplicação de um modelo matemático para dispersão de poluentes atmosféricos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, 109p., 2003.

KHANNA, I., KHARE, M., GARGAVA, P. Health risks associated with heavy metals in fine particulate matter: a case study in Delhi City, India. *GEPE*, v.3, 72-77, 2015.

KLEMM, R.J., MASON, R.M., HEILIG, C.M., NEAS, L.M., DOCKERY, D.W. Is daily mortality associated specifically with fine particles? Data reconstruction and replication of analyses. *Journal of Air and Waste Management Association* 50, 1215–1222, 2000.

KOEHLERA, A. B., SNYDERB, R. D., ORD, J. K. Forecasting models and prediction intervals for the multiplicative Holt–Winters method. *International Journal of Forecasting*, v. 17, 269–286, 2001.

KONOVALOV, I. B., BEEKMANN, M., MELEUX, F., DUTOT, A., FORET, G. Combining deterministic and statistical approaches for PM10 forecasting in Europe. *Atmos Environ*, v. 43, 6425-6434, 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. *Atmos Environ*, v. 43, 3345–3351, 2009.

LARSEN, R. K., BAKER, J. E. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods. *Environ Sci Technol*, v. 37, 1873–1881, 2003.

LEE, S. C., CHENG, Y., HO, K. F., CAO, J. J., LOUIE, P. K.-K., CHOW, J. C. PM1.0 and PM2.5 characteristics in the roadside environment of Hong Kong. *Aerosol Sci Technol*, 40, 157-165, 2006.

LEITE, F. Validação em análise química. 4ª ed. Editora Átomo: Campinas, 2002.

LIM, C., CHANG, C., MCALEER, M. Forecasting h(m)otel guest nights in New Zealand. *International Journal of Hospitality Management*, V. 28, 228-235, 2009.

LOPES, O. R., VARANDAS, L., ARBILLA, G. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon levels in the vicinity of a petrochemical complex located in a densely populated area of the Rio de Janeiro, Brazil. *Atmos Pollut Res*, v. 5, 87-95, 2014.

LOYOLA, J., ARBILLA, G., QUITERIO, S. L., ESCALEIRA, V., MINHO, A. S. Trace metals in the urban aerosols of Rio de Janeiro city. *J Brazil Chem Soc*, v. 23, 628–638, 2012.

LOYOLA, J., ALMEIDA, P.B JR, QUITERIO, S. L, SOUSA, C. R, ARBILLA, G., ESCALEIRA, V., CARVALHO, M.I., SANTOS, A. G. S. A. Concentration and emission sources of airborne metals in particulate matter in the industrial district of Médio Paraíba, State of Rio de Janeiro, Brazil. *Arch Environ Con Tox*, v. 51, 485-493, 2006.

LUNA, A. S., PAREDES, M. L. L., OLIVEIRA G. C. G., CORREA, S. M. Prediction of ozone concentration in tropospheric levels using artificial neural networks and support vector machine at Rio de Janeiro, Brazil. *Atmos Environ*, v. 98, 98-104, 2014.

LYU, X-P.; WANG, Z-W.; CHENG, H-R.; ZHANG, F.; ZHANG, G.; WANG, X-M.; LING, Z-H.; WANG, N. Chemical characteristics of submicron

particulates (PM1.0) in Wuhan, Central China. *Atmos Res*, 161–162, 1169-178, 2015.

MACHADO, V. B. Identificação das fontes de material particulado fino (MP2.5) de Porto Alegre. Dissertação de Mestrado- Universidade de São Paulo - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, 2012.

MAGALHÃES, L. C. Estudo do material atmosférico e metais associados às partículas totais em suspensão na cidade de Ouro Preto, MG. Tese de mestrado da Universidade Federal de Ouro Preto, 2005.

MAIA, M., QUITERIO, S. L., OLIVEIRA, R. L., LOYOLA, J., ARBILLA, G. Caracterização de metais traço presentes no material particulado atmosférico inferior a 2,5 micrômetros (MP2,5) no entorno de uma área industrial. *Perspect Ciênc Tecnol*, v. 6, 1-13, 2014.

MANN, H. B., WHITNEY, D. R. On a Test of Whether one of Two Random Variables is Stochastically Larger than the Other, v.18, 50-60, 1947.

MARCAZZAN, G. M., VACCARO, S., VALLI, G., VECCHI, R. Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmos Environ*, v. 35, 4639 - 4650, 2001.

MARIANI, R. L., MELLO, W. Z. PM2.5–10, PM2.5 and associated water-soluble inorganic species at a coastal urban site in the metropolitan region of Rio de Janeiro. *Atmos Environ*, v.41, 2887-2892, 2007.

MARKOVIĆ, D.M., MARKOVIĆ, D.A., JOVANOVIĆ, A., LAZÍĆ, L., MIJÍĆ, Z. Determination of O3, NO2, SO2, CO and PM10 measured in Belgrade urban area. *Environ Monit Assess*, v. 145, 349-359, 2008.

MARTINS, E. M., FORTES, J. D. N., PEREIRA, M.F. M., RIBEIRO, G.P., Use of geographic information system as a tool for the management of air quality monitoring in the metropolitan area of Rio de Janeiro State. *Eng Sanit Ambient, Edição Especial*, 43-49, 2014.

