

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



ALLAN VINICIUS ALMEIDA DO AMARAL

**Avaliação da influência do tráfego veicular sobre a
poluição do ar em diferentes locais da região metropolitana
do Rio de Janeiro**

Dissertação de Mestrado

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

Orientador: Prof^a Dr^a Adriana Gioda

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2022



ALLAN VINICIUS ALMEIDA DO AMARAL

**Avaliação da influência do tráfego veicular sobre a
poluição do ar em diferentes locais da região metropolitana
do Rio de Janeiro**

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

Prof. Adriana Gioda

Orientadora

Departamento de Química- PUC- Rio

Prof. Sérgio Corrêa Machado

Faculdade de Tecnologia– UERJ

Prof. José Marcus Godoy

Departamento de Química- PUC-Rio

Prof. Carlos German Massone

Departamento de Química- PUC- Rio

Rio de Janeiro, 21 de Fevereiro de 2022

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial, do trabalho é proibida sem autorização do autor, do orientador e da universidade.

Allan Vinicius Almeida do Amaral

Graduou-se em Química Industrial na UFF (Universidade Federal Fluminense) em 2018. Fez iniciação científica no laboratório de oceanografia química- sistema carbonato em NAB (Núcleo de águas e biomassa)-UFF. Atua na área de química ambiental, na análise de material particulado, moda grossa em áreas de intenso tráfego de veículos.

Ficha catalográfica

Amaral, Allan Vinicius Almeida do

Avaliação da influência do tráfego veicular sobre a poluição do ar em diferentes locais da região metropolitana do Rio de Janeiro / Allan Vinicius Almeida do Amaral ; orientadora: Adriana Gioda. – 2022.

88 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2022.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Material particulado. 3. Tráfego. 4. Qualidade do ar. I. Gioda, Adriana. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD 540

Agradecimentos

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

É um grande prazer ter chegado até aqui, encerrando mais uma etapa de suma importância em minha vida, tanto profissionalmente quanto em experiência de vida.

Gostaria de agradecer à minha família por todo suporte, tanto financeiro, quanto social ao longo de toda caminhada, e principalmente que ao longo desses dois anos e meio sempre me apoiou e ajudou.

Gostaria também de agradecer aos professores Carlos Massone, José Marcus Godoy e Sérgio Corrêa por terem aceito de tão bom grado o convite de fazerem parte da banca avaliadora deste trabalho. É uma honra contar com a presença de vocês.

Em especial gostaria de agradecer à minha orientadora Adriana Gioda por todo conhecimento e confiança passados durante esse curso, desde quando ainda estive à procura de um projeto para desenvolver até o fim, me encorajando, auxiliando, sempre mostrando o melhor caminho a seguir e de forma que o projeto ficasse da minha forma, mas com toda qualidade necessária.

Agradeço à todos os companheiros do laboratório de Química Atmosférica, Karmel Beringui e Elizanne Justo, em especial que me auxiliaram em todo o processo desde a escolha das estações a serem utilizadas, análises nos equipamentos, tratamento dos dados e interpretação.

Também agradeço aos técnicos Maurício e Rodrigo Gonçalves, nas análises das amostras em ICP-OES e ICP-MS e estarem a disposição para tirarem quaisquer dúvidas que vinham a minha cabeça.

Agradeço ao professor Carlos Massone por se colocar à disposição a tirar qualquer dúvida sobre qualquer assunto relacionado ao meio ambiente, utilização do programa R e produção de Box- plot com os dados obtidos, além de ter ministrado uma disciplina que muito me ajudou no curso e futuramente na carreira.

Aproveito também para agradecer a todos os meus colegas de curso que ajudaram por todo auxílio, momentos de descontração, conselhos e sugestões ao longo de todo o curso e disciplinas. Agradecimento especial a Phelipe Marinho, Higor França, Anna de Falco, Raphael Freire, Tatiana Vianna e Ana Carolina que sempre estiveram próximos para conversar e tirar dúvidas durante o curso.

Gostaria de agradecer a todos os professores do programa de Pós- Graduação em química com os quais eu passei durante o curso, em que tiveram toda a paciência possível para passar todo seu conhecimento e enriqueceram meu a mim, como pessoa e pesquisador.

Agradeço também o Departamento de química da PUC-Rio que me possibilitou fazer parte desse ambiente de grande qualidade e excelência, fazendo com que eu pudesse crescer mais e mais e ter uma experiência enriquecedora nesses últimos dois anos.

Por fim, agradeço às agências de fomento CAPES e CNPQ pelos subsídios e financiamento à minha pesquisa e ao Programa de Pós Graduação em química da PUC-Rio.

A todos, minha gratidão e lembrança serão eternos.

Resumo

Amaral, Allan Vinicius Almeida; Gioda, Adriana. **Avaliação da influência do tráfego veicular sobre a poluição do ar em diferentes locais da região metropolitana do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, 2022. 88p. Dissertação de Mestrado- Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Neste trabalho foi feita a quantificação e a caracterização química de material particulado (PM, do inglês *particulate matter*), com foco no material particulado grosso (PM₁₀) coletado em quatro diferentes locais da região metropolitana do Rio de Janeiro (Gericinó, Zona Oeste; Duque de Caxias, Baixada Fluminense; Bonsucesso, Zona Norte e Centro- região central da cidade), utilizando amostradores de grande volume e filtros de fibra de vidro fornecidos pelo Instituto Estadual do Ambiente (INEA). Utilizando filtros ao longo do ano de 2019, foram feitas análises em Cromatógrafo de íons (CI) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para a caracterização das amostras e quantificação de íons e metais. Também foi feita avaliação de concentração de PM₁₀ sob influência da precipitação ao longo de 10 anos de estudo (2010 a 2019) e os níveis comparados com os valores recomendados pelo CONAMA. Para complementar o estudo foi realizado um levantamento bibliográfico sobre poluição veicular relacionada ao PM₁₀ no Brasil. Os resultados apontam para um aumento nos níveis de PM₁₀ ao longo da década avaliada, principalmente na região de Bonsucesso, com concentrações médias de 62 $\mu\text{g m}^{-3}$, em alguns casos ultrapassando os limites do CONAMA. Com relação á precipitação, houve diferença significativa estatisticamente em dias sob ocorrência de chuva e dias sob ausência de chuva. Os íons que apresentaram as maiores concentrações foram NO_3^- , SO_4^{2-} e Na^+ com concentrações médias variando de 2,6-3,4; 3,0- 3,3; 2,4- 3,0 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente, em todas as estações do estudo. A análise dos metais definiu Fe e Cu como os metais em maior concentração nas amostras, com concentrações médias variando de 0,54 a 0,73 e de 0,023 a 0,047 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Tais resultados são reforçados pela análise de *Black carbon* através de absorção ótica, que reportou uma concentração média variando de 3,6 a 6,0 $\mu\text{g m}^{-3}$. A região de Bonsucesso revelou ser a que apresentou as maiores concentrações para os

parâmetros supracitados, confirmando a influência do maior tráfego veicular reportado para a região.

Palavras-chave

Material particulado; Tráfego; qualidade do ar

Abstract

Amaral, Allan Vinicius Almeida; Gioda, Adriana (Advisor). **Assessment of the influence of vehicular traffic on air pollution in different locations in the metropolitan region of Rio de Janeiro.** Rio de Janeiro, 2022. 88p. Dissertação de Mestrado- Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

In this work, the quantification and chemical characterization of particulate matter (PM) was carried out, focusing on coarse particulate matter (PM₁₀) collected in four different locations in the metropolitan region of Rio de Janeiro (Gericinó, West Zone; Duque de Caxias, Baixada Fluminense; Bonsucesso, North Zone and Center-central region of the city), employing large volume samplers and fiberglass filters, supplied by the State Institute of the Environment (INEA). Using filters throughout 2019, analyzes were carried out in Ion Chromatograph (IC) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the characterization of the samples and quantification of ions and metals. An evaluation of PM₁₀ concentration under the precipitation influence was also carried out over 10 years of study (2010 to 2019) and the levels compared with the values recommended by CONAMA. To complete the study, a bibliographic study on vehicular pollution related to PM₁₀ in Brazil was implemented. The results point to an increase in PM₁₀ levels over the evaluated decade, mainly in the Bonsucesso region, with average concentrations of 62 $\mu\text{g m}^{-3}$, in some cases overreaching the limits of CONAMA. Concerning the precipitation, there was a statistically significant discrepancy in days with rain and days without rain. The ions that showed the highest concentrations were NO_3^- , SO_4^{2-} and Na^+ with mean concentrations ranging from 2.6-3.4; 3.0-3.3; 2.4-3.0 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectively, in all groups of the study. The metal analysis defined Fe and Cu as the most represented metals in the samples, with mean concentrations ranging from 0.54 to 0.73 and from 0.023 to 0.047 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectively. Such results are strengthened by the analysis of Black carbon through optical absorption, which reported an average concentration ranging from 3.6 to 6.0 $\mu\text{g m}^{-3}$. The Bonsucesso region showed to be the one with the highest concentrations for the aforementioned parameters, confirming the influence of the greater vehicular traffic reported for the region.

Key words

Particulate matter; traffic; air quality

Sumário

1.	Introdução	17
1.1.	Material particulado	17
1.2.	Poluição veicular	18
1.3.	Veículos no Rio de Janeiro	20
2.	Objetivos	23
2.1.	Objetivo Geral	23
2.2.	Objetivos Específicos	23
3.	Parte experimental	24
3.1.	Área de Estudo	24
3.1.1.	Bonsucesso	24
3.1.2.	Duque de Caxias	25
3.1.3.	Gericinó	26
3.1.4.	Centro	27
3.2.	Amostragem de material particulado	27
3.3.	Extração das amostras	28
3.3.1.	Extração aquosa dos filtros	28
3.3.2.	Extração ácida dos filtros	29
3.4.	Técnicas analíticas de caracterização e determinação das amostras e condições operacionais	29
3.4.1.	Cromatografia de íons (CI)	29
3.4.1.1.	Curva analítica e limites de detecção e quantificação instrumentais	31
3.4.1.2.	Limites de detecção e de quantificação do método	32
3.4.2.	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)	33
3.4.2.1.	Curva analítica e limites de detecção e quantificação instrumentais	35
3.4.2.2.	Limites de detecção e de quantificação do método	36
3.5.	Determinação quantitativa de Black Carbon (BC, carbono negro) em filtros fibra de vidro	37

3.6.	Avaliação estatística	38
3.7.	Aquisição de dados meteorológicos	38
4.	Resultados	39
4.1.	Concentração de material particulado – 2010 – 2019	39
4.2.	Avaliação da influência da precipitação nos níveis de material particulado	42
4.3.	Avaliação da composição de material particulado (PM ₁₀) ao longo de 2019	65
5.	Conclusão	74
6.	Referencial Bibliográfico	76
	Apêndices	81

Lista de figuras

Figura 1: Mapa representativo da localização da estação de monitoramento de Bonsucesso	24
Figura 2: Mapa representativo da localização da estação de monitoramento de Duque de Caxias	25
Figura 3: Mapa representativo da localização da estação de monitoramento de Gericinó	26
Figura 4: Mapa representativo da localização da estação de monitoramento Castelo no centro da cidade do Rio de Janeiro	27
Figura 5: Cromatógrafo de íons Dionex ICS 5000	30
Figura 6: Espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado Agilent 7500 ce.	35
Figura 7: médias anuais de PM ₁₀ ao longo de 2010 a 2019	40
Figura 8: Box plot da concentração de material particulado (PM ₁₀) nas estações de monitoramento (Centro, Bonsucesso e Duque de Caxias) ao longo do ano de 2010 em ocorrência e ausência de chuva.	43
Figura 9: Box Plot da concentração de material particulado (PM ₁₀) nas estações de monitoramento (Bonsucesso, Centro e Duque de Caxias) ao longo do ano de 2011 em ocorrência e ausência de chuva.	45
Figura 10: Box plot da concentração de material particulado (PM ₁₀) nas estações de monitoramento (Bonsucesso, Centro e Duque de Caxias) ao longo do ano de 2012 em ocorrência e ausência de chuva.	47
Figura 11: Box plot da concentração de material particulado (PM ₁₀) nas estações de monitoramento (Bonsucesso, Centro, Duque de Caxias e Gericinó) ao longo do ano de 2013 em ocorrência e ausência de chuva	49
Figura 12: Box plot da concentração de material particulado nas estações de monitoramento (Bonsucesso, centro, Duque de Caxias e Gericinó) ao longo do ano de 2014 em ocorrência e ausência de chuva	51
Figura 13: Box plot da concentração de material particulado nas estações de monitoramento (Bonsucesso, Centro, Duque de Caxias e Gericinó) ao longo do ano de 2015 em ocorrência e ausência de chuva.	53
Figura 14: Box plot da concentração de material particulado nas estações de monitoramento (Bonsucesso, Centro, Duque de Caxias e Gericinó) ao longo do ano de 2016 em ocorrência e ausência de chuva	55

Figura 15: Box plot da concentração de material particulado nas estações de monitoramento (Bonsucesso, Centro, Duque de Caxias e Gericinó) ao longo do ano de 2017 em ocorrência e ausência de chuvas. 57

Figura 16: Box plot da concentração de material particulado nas estações de monitoramento (Bonsucesso, Centro, Duque de Caxias e Gericinó) ao longo do ano de 2018 em ocorrência e ausência de chuva. 59

Figura 17: Box plot da concentração de material particulado nas estações de monitoramento (Bonsucesso, Centro, Duque de Caxias e Gericinó) ao longo do ano de 2019 em ocorrência e ausência de chuvas. 61

Lista de Tabelas

Tabela 1: Média anual de veículos de cada tipo do ano de 2019.	21
Tabela 2: Média anual de veículos com cada tipo de combustível no Rio de Janeiro ao longo de todo ano de 2019.	21
Tabela 3: Condições operacionais de Cromatógrafo de íons Dionex ICS 5000	31
Tabela 4: Valores de limites de detecção e de quantificação obtidos no cromatógrafo de íons	32
Tabela 5: condições de operação do ICP-MS Agilent 7500 ce	34
Tabela 6: Limites de detecção e quantificação do método e instrumental da análise em ICP- MS	37
Tabela 7: Limites de concentração de material particulado recomendados na Resolução nº. 3 (1990) e nº. 491 (2018) no Brasil.	39
Tabela 8: Limites recomendados pela OMS, segundo relatório 2021.	41
Tabela 9: Tabela com as médias de concentração de PM ₁₀ e precipitação entre 2010 e 2019	62
Tabela 10: Médias das concentrações, em $\mu\text{g m}^{-3}$, de material particulado (PM ₁₀), carbono negro (BC), íons e metais em amostras de material particulado das quatro estações do estudo ao longo do ano de 2019.	65
Tabela 11: Correlação de dados de concentração de metais entre todas as estações ao longo de 2019	81
Tabela 12: Correlação entre concentração de metais para a estação Bonsucesso no ano de 2019.	81
Tabela 13: Correlação entre concentração de metais para a estação Duque de Caxias no ano de 2019.	81
Tabela 14: Correlação entre concentração de metais para a estação Gericinó no ano de 2019.	82
Tabela 15: Correlação entre concentração de metais para a estação Centro no ano de 2019	82
Tabela 16: Correlação entre concentração de íons para todas as 4 estações do estudo ao longo de 2019	82

Tabela 17: Correlação entre concentração de íons para a estação Bonsucesso no ano de 2019.	83
Tabela 18: Correlação entre concentração de íons para a estação Duque de Caxias no ano de 2019.	83
Tabela 19: Correlação entre concentração de íons para a estação Gericinó no ano de 2019.	83
Tabela 20: Correlação entre concentração de íons para a estação Centro no ano de 2019.	84
Tabela 21: valores de contribuições de nss (non sea salt) nas 4 estações do estudo	84
Tabela 22: Principais correlações entre espécies químicas na estação Bonsucesso	84
Tabela 23: Principais correlações entre espécies químicas na estação Centro	85
Tabela 24: Principais correlações entre espécies químicas na estação Duque de Caxias	86
Tabela 25: Principais correlações entre espécies químicas na estação Gericinó	87

Lista de Equações

Equação 1: Cálculo de limite de detecção para o cromatógrafo de íons	32
Equação 2: Cálculo de limite de quantificação para o cromatógrafo de íons	32
Equação 3: Cálculo de limite de detecção instrumental do ICP- MS	36
Equação 4: Cálculo de limite de quantificação instrumental do ICP- MS	36
Equação 5: Cálculo de limite de detecção do método no ICP-MS	36
Equação 6: Cálculo de limite de quantificação do método no ICP- MS	36
Equação 7: Cálculo da concentração de carbono negro	37
Equação 8- cálculo da contribuição não-marinha de Ca^{2+} em $\mu\text{g m}^{-3}$	87
Equação 9- cálculo da contribuição não-marinha de Mg^{2+} em $\mu\text{g m}^{-3}$	87
Equação 10- cálculo da contribuição não-marinha de K^{+} em $\mu\text{g m}^{-3}$	87
Equação 11- cálculo da contribuição não-marinha de SO_4^{2-} em $\mu\text{g m}^{-3}$	87

Lista de abreviaturas

- BC- Carbono Negro, do inglês, *Black Carbon*
- CI- Cromatografia Iônica
- CLAE- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
- CONAMA- Conselho Nacional do Meio ambiente
- DC- Duque de Caxias
- DETRAN- RJ- Departamento de Trânsito do Estado do Rio de Janeiro
- DENATRAN- Departamento Nacional de Trânsito
- HPA- Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
- ICP-MS- espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *Inductively coupled plasma with mass spectrometry*
- IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- INEA- Instituto Estadual do Ambiente
- INMET- Instituto Nacional de Meteorologia
- LD- Limite de detecção
- LQ- Limite de quantificação
- nss- *non sea salt*
- OMS- Organização Mundial de Saúde
- PI- Padrão intermediário
- PM - Material particulado, do inglês, *Particulate matter*
- PROCONVE- Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores
- SRM- Material certificado de referência, do inglês, *standard reference material*

1. Introdução

1.1. Material particulado

Hoje a poluição atmosférica é um grande contribuinte dos impactos ao meio ambiente. Uma das causas da poluição do ar é o aumento do crescimento urbano, principalmente nas grandes cidades, cujas fontes são tanto das emissões veiculares quanto industriais. Os poluentes do ar são gases e partículas suspensas. As partículas, conhecidas como material particulado (PM, do inglês *particulate matter*), são um dos poluentes mais nocivos à saúde e ao meio ambiente (ARAÚJO; ROSÁRIO, 2020).

O material particulado é uma mistura complexa de partículas sólidas e líquidas formada por aerossóis, com diâmetros variando de 0,001 a 100 micrômetros (μm). Para fins de avaliação da qualidade do ar, o PM é classificado em material particulado fino ($\text{PM}_{2.5}$), com tamanho de até 2,5 μm , e material particulado grosso (PM_{10}) com tamanho de até 10 μm (GIODA et al., 2021). Quanto a origem, o PM pode ser tanto de origem antropogênica (ex. queima de combustíveis fósseis e de biomassa, emissões veiculares, atividades industriais, etc) como natural (ex., erupções vulcânicas, ressuspensão de solos, resto de animais, pólen, dentre outros materiais biológicos)(PÖSCHL, 2005).

A composição química do material particulado varia de acordo com a sua origem. O $\text{PM}_{2.5}$ em grande parte é composto por metais, compostos orgânicos adsorvidos, carbono elementar, compostos de Pb, Cd, Ni, Cu, Zn e Fe, além de íons sulfato, amônio e nitrato. Já no PM_{10} pode ser encontrado em maior quantidade solo ressuspenso, cinzas de combustão incompleta de carvão, óleo e madeira, sais de CaCO_3 , sal marinho, óxidos de elementos da crosta terrestre como Si, Ti, Al e Fe; fungos e esporos, além de desgastes de pneus e pavimentos de estradas (DA SILVA BRITO; FABRIZ SODRÉ; DE ALMEIDA, 2018; MARTINS, 2010).