MASOL, M., SQUIZZATO, S., RAMPAZZO, G., PAVONI, B. Source apportionment of PM2.5 at multiple sites in Venice (Italy): spatial variability and the role of weather. *Atmos Environ*, v. 98, 78-88, 2014.

MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; BUYDENS, L. M. C.; JONG, S.; LEWI, P. J.; SMEYERS-BERBEKE, J. Handbook of chemometrics and qualimetrics: Part A. v. 20A, Elsevier Science, Amsterdam, 1998.

MASSOUD, R., SHIHADDEH, AL.L, ROUMIÉ, M., YOUNESS, M., GERARD, J., SALIBA, N., ZAAROUR, R., ABOUD, M., FARAH, W., SALIBA, N.A. Intraurban variability of PM10 and PM2.5 in an Eastern Mediterranean city. *Atmos Res*, v. 101, 893–901, 2011.

MASTERS, T. Practical neural network recipes in CCC. Academic Press, San Diego, 1993.

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. *Spectrochim Acta B*, 86, 131–136, 2013.

MATTEI, E. F., RIVERA, E., GIODA, A. , RIVERA, D. S., VELAZQUEZ, F. R. R., VELEZ, B. D. J. Use of human bronchial epithelial cells (BEAS-2B) to study immunological markers resulting from exposure to PM_{2.5} organic extract from Puerto Rico. *R Toxicol Appl Pharm*, v. 243, 381–389, 2010.

MCKENDRY, I. G. Evaluation of artificial neural networks for fine particulate pollution (PM₁₀ and PM_{2.5}) forecasting; *J Air & Waste Manage Assoc*, v. 52, 1096-1101, 2002.

MIYAZAKI, Y., KONDO, Y., TAKEGAWA, N., KOMAZAKI, Y., FUKUDA, M., KAWAMURA, K., WEBER, R. J. Time-resolved measurements of water-soluble organic carbon in Tokyo. *J Geophys Res*, v. 111, D23206, 2006.

MKOMA, S. L.; ROCHA, G. O.; DOMINGOS, J. S. S.; SANTOS, J. V.; CARDOSO, M. P.; SILVA, R. L. D. ; ANDRADE, J. B.. Atmospheric particle dry deposition of major ions to the South Atlantic coastal area observed at Baía de Todos o Santos, Brazil, *An. Acad. Bras. Ciênc.* (Impresso), v. 86, p. 37-55, 2014.

MOHAMMED, A.K., RAINER, L. Source apportionment and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Alexandria, Egypt. *Chemosphere* 91, 895–903, 2013.

MOHANRAJ, R., AZEEZ, P.A., PRISCILLA, T. Heavy metals in airborne particulate matter in coimbatore. *B Environ Contam Tox*, v.47, 162-167, 2004.

MORAWSKA, L., RISTOVSKI, Z., JAYARATNE, E., KEOGH, D., LING, X. Ambient nano and ultrafine particles from motor vehicle emissions: characteristics, ambient processing and implications on human exposure. *Atmos Environ*, 42, 8113-8138, 2008.

MORETTIN, P. A., TOLOI, C. M. *Análise de séries temporais*; ABE – Projeto Fisher. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.

MORI, I.M., NISHIKAWA, M., QUAN, H., MORITA, M. Estimation of the concentration and chemical composition of Kosa aerosols at their origin. *Atmospheric Environment* 36, 4569–4575, 2002.

MUCHE, T. Optimal operation and forecasting policy for pump storage plants in day-ahead markets. *Applied Energy*, v. 113, 1089-1099, 2014.

NASCIMENTO, F. S., LONSO, R., COLIN, J. L., MELLO, W. Z., SILVA, H. E. Atmospheric total suspended particulate trace element identification by

XRF at Ilha Grande, state of Rio De Janeiro, Brazil. *Water Air Soil Poll*, v. 214, 525-538, 2011.

NIST - NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Certificate of Analysis of Standard Reference Material 1648^a (Urban Particulate Matter). Gaithersburg, MD, USA, 2008.

NRIAGU, J.O., PACYNA, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, v. 333, 134–139, 1998.

OMM – ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE METEOROLOGIA (WMO). Guide to meteorological instruments and methods of observation - WMO-nº 8, 2008.

ORDIERES, J. B., VERGARA, E. P., CAPUZ, R. S., SALAZAR, R. E. Neural network prediction model for fine particulate matter (PM_{2.5}) on the US–Mexico border in El Paso (Texas) and Ciudad Juarez (Chihuahua). *Environ Modell Softw*, v. 20, 547–559, 2005.

OSPINA, R. M., ZAMPROGNO, B. Comparação de algumas técnicas de previsão em análise de séries temporais. *Rev Colomb Estat*, v. 26, 129–157, 2003.

OSTRO, B., FENG, W. Y., BROADWIN, R., GREEN, S., LIPSETT, M. The effects of components of fine particulate air pollution on mortality in California: results from CALFINE. *Environ Health Perspect*. 115, 13–19, 2007.

PACYNA, J. M. Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atmos Environ.*, 41–50, 1984.

PARRISH, D. D., SINGH, H. B., MOLINA, L.; MADRONICH, S. Air quality progress in North American megacities: a review. *Atmos Environ*, v. 45, 7015-7025, 2011.