O PM é um dos principais poluentes ambientais e acarreta problemas à saúde, tais como doenças cardiovasculares, aumento de complicações respiratórias, podendo levar até a morte (ARAÚJO, 2020). Pelo fato de serem inaláveis, as partículas da fração fina atingem os alvéolos pulmonares, onde os mecanismos de expulsão deste poluente não são eficientes. Já a fração grossa se acumula nas vias

respiratórias superiores podendo intensificar problemas como a asma, além de acarretar câncer de pulmão, problemas cardiovasculares e morte cerebrovascular (ANDREÃO et al., 2020; QUEIROZ; JACOMINO; MENEZES, 2007).

1.2. Poluição Veicular

O material particulado de origem veicular tem por característica ser composto por metais (ex., Zn, Ni, Cd, Pb, Cu, Ti, Fe, Sb, Zr, Ba). O Zn está relacionado com o desgaste de pneus devido ao processo de vulcanização e o Fe, Cu, Pb e Ba com desgaste dos freios, pois estes metais são utilizados para melhorar a qualidade de pastilhas de freio. O Pb também está presente na tinta amarela usada na pintura de faixas das estradas enquanto que o Fe também está presente em escapamentos de veículos (ADACHI; TAINOSHO, 2004).

Outra fonte de metais relacionado com o tráfego de veículos são os combustíveis. No Brasil, segundo dados do DETRAN (2019) o álcool (etanol), gasolina, diesel e Gás Natural Veicular (GNV) são os principais combustíveis veiculares utilizados. O etanol por ser um combustível líquido representa uma vantagem com a relação à infraestrutura para produtos de petróleo e ainda possuir um bom desempenho com uma toxicidade baixa em relação aos gases originados em sua queima, principalmente quando comparado com a queima de combustíveis fósseis porque sua combustão gera menor quantidade de CO do que a gasolina, com menor ou igual quantidade de NO_x emitida, mas com maior geração de acetaldeído e, assim, compostos orgânicos voláteis (COV). No etanol podem ser encontrados elementos como Cu, Fe, Na, Pb e C. O Cu é proveniente em sua maior parte do processo de destilação, no qual há utilização de ligas de cobre, bem como sua presença no etanol anidro, o qual é adicionado à gasolina e pode vir a trazer problemas a gasolina pois promove reações oxidativas e formando uma goma, o que prejudica a eficiência do combustível (SAINT'PIERRE, 2004). No caso da gasolina, que é um combustível derivado do petróleo, a composição é mais complexa e dependente dos processos de produção e da qualidade de matéria prima. Dentre os compostos encontrados estão os hidrocarbonetos tanto aromáticos como olefínicos e parafínicos, além de enxofre, oxigênio e nitrogênio. Além disso, determinados aditivos muitas vezes são adicionados à gasolina para melhor desempenho e funcionamento dos veículos. Sendo assim, muitas vezes são encontrados metais em sua composição, além dos naturais relacionados ao petróleo

como V e Ni. O Cu está também relacionado com armazenamento do combustível ou tanques de transporte ou até na forma de sais inorgânicos ou organometálicos (SOUZA, 2019).

Outros combustíveis que são bastante utilizados na frota do RJ, principalmente em veículos pesados são o diesel e biodiesel, que tem parcela importante na emissão de material particulado e metais para a atmosfera. O diesel, um combustível fóssil que tem origem no petróleo, quando queimado pode gerar e emitir metais tais quais Al, Ca, Cu e Zn, por exemplo que podem ter origem através do armazenamento e transporte e Cu ser associado ao processo de refino. Sua combustão também costuma gerar grande quantidade de fuligem (carbono negro, *black carbon (BC)*), principalmente devido à grande formação de material particulado que tem origem na condensação de hidrocarbonetos oriundo de sua composição (NABI et al., 2017). Devido a poluição do ar causada por veículos se fez necessário melhorar as características dos combustíveis. Desde 1990 foram criadas resoluções através do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) para melhorar da qualidade do diesel, com gradual diminuição do teor de enxofre na sua composição (BAPTISTA VENTURA et al., 2020). Também houve pesquisas para desenvolvimento de combustíveis provenientes de fontes renováveis, minimizando o uso de combustíveis derivados de petróleo. Um exemplo é o biodiesel, um combustível oxigenado, biodegradável, originado de fontes renováveis. Este que também pode ser emissor de metais como Fe, K e Na que podem ser oriundos de combustão incompleta do combustível, que se dá muitas vezes por condições operacionais do motor não serem adequadas, sendo responsável também pela emissão de PM, que muitas vezes sofre influência de fatores como tipo do motor, próprias características físico-químicas do biodiesel nos veículos e suas condições de operação, mas ainda assim menos tóxico que o diesel puro (AMARAL et al., 2017). Além disso, é observado que a instabilidade oxidativa é um problema no uso de biocombustíveis, que pode ter oxidação de ácidos graxos insaturados por efeitos como luz e variação da temperatura (AMARAL et al., 2016).

Além do material particulado, os veículos tem grande influência na poluição atmosférica também devido a emissão de gases. Segundo dados do INEA em seu relatório de qualidade do ar (2018), os principais gases emitidos pelos veículos são CO, SO₂ e NO_x, os veículos são responsáveis por 77 % das emissões de NO_x na

atmosfera. Quanto ao SO₂, houve drástica redução na região metropolitana do Rio de Janeiro devido a programas como o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), que determinou redução do teor de enxofre nos combustíveis e melhorias no motor, os quais eram os responsáveis pela emissão desse gás pelos veículos. Com relação ao CO, é relacionado principalmente a frota de veículos leves, que são abastecidos por gasolina e álcool, enquanto o SO₂ e NO_x tem relação com veículos de grande porte como ônibus e caminhões, por serem abastecidos por diesel (LOPES et al., 2018). Outra fonte de poluição que pode ser relacionada aos veículos, são os óleos lubrificantes que são utilizados juntamente ao diesel, que pode causar a emissão de HPA's, que podem ser encontrados tanto de fonte petrogênica como de fonte pirogênica,(DE SOUZA, 2016) estes sendo bastante tóxicos podendo estar absorvidos no material particulado, oriundo principalmente do diesel, variando a concentração relativamente com tamanho da partícula, solubilidade, composição e toxicidade (VIEIRA DE SOUZA, C.; CORRÊA, S.M., 2015)

1.3. Frota veicular no Rio de Janeiro

A indústria automotiva no Brasil teve início na década de 20, com empresas americanas instaladas em São Paulo, como a Ford e General Motors (CORREIA, 2008). A frota na cidade de São Paulo aumentou consideravelmente de 5.596 veículos a 43.657 no período de 1920 a 1939 (ALMEIDA, 2016). Porém, foi na década de 50 que houve a maior revolução na indústria de automóveis, quando começou a produção nacional de veículos, com a Fábrica Nacional de Motores (FNM), havendo maior investimento no setor automotivo. No governo Juscelino Kubitschek foi criado o Grupo Executivo da Indústria Automobilística (GEIA) para produção de veículos automotivos no Brasil e a partir daí se deu início ao fortalecimento e consolidação da produção nacional até 1970 com a chegada de novas montadoras ao longo de todo país (NASCIMENTO, 2016). A frota passou de 472.772 veículos na década de 1950 para 107.948.371 veículos em 2020 (GORDINHO, 2003; IBGE 2021). Entre 2006 e 2020 houve um aumento de 46 milhões para 108 milhões de veículos em todo o Brasil. (DENATRAN, 2020). No estado do Rio de Janeiro o número de veículos em 2010 era de 4.489.680 e em 2020 a frota total foi de 7.087.797 (IBGE, 2021).

A frota veicular em 2019, ano do estudo, nos municípios do Rio de Janeiro e Duque de Caxias estão representados na Tabela 1.

Tabela 1: Média anual de veículos de cada tipo do ano de 2019.

Dados 2019	Frota em unidade de veículos						
	Automóvel	Caminhão	Micro-ônibus	Motocicleta	Ônibus	Reboque	Utilitários
Rio de Janeiro	2.288.629	45.487	17.516	337.706	17.157	22.369	38.172
Duque de Caxias	217.875	11.179	1.132	42.253	4.388	3.177	841

Fonte: Detran

Segundo o Detran, em 2019 a frota no Rio de Janeiro era composta por 3.164.845 veículos, principalmente por automóveis (72 %) e motocicletas (11 %). O veículo com menor percentual da frota seguido de caminhões, ônibus e reboques, veículos pesados, os quais são principais fontes de poluição atmosférica. No município de Duque de Caxias a frota total era composta de 332.611 veículos, sendo destes 66 % sendo representados por automóveis, seguido de motocicletas com 13 % e caminhões com 3 %.

Tabela 2: Média anual de veículos com cada tipo de combustível ao longo de 2019.

DADOS 2019	Tipo de combustíveis (unidades de veículos)						
	Diesel	Gasolina	Álcool	AlGasol	AGnv	GGnv	AGGnv
Rio de Janeiro	131.374	1.233.062	210.332	902.554	21.950	286.953	319.357
Duque de Caxias	23.904	131864	17.739	70.966	2.870	36.857	35.132

onde AlGasol= álcool + gasolina; AGnv= Álcool + gnv; GGnv= gasolina + gnv; AGGnv= Álcool + gasolina + gnv. Fonte: Detran

No município do Rio de Janeiro, 39 % dos veículos foram abastecidos apenas com gasolina, 29 % com álcool e gasolina e, menor número, veículos movidos a álcool, gasolina e gás natural veicular (10 %).

No município de Duque de Caxias, 40 % da frota foi abastecida com gasolina, 21 % com álcool e gasolina e 11 % a gasolina + GNV e álcool + gasolina + GNV.

Justificativa do estudo

Este estudo tem grau de importância no que tange uma análise estatística de dados de um longo período, traçando um comparativo da concentração de PM_{10} entre períodos de ocorrência e ausência de precipitação.

Outro ponto importante que motivou esse estudo é a limitada base de dados de trabalhos relacionando veículos com material particulado no Brasil, sendo na maioria das vezes focado apenas na questão dos poluentes na forma de gases, através dos escapamentos.

O Rio de Janeiro apresenta problemas quanto a poluição em sua região metropolitana, em especial ao material particulado. Sendo assim, é importante um estudo que faça uma avaliação dos níveis deste poluente em diversos pontos e em municípios vizinhos, além da caracterização química que auxilia na identificação de fontes.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Avaliar a influência do tráfego veicular na poluição do ar em alguns locais do Rio de Janeiro através do monitoramento e caracterização química do material particulado grosso (PM₁₀).

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar os níveis de material particulado e comparar com o padrão nacional;
- Comparar níveis de material particulado sob ausência e ocorrência de precipitação;
- Determinar a composição elementar do PM₁₀ através de análise por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS);
- Caracterizar e quantificar íons solúveis em água no PM₁₀ através da cromatografia de íons;
- Quantificar carbono negro em amostras de material particulado;
- Analisar a influência do tráfego veicular na emissão de material particulado aplicando ferramentas estatísticas.

3. Parte experimental

3.1. Área de estudo

Para este estudo foram selecionados quatro pontos de amostragem da rede de monitoramento do Instituto Estadual do Ambiente (INEA): (1) Bonsucesso, (2) Duque de Caxias, (3) Gericinó, e (4) Centro. Todos os locais estão próximos a vias de alto tráfego de diferentes tipos de veículos e estão representados nas Figuras 1, 2, 3 e 4.

3.1.1. Bonsucesso

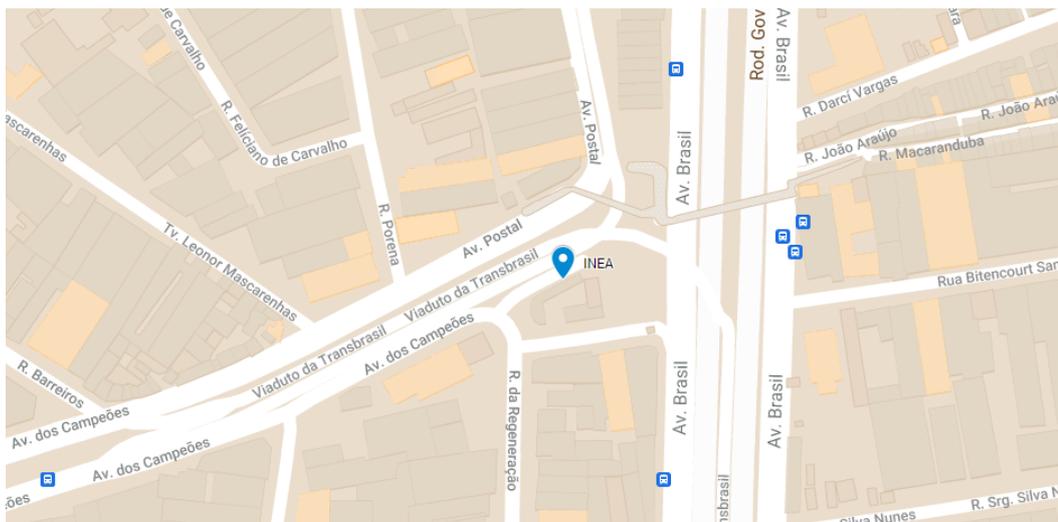


Figura 1: Mapa representativo da localização da estação de monitoramento de Bonsucesso. Fonte: Adaptado de Google maps

O bairro de Bonsucesso está localizado na zona norte da cidade do Rio de Janeiro e conta com vias expressas como a Avenida Brasil (BR-101) e a Linha amarela (Avenida Governador Carlos Lacerda), as quais possuem intenso tráfego de veículos, principalmente de grande porte como caminhões e ônibus. Bonsucesso também possui comércio intenso em uma posição geográfica na qual facilita acesso

a diversos outros bairros, logo tem muitas linhas de ônibus que atravessam esse bairro e intenso de tráfego de veículos particulares também. A estação de monitoramento está localizada na Praça Eloi de Andrade, s/nº (-22,853830°; -43,248279°), próximo à Avenida Brasil. Para traçar um comparativo entre dias com chuva e dias sem chuva, foi utilizada a estação meteorológica localizada no bairro da Penha no Largo da Penha 19 (-22,84°; -43,27°), estando a 3,3 km de distância da estação de monitoramento do INEA.

3.1.2. Duque de Caxias

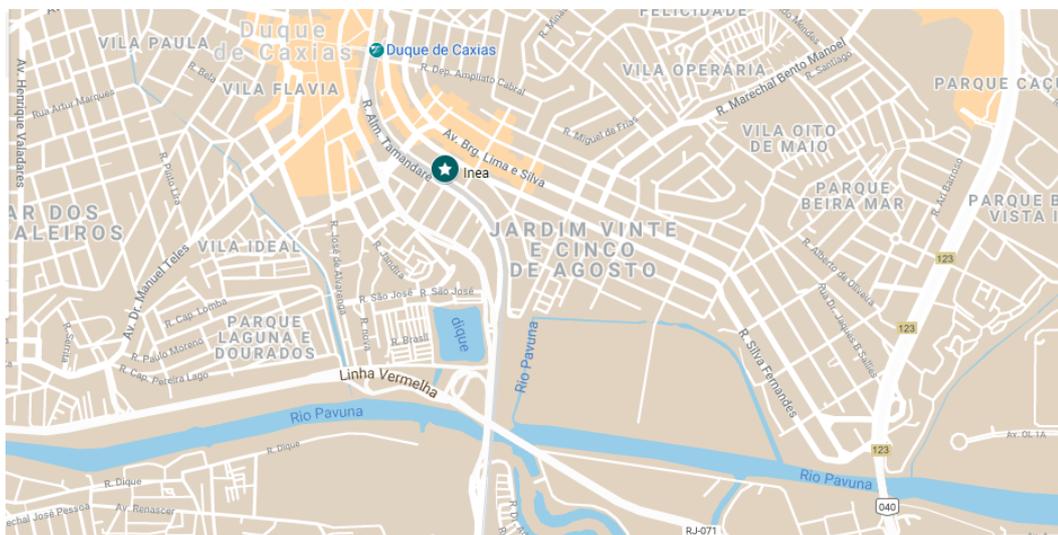


Figura 2: Mapa representativo da localização da estação de monitoramento de Duque de Caxias

Fonte: Adaptado de Google maps

Duque de Caxias (DC) é um município localizado na Baixada Fluminense e faz parte da região metropolitana do Rio de Janeiro. Duque de Caixas também conta com intenso tráfego de veículos já que é um importante centro comercial da região, atraindo diversas linhas de ônibus e pessoas de vários municípios. A rodovia Washington Luiz atravessa o município. A estação de monitoramento está localizada no centro da cidade de Duque de Caxias na rua Marechal Deodoro, 1119 (-22,79101873°; -43,30675212°), em uma região residencial e com tráfego intenso de veículos leves e pesados, principalmente ônibus. Para traçar um comparativo entre dias com chuva e dias sem chuva, foi utilizada a estação meteorológica localizada no bairro Vila São Luiz- Duque de Caxias (-22,7845500°, -43,286388), estando a 2,13 km de distância da estação de monitoramento do INEA.

3.1.4. Centro

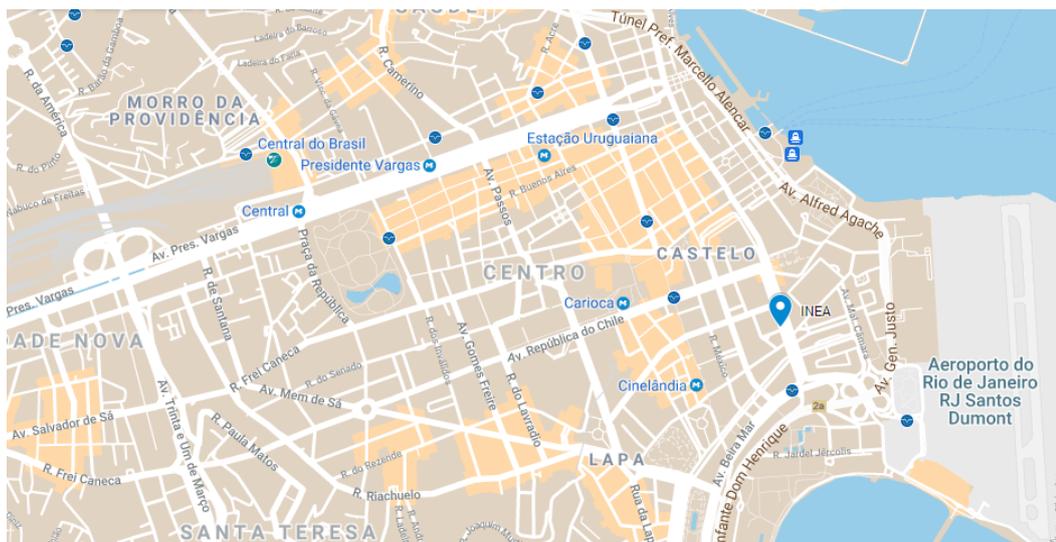


Figura 4: Mapa representativo da localização da estação de monitoramento Castelo no centro da cidade do Rio de Janeiro Fonte: Adaptado de Google maps

A estação de monitoramento do Centro se localiza na região central da cidade do Rio de Janeiro. Nesta área estavam alocados até início de 2020, antes da pandemia, um grande comércio, as principais empresas de vários setores e um grande número de escritórios. Com isso, havia grande circulação de veículos particulares e transportes públicos, principalmente na Avenida Presidente Vargas, Avenida Rio Branco e na rodoviária “Central do Brasil” que tem ônibus para diversos bairros da cidade e para cidades do entorno. O ponto de amostragem se situa exatamente na avenida Antônio Carlos, s/n° ($-22,90752481^{\circ}$; $-43,17257892^{\circ}$) no Ministério da Fazenda, numa avenida de alto tráfego veicular durante os dias de funcionamento comercial. Para traçar um comparativo entre dias com chuva e dias sem chuva, foi utilizada uma estação meteorológica de “Santa Teresa”- Rua Almirante Alexandrino, 2495 ($-22,93^{\circ}$; $-43,22^{\circ}$), estando a 3,6 km de distância da estação de monitoramento do INEA.