PATERAKI, S. T., ASIMAKOPOULOS, D. N., FLOCAS, H. A., MAGGOS, T. H., VASILAKOS, C. H. The role of meteorology on different sized aerosol fractions (PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{2.5–10}). *Sci Total Environ*, v. 419, 124-135, 2012.

PAULINO, S., OLIVEIRA, R. L., LOYOLA, J., MINHO, A. S., ARBILLA, G., QUITERIO, S. L., ESCALEIRA, V. Trace metals in PM₁₀ and PM_{2.5} samples collected in a highly industrialized chemical/petrochemical area and its urbanized surroundings. *B Environ Contam Tox*, v. 92, 590-595, 2014.

PAULINO, S.A., QUITERIO, S.L., ESCALEIRA, V., ARBILLA, G. Evolution of particulate matter and associated metals levels in the urban area of Rio de Janeiro, Brazil. *B Environ Contam Tox*, v. 84, 315-318, 2010.

PEREZ, P. Combined model for PM₁₀ forecasting in a large city. *Atmos. Environ*, v. 60, 271-276, 2012.

PEREZ, P., REYES, J. An integrated neural network model for PM₁₀ forecasting. *Atmos Environ*, v. 40, 2845–2851, 2006.

PEREZ, P., REYES, J. Prediction of maximum of 24-h average of PM10 concentrations 30 h in advance in Santiago, Chile. *Atmos Environ*, v. 36, 4555–4561, 2002.

PEREZ, P., SALINI, G. PM2.5 forecasting in a large city: Comparison of three methods. *Atmos Environ*, v.42, 8219–822, 2008.

PEREZ, P., TRIER, A., REYES, J. Prediction of PM2.5 concentrations several hours in advance using neural networks in Santiago, Chile. *Atmos Environ*, v. 34, 1189–1196, 2000.

PHALEN, R. F. Uncertainties relating to the health effects of particulate air pollution: The US EPA's particle standard. *Toxicol Lett*, v. 96, 263-267, 1998.

PIRES, D. O., Inventário de emissões atmosféricas de fontes estacionárias e sua contribuição para poluição do ar na região metropolitana do Rio de Janeiro, Tese (Mestrado) - COPPE/UFRJ, 188p., 2005.

POPE III, C. A., BURNETT, R. T., THUN, M. J., CALL, E. E. E., KREWSKI, D., ITO, K. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA*, v. 287, 1132-1141, 2002.

PUTAUD, J-P., RAES, F., VAN, D. R., BRÜGGEMANN, E., FACCHINI, M-C., DE CESARI, S., FUZZI, S., GEHRIG, R., HÜGLIN, C., LAJ, P., LORBEER, G., MAENHAUT, W., MIHALOPOULOS, N., MÜLLER, K., QUEROL, X., RODRIGUEZ, S., SCHNEIDER, J., SPINDLER, G., TEN, B. H., TØRSETH, K., WIEDENSOHLER, A. A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmos Environ*. 38, 2579–2595, 2004.

QUITERIO S. L., SOUSA C. R., ARBILLA G., ESCALEIRA V. Evaluation of levels, sources and distribution of airborne trace metals in seven districts of the Baixada Fluminense, Rio de Janeiro, Brazil. *Atmos Environ*, v. 39, 3503–3512, 2005.

QUITERIO, S. L., SOUSA DA SILVA, C. R., ARBILLA, G., ESCALEIRA, V. Metals in airborne particulate matter in the industrial district of Santa Cruz, Rio de Janeiro, in an annual period. *Atmos Environ*, v. 38, 321–331, 2004a.

QUITERIO, S., SOUSA, C. R. S., ARBILLA, G., ESCALEIRA, V. Metals in airborne particulate matter in the industrial district of Santa Cruz, Rio de Janeiro, in annual period. *Atmos Environ*, v. 38, 321-331, 2004b.

R DEVELOPMENT CORE TEAM (2014). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org/>.

RAINHO, C. R.; CORRÊA, S. M.; MAZZEI, J. L.; AIUB, C. A. F.; FELZENSZWALB, I. . Genotoxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

and Nitro-Derived in Respirable Airborne Particulate Matter Collected from Urban Areas of Rio de Janeiro (Brazil). *BioMed Research International*, v. 2013, p. 1-9, 2013.

REBOITA, M. S., KRUSCHE, N., AMBRIZZI, T., ROCHA, R. P. entendendo o tempo e o clima na América do Sul. 2012. Disponível em <<http://www.ige.unicamp.br/terraedidatica/v8-1/pdf81/s3.pdf>>. Acessado em 14 de novembro de 2014.

REGAZZI, A. J. Análise multivariada. Universidade Federal de Viçosa, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. Departamento de Informática . Apostila de disciplina. Viçosa, 166p., 2001.

RENGARAJAN, R., SUDHEER, A. K., SARIN, M. M. Aerosol acidity and secondary organic aerosol formation during wintertime over urban environment in western India, *Atmos Environ*, 45, 1940–1945, 2011.

RENGARAJAN, R., SUDHEER, A.K., SARIN, M.M. Wintertime PM_{2.5} and PM₁₀ carbonaceous and inorganic constituents from urban site in western India. *Atmos Res*. 102, 420–431, 2011.

RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H., JARDIM, I. C. S. F., MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Quim Nova*, v. 27, 771-780, 2004.

RIBEIRO, F. A. L., FERREIRA, M. M. C., MORANO, S. C., SILVA, L. R. R., SCHNIEDER, R. P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. *Quim Nova*, v. 31, 164, 2008.

ROBINSON, A. L., DONAHUE, N. M., SHRIVASTAVA, M. K., WEITKAMP, E. A., SAGE, A. M., GRIESHOP, A. P., LANE, T. E., PIERCE, J. R., PANDIS, S. N. Rethinking organic aerosols: semivolatile emissions and photochemical aging. *Science*, 315, 1259–1262, 2007.

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

SALINI, G.; PÉREZ, P. A study of the dynamic behaviour of fine particulate matter in Santiago, Chile. *Aerosol Air Qual Res*, v.15, 154–165, 2015.

SAMARA, C., VOUTSA, D., KOURAS, A., ELEFThERIADIS, K., MAGGOS, T., SARAGA, D., PETRAKAKIS, M. Organic and elemental carbon associated to PM₁₀ and PM_{2.5} at urban sites of northern Greece. *Environ Sci Pollut R*, v. 21, 1769–1785, 2014.

SAN MARTINI, F., HASENKOPF, C., ROBERTS, D. Statistical analysis of PM_{2.5} observations from diplomatic facilities in China. *Atmos Environ*, v. 110, 174-185, 2015.

SANCHEZ-CCOYLLO, O. R. Identificação da contribuição das fontes locais e remotas de poluentes na Região Metropolitana de São Paulo. Tese de Doutorado. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – Universidade de São Paulo, 2002.

SAXENA, P., HILDEMAN, L. M. Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *J Atmos Chem*, v. 24, 57–109, 1996.

SCHWARTZ, J., NEAS, L.M. Fine particles are more strongly associated than coarse particles with acute respiratory health effects in school children. *Epidemiology* 11, 6–10, 2000.

SEA – SECRETARIA DO ESTADO DO AMBIENTE. Inventário de emissões atmosféricas por veículos automotores do estado do Rio de Janeiro, 2011.

SEINFELD, J. H. e PANDIS, S. N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. EUA, New Jersey: 2^o ed. Willey-Interscience, 2006.

SEINFELD, J. H. Urban air pollution: state of the science. *Science*, v. 243, 745-752, 1989.

SELLA, S. M., NEVES, A. F., MOREIRA, J. C., SILVA-FILHO, E. V. Biogenic vanadium in total suspended particulate matter from Cabo Frio upwelling region, Southeast, Brazil. *Atmos Environ*, v. 40, 6181-6191, 2006.

SHABIR, G. A. Validation of high-performance liquid chromatography methods for pharmaceutical analysis. Understanding the differences and similarities between validation requirements of the US Food and Drug Administration, the US Pharmacopeia and the International Conference on Harmonization. *J Chromatogr A*, v. 987. 57-66, 2003.

SHAKA, H., SALIBA, N. A. Concentration measurements and chemical composition of PM_{10-2.5} and PM_{2.5} at a coastal site in Beirut, Lebanon. *Atmos Environ*, v. 38, 523–531, 2004.

SHAPIRO, S. S., WILK, M. B. An analysis of variance test for normality (complete sample). *Biometrika*, editor Great Britain, v. 52, 591-611, 1965.

SHI, G., ZENG, F., LI, X., FENG, Y., WANG, Y., LIU, G., ZHU, T. Estimated contributions and uncertainties of PCA/MLR–CMB results: Source apportionment for synthetic and ambient datasets. *Atmos Environ*, v. 45, 2811–2819, 2011.

SHREVE, R. N. Indústria de Processos Químicos. 4^a Edição. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980.

SIEGEL, S., CASTELLAN, N.J., Nonparametric Statistics for the Behavioural Sciences, 2nd ed., New York: McGraw-Hill. 1988.

SILVA, L. O.B; LEAO, D. J.; DOS SANTOS, D. C.; MATOS, G. D.; DE ANDRADE, J. B.; FERREIRA, S. L.C., Determination of copper in airborne particulate matter using slurry sampling and chemical vapor generation atomic absorption spectrometry, *Talanta* (Oxford), v. 127, p. 140-145, 2014.

SIMCIK, M. F., EISENREICH, S. J., LIOY, P. J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmos Environ*, v. 33, 5071–5079, 1999.

SLEZAKOVA, K., PEREIRA, M. C., REIS, M. A., ALVIM-FERRAZ, M. C. Influence of traffic emissions on the composition of atmospheric particles of different sizes e part 1: concentrations and elemental characterization. *J Atmos Chem*, 58, 55-68, 2007.

SMITH, I. M. Trace Elements From Coal Combustion Emissions. London. 1987.

SOLCI, M. C. e FREITAS, A. M. Caracterização do MP10 e do MP2,5 e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina. *Quím Nova*, v.32, 1750-1754, 2009.

SOLURI, D. S.. GODOY, M. L. D. P.. GODOY, J. M., ROLDÃO, L. A. Multi-site PM2.5and PM2.5-10 aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brazil. *J Braz Chem Soc*, v. 18, 838-845, 2007.