3.2. Amostragem do material particulado

As amostragens de material particulado grosso (PM_{10}) foram realizadas pela equipe do Instituto Estadual do Ambiente (INEA) utilizando filtros de fibra de vidro por meio de amostradores do tipo Hi-Vol (Energética, Brasil). Para a coleta de

PM₁₀, estes equipamentos tem uma sucção de ar numa vazão de 1,13 m³ min⁻¹ em que o ar passa por um filtro de fibra de vidro de forma retangular de 20,32 cm x 25,4 cm (Whatman, EUA). As coletas foram realizadas durante 24 h e a cada 6 dias. Após o período da amostragem os filtros foram retirados do amostrador e levados para o laboratório do INEA, sendo acondicionados em dessecador (ENERGÉTICA, HVP-159, Brasil) durante 24 h para controle de umidade. A massa de material particulado foi determinada por gravimetria, com a pesagem dos filtros antes e depois da coleta em balança analítica (GEHAKA, AG 200, Brasil) com sensibilidade de 0,0001 g. A concentração de PM₁₀, em µg m⁻³, foi calculada utilizando dados de massa, vazão e tempo de duração da amostragem.

3.3. Extração das amostras

Para avaliar a composição química do PM₁₀ foi escolhido o ano de 2019, por ser o mais recente, sendo escolhidas dois filtros de cada local por mês ao longo do ano. Os procedimentos utilizados para a extração das amostras de filtros de PM₁₀ foram feitos de acordo com metodologia de GIODA *et al.*, (2011) e MATEUS *et al.*, (2013), com as adaptações necessárias.

3.3.1. Extração aquosa dos filtros

Inicialmente, a capela de fluxo laminar foi higienizada e coberta com papel. Para manusear os filtros utilizou-se luvas de látex sem pó e uma pinça e tesoura não metálicas. Para cada filtro contendo PM₁₀ foi recortada uma tira de 21 cm x 3,4 cm de aproximadamente 0,4 g e para filtros brancos uma tira de 21 cm x 1,7 cm, com aproximadamente 0,2 g. As tiras foram colocadas em tubos Falcon de polietileno (Sarstedt, Brasil) de 50,0 mL, previamente pesados em balança analítica (AG 200, GEHAKA, ± 0,0001 g) e pesadas novamente. Em seguida foram adicionados 20,0 mL de água ultrapura de condutividade 0,055 µS cm⁻¹, obtida no purificador (Thermo Scientific, Barnstead smart2Pure, EUA). O tubo foi agitado por 1 minuto em vortex (Biomixer, VTX-2500, Brasil) e centrifugado em centrífuga (Kindly, KC5, China) por 4 minutos a 2000 rpm. Após a centrifugação foi feita a filtração com auxílio de seringa descartável (Descarpack, Brasil) e em membrana de poliestirenosulfona (PES) de porosidade de 0,22 µm (Filtrilo, Brasil). Depois transferiu-se o filtrado para tubos Falcon de 15,0 mL e armazenados em refrigerador a, aproximadamente, temperatura de -10 °C. Uma alíquota do filtrado foi transferida

para os frascos de 1,5 mL para serem analisados por cromatografia de íons (Thermo Scientific, Dionex ICS 5000, EUA) para quantificação de ânions inorgânicos (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), ânions orgânicos ($CHOO$, CH_3COO^- , $C_2O_4^{2-}$, $CH_2(COO)_2^{2-}$) e cátions (Ca^{2+} , Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , NH_4^+).

3.3.2. Extração ácida dos filtros

Em procedimento similar ao utilizado para extração aquosa, para cada filtro contendo PM_{10} foi recortada uma tira de 21 cm x 3,4 cm e para filtros brancos foram cortadas tiras de 21 cm x 1,7 cm e colocados em tubo Falcon de 50,0 mL. Em outro tubo pesou-se 0,0107 g de padrão de referência 1648A SRM (NIST, EUA). Aos tubos foram adicionados 5,0 mL de HNO_3 (65 %, m/v, Isofar, Brasil) bidestilado e colocados na chapa de aquecimento a 90 °C por 2 h. Em seguida, deixou-se todas as amostras e brancos arrefecerem à temperatura ambiente e foram adicionados 45,0 mL de água ultrapura de condutividade $0,055 \mu S \text{ cm}^{-1}$ (Thermo Scientific, Barnstead smart2Pure, EUA). Centrifugou-se todas amostras por 4 minutos a 2000 rpm. Com auxílio de pipeta o extrato obtido foi diluído 20x em tubo de 15,0 mL e levado para determinação da concentração de 64 elementos por ICP-MS (Agilent 7500 ce).

3.4. Técnicas analíticas de caracterização e determinação das amostras e condições operacionais

3.4.1. Cromatografia de íons (CI)

A cromatografia é um processo físico-químico de separação de moléculas presentes em uma mistura. A separação tem como base as diferenças de solubilidade destas moléculas em variados solventes e em suas mobilidades em diferentes substratos. A separação se dá pela interação diferencial dos seus componentes entre uma fase estacionária (FE= líquido ou sólido) e uma fase móvel (FM= líquido ou gás). Existem diversos tipos como cromatografia em camada delgada (planar) ou cromatografia em coluna, podendo ser cromatografia em fase gasosa, cromatografia líquida, normalmente sendo cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e cromatografia de fluido supercrítico (AMARAL, 2017).

A cromatografia iônica é um tipo de cromatografia líquida e nela a condutância elétrica é utilizada para detecção e determinação quantitativa dos íons

em solução, já que a condutância elétrica é uma propriedade comum a todas as espécies iônicas em solução. A cromatografia iônica faz uso de resinas de troca iônica para separação de íons atômicos ou moleculares, tendo como base a sua interação com uma resina, podendo esta separação dos analitos ser de forma isocrática (com apenas um solvente) ou por aplicação de gradiente (quantidades proporcionais de dois ou mais solventes). Esta técnica se torna vantajosa pelo fato de ser possível determinar com simplicidade espécies iônicas simultaneamente, além de poder ser utilizada para análise de íons inorgânicos em diferentes matrizes como águas residuais, caldos de fermentação e amostras sólidas após processo de extração. Normalmente esta técnica fornece bom limite de detecção, sendo a ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$, podendo identificar espécies aniônicas na ordem de $\mu\text{g kg}^{-1}$ (HOEHNE et al., 2015).

As análises de cátions e ânions foram feitas em um cromatógrafo de íons Dionex ICS 5000 (Thermo Scientific, EUA) (Figura 5), com as condições operacionais informadas na Tabela 3.



Figura 5: Cromatógrafo de íons Dionex ICS 5000. Fonte: Próprio autor

Tabela 3: Condições operacionais de Cromatógrafo de íons Dionex ICS 5000

Parâmetro	Sistema de cátions	Sistema de ânions
Coluna	Dionex Ion pac CS 12A	Dionex Ion pac AS19
Pré- coluna	Dionex Ion pac CS 12A	Dionex Ion pac AS19
Eluente	Hidróxido de potássio (KOH)	Ácido metanossulfônico (CH ₃ SO ₂ OH)
Vazão máxima	0,300 mL min ⁻¹	0,300 mL min ⁻¹
Pressão	200- 3000 psi	200- 3000 psi
Volume de injeção de amostra	10 µL	10 µL
Detector	Supressor de condutividade	Supressor de condutividade
amostrador	AS- AP autosampler	AS- AP autosampler
Temperatura	10°C	10°C

3.4.1.1. Curva analítica e limites de detecção e quantificação instrumentais

O equipamento foi calibrado utilizando uma curva analítica para cada tipo de íons. Para ânions foi feita uma curva utilizando padrões de F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, Br⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻ com concentração de 1000,00 mg L⁻¹ e SO₄²⁻ de concentração 10.000 mg L⁻¹ (Sigma Aldrich, EUA). Para preparo dos padrões de ânions derivados de ácidos orgânicos (CH₃COO⁻, CHOO⁻, C₂O₄²⁻, CH₂(COO)₂²⁻) foram utilizados sólidos, com massa de 0,0558 g, 0,0600 g, 0,0501 g e 0,0502 g dos respectivos ácidos. Após a adição de água ultrapura, obteve-se as soluções nas concentrações 1129,06 mg kg⁻¹, 1217,97 mg kg⁻¹, 1012,90 mg kg⁻¹ e 1016,54 mg kg⁻¹, respectivamente. Os padrões dos íons minoritários (F⁻, NO₂⁻, Br⁻, PO₄³⁻, CHOO⁻, CH₃COO⁻, CH₂(COO)₂²⁻) foram diluídos para 100 mg L⁻¹. A curva analítica foi preparada com oito pontos a partir de duas soluções “mãe”, uma com concentração 100 mg L⁻¹ (ânions majoritários) e 7,5 mg L⁻¹ (ânions minoritários) utilizadas para os três últimos pontos da curva e outra de 25,0 mg L⁻¹ (ânions majoritários) e 1,88 mg L⁻¹ (ânions minoritários) para os cinco primeiros pontos.

Para o sistema de cátions utilizou-se padrões de Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e NH₄⁺ (Sigma-Aldrich, EUA) na concentração de 1000 mg L⁻¹. Assim como para os

ânions, foram preparadas soluções “mãe” na concentração de 250 mg L⁻¹ para cátions majoritários (Na⁺, K⁺, Ca²⁺) e 33,4 mg L⁻¹ para cátions minoritários (Mg²⁺, NH₄⁺ e Li⁺) para os últimos três pontos da curva e de 50 mg L⁻¹ (majoritários) e 7,48 mg L⁻¹ (minoritários) para os cinco primeiros pontos.

O método de calibração externa foi utilizado, adotando o método dos mínimos quadrados para obtenção da curva $y = ax + b$. As curvas apresentavam concentrações, quanto aos íons majoritários, que variavam de 0,20 a 40 mg L⁻¹ para ânions e de 0,75 a 40 mg L⁻¹ para os cátions.