SOUZA, L. S., CORREA, E. B., MAIA, L. F. P. G., PIMENTEL, L. C. G. Relação entre o nível da concentração de poluentes na cidade de São João de Meriti-RJ e as condições meteorológicas da região. Departamento de Meteorologia – Universidade Federal do Rio de Janeiro. XII Congresso Brasileiro de Meteorologia, Foz de Iguaçu-PR, 2002.

SOUZA, M. B., SALDIVA, P. H. N., POPE, C. A., CAPELOZZI, V. L. Respiratory changes due to long term exposure to urban levels of air pollution – A histopathologic study in humans. *Chest*, v. 113, 1312-1318, 1998.

SOUZA, P. A., MELLO, W. Z., MARIANI, R. L. MELO, G. B. Caracterização do material particulado fino e grosso e composição da fração inorgânica solúvel em água em São José dos Campos - SP. *Quim Nova*, v. 33, 1247-1253, 2010.

SQUIZZATO, S., MASIOL, M., BRUNELLI, A., PISTOLLATO, S., TARABOTTI, E., RAMPAZZO, G., PAVONI, B. Factors determining the formation of secondary inorganic aerosol: a case study in the Po Valley (Italy). *Atmos Chem Phys*, v. 13, 1927–1939, 2013.

STANIMIROVA, I. Practical approaches to principal component analysis for simultaneously dealing with missing and censored elements in chemical data. *Anal Chim Acta*, v. 796, 27–37, 2013.

STANIMIROVA, I., DASZYKOWSKI, M., WALCZAK, B. Dealing with missing values and outliers in principal component analysis. *Talanta*, v. 72, 172–178, 2007.

STERN, R., BUILTJES, P., SCHAAP, M., TIMMERMANS, R., VAUTARD, R., HODZIC, A., MEMMESHHEIMER, M., FELDMANN, H., RENNER, E., WOLKE, R., KERSCHBAUMER, A. A model intercomparison study focusing on episodes with elevated PM10 concentrations. *Atmos Environ*, v. 42, 4567-4588, 2008.

SWIETLICKI, E., HANSSON, H.-C., HÄMERI, SVENNINGSSON, K., MASSLING, A., MCFIGGANS, G., MCMURRY, P. H., PETÄJÄ, T., TUNVED, P., GYSEL, M., TOPPING, D., WEINGARTNER, E., BALTENSPERGER, U., RISSLER, J., WIEDENSOHLER, A. AND KULMALA, M. Hygroscopic properties of submicrometer atmospheric aerosol particles measured with H-TDMA instruments in various environments—a review. *Tellus B*, v. 60, 432–469, 2008.

TAO, J., ZHANG, L., ENGLING, G., ZHANG, R., YANG, Y., CAO, J., ZHU, C., WANG, Q., LUO, L. Chemical composition of PM2.5 in an urban environment in Chengdu, China: Importance of springtime dust storms and biomass burning. *Atmos Res*, 122, 270-283, 2013.

THOMAS, S., JACKO, R. B. Model for forecasting expressway fine particulate matter and carbon monoxide concentration: application of regression and neural network models. *J Air Waste Manage*, v. 57, 480–488, 2007.

THOMPSON. M., ELLISON. S. L. R., WOOD. R. Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem*, v. 74, 835-855, 2002.

THURSTON, G. D., SPENGLER, J. D., A multivariate assessment of meteorological influences on inhalable particle source impacts. *J Clim Appl Meteorol*, v. 24, 1245-1256, 1985.

TIAN, YI-Z., SHI, G. L. HAN, B., WU, J. H., ZHOU, X. Y., ZHOU, L. D., ZHANG, P., FENG, Y. C. Using an improved Source Directional Apportionment method to quantify the PM2.5 source contributions from various directions in a megacity in China. *Chemosphere*, 750–756, 2015.

TOLEDO, V. E., DE ALMEIDA JÚNIOR, P. B., QUITERIO, S. L., ARBILLA, G., MOREIRA, A., ESCALEIRA, V., MOREIRA, J. C. Evaluation of levels, sources and distribution of toxic elements in PM10 in a suburban industrial region, Rio de Janeiro, Brazil. *Environ Monit Assess*, v. 139, 49–59, 2008.

TRAVERSI, D., DEGAN, R., MARCO, R. , GILLI G. , PIGNATA C. , VILLANI S., BONO R. Mutagenic properties of PM2.5 urban pollution in the Northern Italy: The nitro-compounds contribution. *Environ Int*, v. 35, 905–910, 2009.

TRINDADE, H. A., PFEIFFER, W. C., LONDRES, H., COSTA-RIBEIRO, C. L. Atmospheric concentration of metals and total suspended particulates in Rio de Janeiro, *Environ. Sci Technol*, v.15, 84–89, 1981.

TURPIN, B. J., SAXENA, P., ANDREWS, E. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmos Environ.*, v. 34, 2983–3013, 2000.

UL-SAUFIE, A. Z., YAHAYA, A. S., RAMLI, N. A. , ROSAIDA, N., HAMID, H. A. Future daily PM10 concentrations prediction by combining regression models and feedforward back propagation models with principle component analysis (PCA). *Atmos. Environ*, v. 77, 621-630, 2013.