Para calcular os limites de detecção (LD) e quantificação instrumentais foram usados valores de desvio padrão de concentrações obtidas ($Sy1$), concentrações teóricas de cada íon ($x1$) e a média da concentração experimental obtida nas três leituras de cada ponto da curva (y_m) de acordo com a equação 1 e o limite de quantificação (LQ), de acordo com a equação 2 (SOLURI, 2005).

$$LD_{instrumental} = \frac{3,3 (Sy1 \cdot x1)}{ym}$$

Equação 1- Cálculo de limite de detecção para o cromatógrafo de íons

$$LQ_{instrumental} = 3 \cdot LD$$

Equação 2- Cálculo de limite de quantificação para o cromatógrafo de íons

3.4.1.2. Limites de detecção e de quantificação do método

Para o cálculo dos limites de detecção do método foi utilizada as medições dos sinais dos filtros de fibra de vidro brancos, os quais haviam passado por extração aquosa assim como todos os filtros de fibra de vidro com material particulado. Os filtros brancos foram analisados em duplicata. As concentrações, inicialmente dadas em µg L⁻¹, foram convertidas em µg m⁻³, a partir do volume de extração (20,0 mL), massa da tira cortada, massa do filtro branco e volume do ar amostrado. Os valores de LD e LQ calculados, estão mostrados na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4: Limites de detecção e de quantificação obtidos no cromatógrafo de íons

Íons	Instrumental		Método	
	LD (µg L ⁻¹)	LQ (µg L ⁻¹)	LD (µg m ⁻³)	LQ (µg m ⁻³)
Lítio	10,0	30,0	0,0032	0,0039
Sódio	18,0	54,0	1,7	3,2
Potássio	48,8	146,4	0,099	0,17

Magnésio	6,4	19,1	0,048	0,11
Cálcio	79,0	237,0	0,098	0,20
Fluoreto	3,5	10,6	0,10	0,18
Acetato	20,8	62,5	0,055	0,13
Formiato	16,0	48,0	0,55	1,5
Cloreto	35,6	106,7	1,9	4,2
Brometo	10,3	30,9	ND	ND
Nitrato	30,0	90,2	0,28	0,82
Sulfato	76,3	229,1	1,0	2,85
Malonato	20,4	61,3	ND	ND
Oxalato	72,6	217,7	0,023	0,052
Fosfato	149,9	449,6	ND	ND

“ND” são amostras que não obtiveram quantidade significativa nos filtros brancos.

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

A espectrometria de massas é uma técnica das mais utilizadas, devido sua versatilidade, onde pode ser utilizada em análises de misturas complexas, fornecendo um grande número de informações, o que permite identificar compostos biologicamente ativos e atingir quantificação de amostras até níveis traço de diversas matrizes (ASZYK et al., 2018). Ela pode ser utilizada juntamente com outras técnicas de separação como cromatografia líquida de alta eficiência, cromatografia em fase gasosa, por exemplo, como detector.

O funcionamento do espectrômetro de massas se baseia em três funções essenciais, sendo uma delas fazer um bombardeamento de elétrons de alta energia contra as moléculas para conversão dessas moléculas em íons, as quais são aceleradas por um campo elétrico, depois os íons são acelerados são separados de acordo com suas razões massa-carga em campo magnético ou campo elétrico e, por fim, os íons de determinada massa-carga são detectadas por um dispositivo que conta o número de íons que se chocam, a saída desse detector é amplificada e alimenta um registrador formando um gráfico de espectro de massas (PAVIA, 2001).

Pode-se utilizar a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) que vem sendo utilizada cada vez mais, pois é uma das melhores técnicas no campo da análise elementar de metais em diferentes matrizes,

já que possui propriedades únicas como alta sensibilidade, capacidade de análise multielementar, ampla faixa, além de numerosas aplicações em várias áreas como geoquímica, meio ambiente e industrial (MEERMANN; NISCHWITZ, 2018).

O funcionamento se dá com um sistema de introdução de amostra composto por nebulizador, câmara de nebulização refrigerada e tocha. A amostra sendo introduzida na forma de um aerossol formado por um nebulizador, havendo uma separação das maiores partículas das menores na câmara de nebulização. Este aerossol é conduzido para o plasma pelo fluxo do gás de nebulização sofrendo assim, dessolvatação, vaporização, atomização e ionização sequencialmente. Os íons produzidos pelo plasma são extraídos para a interface através dos cones de amostragem e skimmer. Após o skimmer, os íons passam pelas lentes iônicas, onde serão conduzidos para o analisador de massas, através da aplicação de campo magnético (BIANCHI, 2011).

As condições operacionais utilizadas no ICP-MS (Agilent 7500 ce) (Figura 6) estão listadas na Tabela 5.

Tabela 5: Condições de operação do ICP-MS Agilent 7500 ce

Parâmetros	Valores
Potência de rádio frequência	1500 W
RF matching	1,82 V
Smpl depth	8,0 mm
Torch H	0,6 mm
Torch V	1,3 mm
Carrier gas	1,00 L min ⁻¹
Make up gas	0,15 L min ⁻¹
Nebulizer pump	0,10 rps
S/C Temp	2



Figura 6: Espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado Agilent 7500 ce. Fonte: Próprio autor

3.4.2.1. Curva analítica e limites de detecção e quantificação instrumentais

Para calibração do ICP-MS foram preparadas soluções com padrões multielementares Perkin Elmer 29 (Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, V, , U, Zn, Se, Na, Ag, Sr, Tl), Perkin Elmer 17 (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Th, Tm, Y, Yb, Ho, Tb) e Perkin Elmer 12 (B, Ge, Mo, Nb, P, Re, Si, Ta, Ti, W, Zr, S) de concentração de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ e Perkin Elmer 5 (Fe, Ca, K, Mg, Na) de concentração de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Depois preparou-se seis soluções com concentrações variando de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ a $80 \mu\text{g L}^{-1}$ para padrões PE 29 e PE 12, 50 a $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ para padrão PE 5 e de 0,2 a $20 \mu\text{g L}^{-1}$ para o padrão PE 17. Além destes padrões, foram utilizados padrões de Br de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, padrões de Sn, Sb, Hg e Ti de concentração de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ e uma solução padrão de Au de concentração de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ para o preparo de mais seis soluções de concentrações variando de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ a $80 \mu\text{g L}^{-1}$ para o Sn e Ti, de 1 a $20 \mu\text{g L}^{-1}$ para o Hg, de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ a $15 \mu\text{g L}^{-1}$ para Au e de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ a $800 \mu\text{g L}^{-1}$ para o Br. Para as análises foi utilizado solução de Rh 20mg L^{-1} como padrão interno do equipamento.

Para determinar os limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) instrumentais foram feitas 10 leituras de brancos de ácido preparados com 9,5 mL de água e 0,5 mL de ácido nítrico. Para o cálculo foram utilizadas as equações 3 e 4 abaixo, onde se tem a como sendo o coeficiente angular da curva obtido a partir de sua inclinação na calibração do equipamento e S sendo o desvio da razão das intensidades de cada solução padrão pela intensidade da solução de padrão interno no equipamento.

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

Equação 3: Cálculo de limite de detecção instrumental do ICP- MS

$$LQ = \frac{10 \cdot S}{a}$$

Equação 4: Cálculo de limite de quantificação instrumental do ICP- MS

3.4.2.2. Limites de detecção e de quantificação do método

Para o cálculo de LD e LQ do método, foram utilizados filtros brancos de fibra de vidro, fornecidos pelo INEA, já que é matriz utilizada para todas as amostras analisadas nesta pesquisa. Foram cortadas duas tiras de cada filtro, alocadas no tubo de 50,0 mL e extraídos com HNO₃, conforme já detalhado anteriormente para todas as amostras analisadas. Os resultados obtidos em $\mu\text{g L}^{-1}$, foram transformados em $\mu\text{g m}^{-3}$ utilizando-se a média de volume do ar dado em m^3 , volume de extração (50,0 mL) e massa total de filtro branco, em gramas (Tabela 6).

O LD e LQ foram calculados através das equações 5 e 6 listadas abaixo, onde \bar{x} é a média da concentração de cada elemento nos filtros brancos e S , o desvio padrão das concentrações.

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

Equação 5: Cálculo de limite de detecção do método no ICP-MS

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

Equação 6: Cálculo de limite de quantificação do método no ICP- MS

Tabela 6: Limites de detecção e quantificação instrumental e do método por ICP- MS

Metal	Instrumental		Método	
	LD (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)	LD (µg m ⁻³)	LQ (µg m ⁻³)
Cu	0,37	1,2	0,0044	0,012
Fe	93	311	0,14	0,32
Ti	0,5	1,5	0,0020	0,0043
V	0,16	0,54	0,00013	0,00039
Cr	0,21	0,70	0,0012	0,0020
Mn	0,22	0,73	0,0060	0,017
Co	0,019	0,064	0,000041	0,00017
Cd	0,0079	0,026	0,00017	0,00050
Sb	0,11	0,37	0,000079	0,00021
Ba	0,14	0,45	2,0	3,4
Tl	0,0074	0,025	0,000024	0,000047
Pb	0,032	0,11	0,0012	0,0033

3.5. Determinação de Black Carbon

Determinou-se a concentração de carbono negro por meio de transmissômetro SootScanTM Model OT21 o qual mede a transmitância da radiação incidente da fonte luminosa, através de um volume de célula definida. Este instrumento mede a absorção óptica das partículas depositadas usando uma lâmpada fonte de comprimento de onda, operando a 880 nm (faixa do infravermelho que permite a medida quantitativa de BC) e apresenta como resultado um valor de atenuação proporcional à densidade de BC na amostra. Calculou-se a concentração de BC na amostra aplicando-se a equação 7:

$$BC = \frac{A_u \times ATN \cdot IR}{Q \times t \times \sigma}$$

Equação 7: Cálculo da concentração de carbono negro

Onde:

BC – concentração de carbono negro na amostra (µg m⁻³);

A_u – área útil do filtro de amostragem (cm²);

ATN IR – valor de atenuação óptica a 880 nm ($\mu\text{g cm}^{-2}$);

Q – vazão de amostragem ($\text{m}^3 \text{min}^{-1}$);

t – tempo de amostragem (min).

σ – constante sigma correspondente à transmitância do material do filtro analisado
= 12,5

Cada filtro foi analisado em triplicata, contando com filtros brancos para exclusão de interferentes oriundos do substrato de amostragem.