UNITED STATES PHARMACOPEIA CONVENTION; US Pharmacopeia 24. Validation of Compendial Methods <1225>. Rockville. 1999.

URBAN, R. C., LIMA-SOUZA, M., CAETANO-SILVA, L., QUEIROZ, M. E. C., NOGUEIRA, R. F. P., ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A., HELD, G., CAMPOS, M. L. A. M. Use of levoglucosan, potassium, and water-soluble organic carbon to characterize the origins of biomass-burning aerosols. *Atmos Environ*, 61, 562-569, 2012.

US.EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method IO-3.1: selection, preparation and extraction of filter material, 1999.

US.EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Air quality criteria for particulate matter, 2006.

US.EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air: integrated sampling of suspended particulate matter in ambient air, overview, 1999.

US.EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method IO-3.4: Determination of metals in ambient particulate matter using ICPOES. 1999.

US-FDA - UNITED STATES FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. Center for Drug Evaluation and Research (CDER); General Principles of Validation. Rockville, 1987.

VALAVANIDIS, A.; FIOTAKIS, K.; VLAHOIANNI, T.; BAKEAS, E. B.; TRIANTAFILLAKI, S. Characterization of atmospheric particulates, particle-bound transition metals and polycyclic aromatic hydrocarbons of urban air in the centre of Athens (Greece). *Chemosphere*, v. 65, 760-768, 2006.

VAREJÃO – SILVA, M.A. Meteorologia e Climatologia- Versão Digital 2. Refice - Brasil, 2006. Págs. 32,46 e 50. Disponível em <http://www.icat.ufal.br/laboratorio/clima/data/uploads/pdf/meteorologia_e

_climatologia_vd2_mar_2006.pdf>. Acessado em 14 de novembro de 2014.

VEIGA, C. P., VEIGA, C. R. P., CATAPAN, A., TORTATO, U., SILVA, W. V. Demand forecasting in food retail: a comparison between the Holt- Winters and ARIMA models. *Wseas Transactions On Business And Economics*, V. 11, 608-614, 2014.

VESSMAN. J., STEFAN. R. I., VAN STADEN. J. F., DANZER. K., LINDNER. W., BURNS. D. T., FAJGELJ. A., MÜLLER. H. Selectivity in analytical chemistry. *Pure Appl Chem*, v.73, 1381, 2001.

VIANA, M., PANDOLFI, M., MINGUILLÓN, M. C., QUEROL, X., ALASTUEY, A., MONFORT, E., CELADES, I. Inter-comparison of receptor models for PM source apportionment: Case study in an industrial area. *Atmos Environ*, v. 42, 3820–3832, 2008.

VICINI, L. Análise multivariada da teoria à prática. Universidade Federal de Santa Maria RS Brasil, 2005.

VOUKANTSIS, D., KARATZAS, K., KUKKONEN, J., RÄSÄNEN, T., KARPPINEN, A., KOLEHMAINEN, M. Intercomparison of air quality data using principal component analysis, and forecasting of PM10 and PM2.5 concentrations using artificial neural networks, in Thessaloniki and Helsinki. *Sci Total Environ*, v. 409, 1266–1276, 2011.

VOUTSA, D., SAMARA, C. Labile and bioaccessible fractions of heavy metals in the airborne particulate matter from urban and industrial areas. *Atmos Environ*, v. 36, 3583-3590, 2002.

VOUTSA, D., SAMARA, C., MANOLI, E., LAZAROU, D., TZOUMAKA, P. Ionic composition of PM2.5 at urban sites of northern Greece: Secondary inorganic aerosol formation. *Environ Sci Pollut R*, v. 21, 4995–5006, 2014.

WALDHEIM, P V. Uma caracterização dos ventos em Santa Cruz para aplicação em poluição atmosférica; *Anais do XIII Congresso Brasileiro de Meteorologia - Fortaleza, Ceará - 2004*.

WALLACE, J., KANAROGLOU, P. The effect of temperature inversions on ground-level nitrogen dioxide (NO2) and fine particulate matter (PM2.5) using temperature profiles from the Atmospheric Infrared Sounder (AIRS). *Sci Total Environ*, 407, 5085–5095, 2009.

WANG,G.; WANG, H.; YU,Y.; GAO, S.; FENG, J.; GAO, S.; WANG, L. Chemical characterization of watersoluble components of PM10 and PM2.5 atmospheric aerosols in five locations of Nanjing, China. *Atmospheric Environment*, v.37, p. 2893-2902, 2003.

WATSON, J. G., CHOW, J. C. PM_{2.5} Chemical Source Profiles for Vehicular Exhaust, Vegetation Burning, Geological Materials and Coal Burning in Northwestern Colorado during 1995. *Chemosphere*, 43, 1141-1151, 2001.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulphur dioxide, global update 2005. Summary of Risk Assessment. Geneva, 2006.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. Environmental health criteria, sulfur oxides and suspended particulate matter. Geneva, 8, 1979.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. expert committee on specifications for pharmaceutical preparations; thirty-second report. WHO Technical Report Series. N° 823. Geneva, 1992.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide. 98 p., 2003.

WIDROW, B., LEHR, M. A. “30 Years of adaptive neural networks: perceptron, madaline, and backpropagation”, *Proceedings of the IEEE*, v.78, 1415-1442, 1990.

WILSON, W. E., SUH, H. H. Fine particles and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiologic studies. *J Air Waste Manage*, v.47, 1238-1249, 1997.

WINGFORS, H., HAGGLUND, L., MAGNUSSON, R. Characterization of the size-distribution of aerosols and particle-bound content of oxygenated PAHs, PAHs, and n-alkanes in urban environments in Afghanistan. *Atmos Environ*, 45, 4360-4369, 2011.

WINTERS, P. R. Forecasting sales by exponentially weighted moving averages. *Manage Sci*, v. 6, 324-342, 1960.

WOROBIEC, A., SZALÓKI, I., OSÁN, J., MAENHAUT, W., STEFANIAK, E. A., GRIEKEN, R. V. Characterisation of Amazon basin aerosols at the individual particle level by x-ray microanalytical techniques. *Atmos Environ*, v. 41, 9217-9230, 2007.

YAMASOE, M. A. Estudo da composição elementar e iônica de aerossóis emitidos em queimadas na Amazônia, Dissertação de mestrado do Instituto de Física – Universidade de São Paulo, 1994.

YOUNDEN, W. J., STEINER E. H. Statistical manual of the AOAC. 48th ed. AOAC International: Arlington. 1975.

ZHANG, G., PATUWO, B. E., HU, M. Y. Forecasting with artificial neural networks: the state of the art. *Inter J Forecasting*, v.14, 35-62, 1998.

ZHANG, Z.G., FRIEDLANDER, S.K. A comparative study of chemical database for fine particle Chinese aerosols. *Environ Sci Technol*, v. 34, 4687–4694, 2000.

ZHAO, Y., WANG, S., DUAN, L., LEI, Y., CAO, P., HAO, J. Primary air pollutant emissions of coal-fired power plants in China: current status and future prediction. *Atmos Environ*, 42, 8442-8452, 2008.

11.

Anexos

Quadro 1: Localização municipal, distrital, zona administrativa, bacia aérea, fontes de emissão e coordenadas geográficas de cada um dos pontos de amostragem.

| Município | Bairro | Zona Administrativa | Bacia aérea | Fonte de emissão | Latitude | Longitude |
|---|--------------------------|---------------------|-------------|-------------------------------|--------------|--------------|
| Região Metropolitana do Rio de Janeiro | | | | | | |
| Belford Roxo | Centro | Baixada Fluminense | III | Industrial/veicular/solo | 22°45'28.74" | 43°24'4.75" |
| Duque de Caxias | Campos Elísios | Baixada Fluminense | III | Industrial/veicular | 22°40'29.51" | 43°17'7.86" |
| Niterói | Fonseca | Leste Fluminense | IV | Veicular | 22°52'26.55" | 43°4'31.51" |
| Rio de Janeiro | Centro | Center | III | Veicular | 22°54'26.67" | 43°11'43.13" |
| Rio de Janeiro | Copacabana | Soulth | - | Veicular / marinho | 22°58'3.58" | 43°11'15.08" |
| Rio de Janeiro | Jacarepaguá/Taquara | West | II | Veicular | 22°56'58.34" | 43°21'33.94" |
| Rio de Janeiro | Maracanã | North | III | Veicular | 22°54'43.36" | 43°14'5.02" |
| Rio de Janeiro | Ramos | Norte | III | Industrial/veicular | 22°50'21.59" | 43°15'13.65" |
| Rio de Janeiro | Recreio dos Bandeirantes | Oeste | - | Veicular/ marinho | 22°59'21.45" | 43°24'53.89" |
| Rio de Janeiro | Santa Cruz | Oeste | I | Industrial/veicular / marinho | 22°54'4.59" | 43°43'22.88" |
| Rio de Janeiro | Santa Cruz | Oeste | I | Industrial/veicular/ marinho | 22°54'44.78" | 43°41'14.65" |
| São João de Meriti | Jardim José Bonifácio | Baixada Fluminense | III | Industrial/veicular/solo | 22°47'51.08" | 43°21'59.89" |
| Seropédica | Embrapa | Baixada Fluminense | I | Veicular/solo | 22°48'39.03" | 43°37'54.59" |
| Região do Médio Paraíba | | | | | | |
| Volta Redonda | Volta Grande | - | - | Industrial/veicular | 22°31'30.19" | 44°6'13.60" |
| Resende | Pólo Industrial | - | - | Industrial/veicular | 22°29'2.02" | 44°28'46.46" |

Fonte: Adaptado INEA, 2015

Quadro 2: Calendário de amostragem de material particulado do INEA para o ano de 2011

| JANEIRO | FEVEREIRO | MARÇO | ABRIL |
|--------------|--------------|--------------|-------------|
| 02 - DOMINGO | 01 - TERÇA | 03 - QUINTA | 02 - SABADO |
| 08 - SABADO | 07 - SEGUNDA | 09 - QUARTA | 08 - SEXTA |
| 14 - SEXTA | 13 - DOMINGO | 15 - TERÇA | 14 - QUINTA |
| 20 - QUINTA | 19 - SABADO | 21 - SEGUNDA | 20 - QUARTA |
| 26 - QUARTA | 25 - SEXTA | 27 - DOMINGO | 26 - TERÇA |