3.6. Avaliação estatística

Foram utilizadas ferramentas estatísticas como teste de Grubbs tanto com os dados analisados no CI quanto nos do ICP-MS através do comparativo dos valores de máximo e mínimo com valor referente ao n da amostra, com possíveis descartes de valores discrepantes. O programa R foi utilizado para tratamento de dados de concentração de material particulado e dados meteorológicos para Boxplot. O Microsoft Excel foi usado para gráficos e planilhas para interpretação e organização de alguns dados ao longo do trabalho, onde também foi feito também testes de Shapiro-Wilk para observância da normalidade dos dados e a partir deste, o teste de Mann-Whitney (não-paramétrico) para averiguação de diferença significativa de dados de concentração de PM_{10} com chuva e sem chuva, além de correlação de spearman entre os dados de PM_{10} , black carbon, íons e metais.

3.7. Aquisição de dados meteorológicos

Para avaliação de concentração de PM_{10} com e sem chuvas foram utilizados dados de precipitação das 48 h anteriores a coleta de estações próximas à da área de estudo. Para isso, a base de dados do Sistema Alerta Rio da estação “Penha” foi usada para a avaliação de Bonsucesso, a da estação “Avenida Brasil/Mendanha” para avaliação de Gericinó e a estação “Santa Teresa” para estação Centro. Para a região de Duque de Caxias foram utilizados dados de chuvas da base de dados do INEA da estação “Duque de Caxias- Vila São Luiz”.

4. Resultados

4.1. Concentração de material particulado – 2010 - 2019

Os padrões nacionais vigentes em parte do estudo eram da Resolução n° 3 de 1990 do CONAMA a qual foi utilizada até 2018. Atualmente os limites recomendados são de acordo com a Resolução 491 de novembro de 2018 (CONAMA), os quais estão listados na Tabela 7.

Tabela 7: Limites de concentração de material particulado grosso (PM₁₀) recomendados na Resolução no. 3 (1990) e no. 491 (2018) no Brasil.

		1990	2018			
Padrões de qualidade do ar		Padrão final	PI-1	PI-2	PI-3	PF*
PM ₁₀ (µg m ⁻³)	24 h	150**	120	100	75	50
	Média Anual	50	40	35	30	20

*PF= valores recomendados pela OMS desde 2005 vigente no período do estudo.

**Não podendo ser ultrapassado mais de 1x ano.

A Figura 7 mostra as concentrações médias anuais nos locais estudados no período de 2010 a 2019.

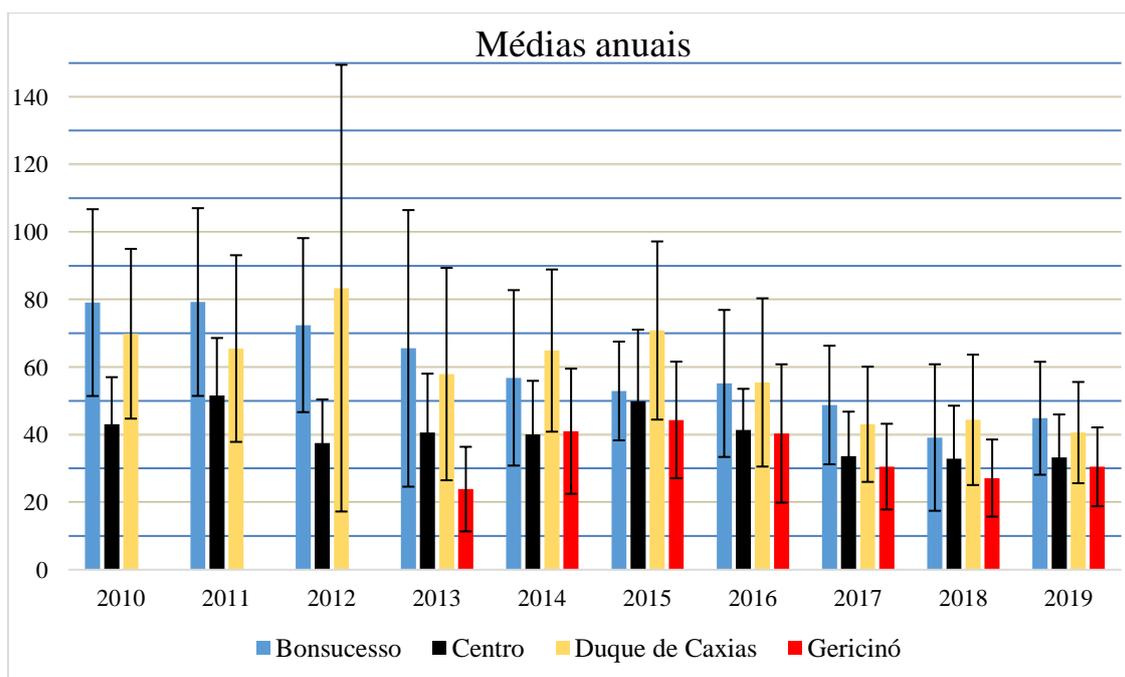


Figura 7: médias anuais de PM₁₀ ao longo de 2010 a 2019

A partir da análise de todos os anos, foi possível observar que as maiores médias anuais de concentrações foram obtidas na estação Bonsucesso com valores que variaram de 39 a 79 $\mu\text{g m}^{-3}$. A mesma está localizada à margem da Avenida Brasil, que tem intenso tráfego de veículos pesados, os quais usam diesel como combustível e são grandes emissores de PM.

Na estação Duque de Caxias foi possível observar que em todos os anos houve ultrapassagens dos limites recomendados (50 $\mu\text{g m}^{-3}$), com exceção de 2017 (43 $\mu\text{g m}^{-3}$). Em 2018, sob nova regulamentação (padrão intermediário I - 40 $\mu\text{g m}^{-3}$), a concentração foi de 44 $\mu\text{g m}^{-3}$ e em 2019 foi de 41 $\mu\text{g m}^{-3}$ ultrapassando os limites, o que se deve a possível influência de tráfego veicular oriunda de tráfego presente ao longo de todos os dias, pois esta estação se localiza no centro de Duque de Caxias, onde é notabilizado por ser o centro comercial, presença de universidades, além de proximidade da Avenida Brigadeiro Lima e Silva, a qual é de saída da rodovia Washington Luiz (BR-040), por onde linhas de ônibus intermunicipais e outros veículos têm acesso à cidade.

Na estação Centro, ao contrário do que ocorreu na estação Duque de Caxias, apenas no ano de 2011 a concentração anual ultrapassou ligeiramente o padrão (51 $\mu\text{g m}^{-3}$). Nos demais anos do estudo, as concentrações médias anuais ficaram abaixo dos limites recomendados pelo CONAMA. Neste local, pode haver maior dispersão

de material particulado comparado com as outras estações, devido à proximidade da Baía de Guanabara.

Para estação de Gericinó foram obtidos dados apenas a partir de 2013. Em nenhum dos anos de estudo foram encontradas concentrações médias anuais acima dos limites vigentes, mas pôde ser observado que a maiores concentrações médias anuais foram encontradas entre 2014-2016, tendo em vista que essa região passou por muitas obras devido ao fato de ser próxima de locais de prova dos Jogos Olímpicos de 2016, estando a apenas 0,3 km do parque olímpico de Deodoro. Podendo ser notado que já no ano seguinte (2017), as médias anuais voltaram a cair novamente, o que pode ser relacionado com a criação da linha BRT (transporte rápido por ônibus, do inglês, *bus rapid transit*) trasnsoímpica que de certa forma ajudou a reduzir o número de veículos que passavam por essa região (JUSTO et al., 2020).

As maiores concentrações médias anuais foram registradas de 2010 a 2012, em especial para Bonsucesso e Duque de Caxias, as quais ultrapassaram o valor recomendado ela resolução CONAMA de 1990. De um modo geral, se observa um decréscimo das concentrações anuais em todos os pontos ao longo do tempo. Isso decorre, provavelmente, por melhorias nos combustíveis e motores, assim como finalização de obras. De acordo com a OMS é necessário cada vez mais reduzir as emissões para evitar doenças e mortes prematuras. Com base nesta premissa, a OMS publicou novas diretrizes para os padrões de qualidade do ar em 2021, que estão na Tabela 8.

Tabela 8: Limites recomendados pela OMS em 2021.

Poluente	Período de amostragem	Períodos provisórios (2005)				Limite recomendado (2021)
		1	2	3	4	
PM ₁₀ (µg m ⁻³)	24 h	150	100	75	50	45
	Média	70	50	30	20	15
	Anual					

Se for considerado o novo limite da OMS (15 µg m⁻³), nenhuma estação estaria em adequação em nenhum dos anos do estudo. A menor concentração média anual foi obtida em 2013 na estação Gericinó (24 µg m⁻³).

4.2. Avaliação da influência da precipitação nos níveis de material particulado

A condições meteorológicas, tais como ventos, umidade relativa e precipitação são fatores de fundamental importância na análise, discussão e interpretação da concentração de material particulado na atmosfera devido a capacidade de remoção e dispersão. Alguns estudos mostram a redução das concentrações de material particulado em períodos chuvosos (DO COUTO et al., 2020). Em um estudo realizado por SANTOS; CARVALHO; REBOITA, (2016) na região metropolitana do Rio de Janeiro na análise de material particulado (PM₁₀) os autores observaram que as concentrações mais altas foram encontradas principalmente entre os meses de junho e agosto. Isso se deve ao fato de a região sudeste do Brasil, nesse período, estar sob influência do Anticiclone subtropical do Atlântico Sul (ASAS) o qual faz com que ventos sejam mais fracos, céu claro e haja subsidência do ar, o que gera dificuldade de formação de nuvens facilitando a inversão térmica e dificultando a dispersão de poluentes. Em um estudo realizado por ZHANG *et al.*, (2018) em Wuhan (China), foram avaliadas as concentrações de PM_{2.5} e PM₁₀ sob influência de ventos com diferentes velocidades e direções e de chuvas. Nele foi possível constatar que as concentrações de PM₁₀ foram menores com aumento da velocidade dos ventos, mas somente em velocidades menores que 3,4 m s⁻¹, porque acima disso há aumento da concentração pois ocorre ressuspensão do solo, o que aumenta a formação de material particulado de moda grossa. Já sob efeito de precipitação foi observada uma diminuição, principalmente nas concentrações de PM_{2.5} com queda em 28 % do seu valor.