| MAIO | JUNHO | JULHO | AGOSTO |
|--------------|--------------|--------------|-------------|
| 02 - SEGUNDA | 01 - QUARTA | 01 - SEXTA | 06 - SABADO |
| 08 - DOMINGO | 07 - TERÇA | 07 - QUINTA | 12 - SEXTA |
| 14 - SABADO | 13 - SEGUNDA | 13 - QUARTA | 18 - QUINTA |
| 20 - SEXTA | 19 - DOMINGO | 19 - TERÇA | 24 - QUARTA |
| 26 - QUINTA | 25 - SABADO | 25 - SEGUNDA | 30 - TERÇA |
| | | 31 - DOMINGO | |

| SETEMBRO | OUTUBRO | NOVEMBRO | DEZEMBRO |
|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 05 - SEGUNDA | 05 - QUARTA | 04 - SEXTA | 04 - DOMINGO |
| 11 - DOMINGO | 11 - TERÇA | 10 - QUINTA | 10 - SABADO |
| 17 - SABADO | 17 - SEGUNDA | 16 - QUARTA | 16 - SEXTA |
| 23 - SEXTA | 23 - DOMINGO | 22 - TERÇA | 22 - QUINTA |
| 29 - QUINTA | 29 - SABADO | 28 - SEGUNDA | 28 - QUARTA |

Quadro 3: Calendário de amostragem de material particulado do INEA para o ano de 2012

| JANEIRO | FEVEREIRO | MARÇO | ABRIL |
|--|--|---|--|
| 03 - TERÇA 09 - SEGUNDA 15 - DOMINGO 21 - SÁBADO 27 - SEXTA | 02 - QUINTA 08 - QUARTA 14 - TERÇA 20 - SEGUNDA 26 - DOMINGO | 03 - SÁBADO 09 - SEXTA 15 - QUINTA 21 - QUARTA 27 - TERÇA | 02 - SEGUNDA 08 - DOMINGO 14 - SÁBADO 20 - SEXTA 26 - QUINTA |
| MAIO | JUNHO | JULHO | AGOSTO |
| 02 - QUARTA 08 - TERÇA 14 - SEGUNDA 20 - DOMINGO 26 - SÁBADO | 01 - SEXTA 07 - QUINTA 13 - QUARTA 19 - TERÇA 25 - SEGUNDA | 01 - DOMINGO 07 - SÁBADO 13 - SEXTA 19 - QUINTA 25 - QUARTA 31 - TERÇA | 06 - SEGUNDA 12 - DOMINGO 18 - SÁBADO 24 - SEXTA 30 - QUINTA |
| SETEMBRO | OUTUBRO | NOVEMBRO | DEZEMBRO |
| 05 - QUARTA 11 - TERÇA 17 - SEGUNDA 23 - DOMINGO 29 - SÁBADO | 05 - SEXTA 11 - QUINTA 17 - QUARTA 23 - TERÇA 29 - SEGUNDA | 04 - DOMINGO 10 - SÁBADO 16 - SEXTA 22 - QUINTA 28 - QUARTA | 04 - TERÇA 10 - SEGUNDA 16 - DOMINGO 22 - SÁBADO 28 - SEXTA |

Quadro 4: Calendário de amostragem de material particulado do INEA para o ano de 2013

| JANEIRO | FEVEREIRO | MARÇO | ABRIL |
|----------------|------------------|--------------|--------------|
| 03 - QUINTA | 02 - SÁBADO | 04 - SEGUNDA | 03 - QUARTA |
| 09 - QUARTA | 08 - SEXTA | 10 - DOMINGO | 09 - TERÇA |
| 15 - TERÇA | 14 - QUINTA | 16 - SÁBADO | 15 - SEGUNDA |
| 21 - SEGUNDA | 20 - QUARTA | 22 - SEXTA | 21 - DOMINGO |
| 27 - DOMINGO | 26 - TERÇA | 28 - QUINTA | 27 - SÁBADO |

| MAIO | JUNHO | JULHO | AGOSTO |
|--------------|--------------|--------------|---------------|
| 03 - SEXTA | 02 - DOMINGO | 02 - TERÇA | 01 - QUINTA |
| 09 - QUINTA | 08 - SÁBADO | 08 - SEGUNDA | 07 - QUARTA |
| 15 - QUARTA | 14 - SEXTA | 14 - DOMINGO | 13 - TERÇA |
| 21 - TERÇA | 20 - QUINTA | 20 - SÁBADO | 19 - SEGUNDA |
| 27 - SEGUNDA | 26 - QUARTA | 26 - SEXTA | 25 - DOMINGO |
| | | | 31 - SÁBADO |

| SETEMBRO | OUTUBRO | NOVEMBRO | DEZEMBRO |
|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 06 - SEXTA | 06 - DOMINGO | 05 - TERÇA | 05 - QUINTA |
| 12 - QUINTA | 12 - SÁBADO | 11 - SEGUNDA | 11 - QUARTA |
| 18 - QUARTA | 18 - SEXTA | 17 - DOMINGO | 17 - TERÇA |
| 24 - TERÇA | 24 - QUINTA | 23 - SÁBADO | 23 - SEGUNDA |
| 30 - SEGUNDA | 30 - QUARTA | 29 - SEXTA | 29 - DOMINGO |