Partindo dessas observações sobre a importância da precipitação nas concentrações de material particulado, foi realizada uma avaliação estatística para os anos estudados.

2010

No ano de 2010 há dados de precipitação apenas para Bonsucesso, Duque de Caxias e Centro. A Figura 8 mostra a variabilidade das concentrações de PM_{10} com a precipitação.

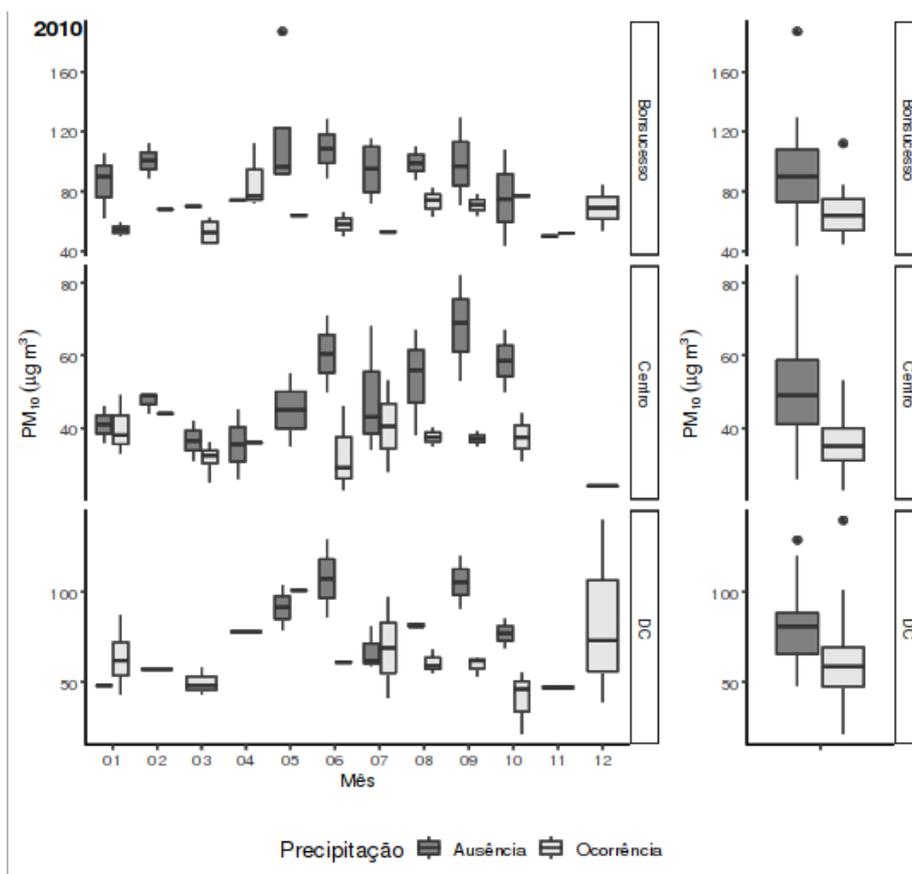


Figura 8: Boxplot da concentração de material particulado (PM_{10}) nas estações de monitoramento (Centro, Bonsucesso e Duque de Caxias) ao longo do ano de 2010 em ocorrência e ausência de chuva.

As concentrações diárias variaram de 21 a 187 $\mu g m^{-3}$, enquanto que o volume de precipitação diário variou de 0,2 a 126 mm. Na ausência de chuva, a concentração diária atingiu o valor máximo em torno de 120-130 $\mu g m^{-3}$ em Bonsucesso (setembro) e Duque de Caxias (junho) e 80 $\mu g m^{-3}$ no Centro (setembro). Por outro lado, em presença de chuvas as concentrações foram reduzidas, com valores mínimos entre 21-23 $\mu g m^{-3}$ para Duque de Caxias (outubro) e Centro (junho) e de 45 $\mu g m^{-3}$ para Bonsucesso (março). O volume de precipitação

nestes dias foi de 30 mm para Duque de Caxias, 1,8 mm para Centro e 37 mm para Bonsucesso. A chuva teve influência sobre os níveis de PM_{10} , sendo observada uma anomalia na estação centro em que a menor concentração foi num dia de baixo volume de precipitação, porém no mês de março, foi obtida concentração também muito baixa ($25 \mu\text{g m}^{-3}$) com volume de 70 mm de precipitação no dia da amostragem, além de uma anomalia na estação Duque de Caxias com alta concentração de material particulado em dia com precipitação.

Quanto ao comparativo das médias anuais, em ausência de precipitação, pode ser observada que a estação com as maiores concentrações foi Bonsucesso com uma distribuição simétrica dos dados tendo sua mediana em torno de $90 \mu\text{g m}^{-3}$, assim como a estação Duque de Caxias que apresentou uma distribuição assimétrica negativa com sua mediana em torno de $90 \mu\text{g m}^{-3}$ também. A estação Centro dentre as três obteve menores concentrações sendo uma distribuição simétrica de seus dados, todavia sua mediana foi em $50 \mu\text{g m}^{-3}$. Sob ocorrência de precipitação, todas as estações tiveram concentrações realmente sofrendo um decréscimo quando comparadas com as em ausência de precipitação, sugerindo que houve remoção de parte do PM da atmosfera.

2011

Ao longo do ano de 2011, conforme Figura 9, pode ser observado as médias mensais de concentração de material particulado sob ocorrência, ou não, de precipitação para as estações de Bonsucesso, Centro e Duque de Caxias.

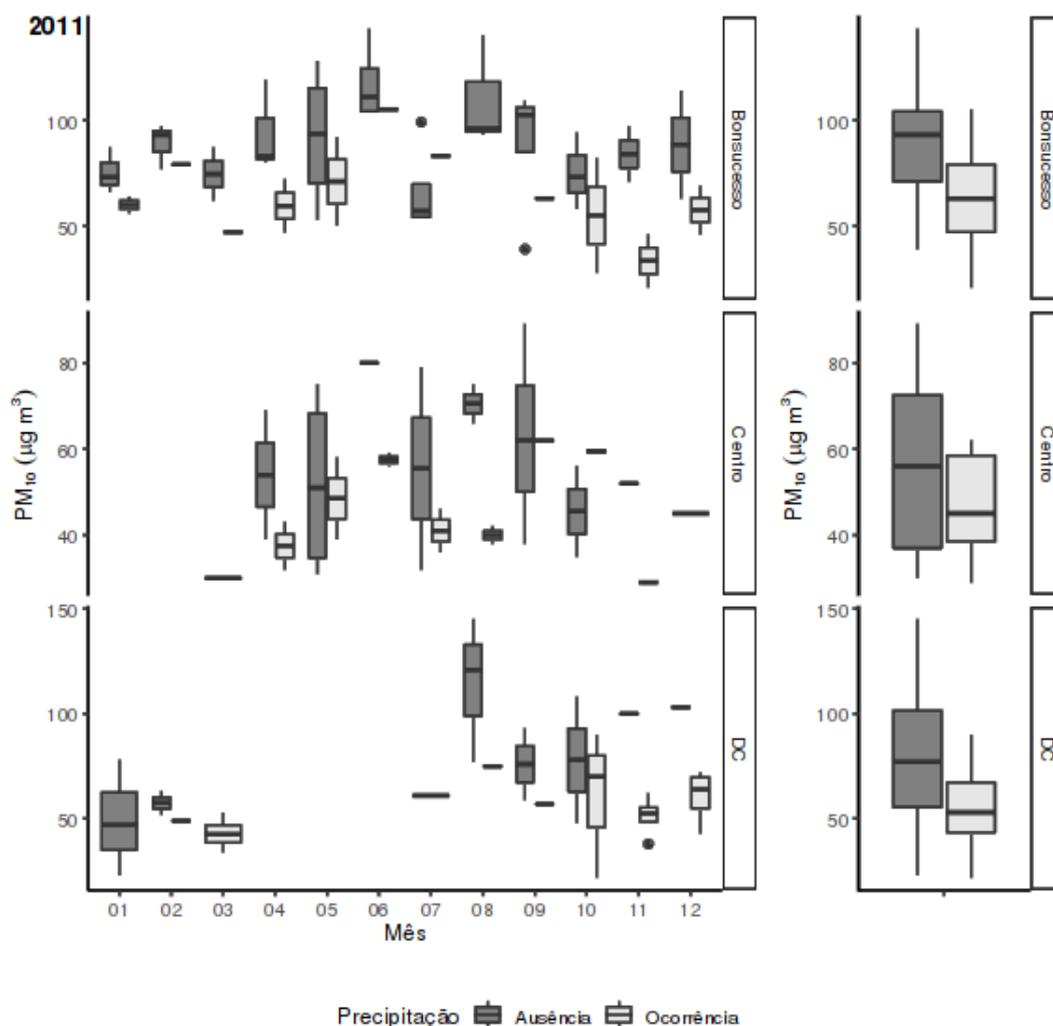


Figura 9: BoxPlot da concentração de material particulado (PM₁₀) nas estações de monitoramento (Bonsucesso, Centro e Duque de Caxias) ao longo do ano de 2011 em ocorrência e ausência de chuva.

As concentrações diárias variaram de 21 a 145 $\mu\text{g m}^{-3}$, enquanto o volume de precipitação variou de 0,2 a 314 mm. Sob ausência de chuvas, a concentração diária atingiu valor máximo de 145 $\mu\text{g m}^{-3}$ para Duque de Caxias (agosto), 143 $\mu\text{g m}^{-3}$ Bonsucesso (junho) e de 89 $\mu\text{g m}^{-3}$ para o Centro (setembro). Já sob ocorrência de precipitação, como esperado, foi encontrada uma queda nas concentrações nas três estações sendo obtidas concentrações mínimas locais de 21 $\mu\text{g m}^{-3}$ para a estação Bonsucesso em novembro, 22 $\mu\text{g m}^{-3}$ para a estação Duque de Caxias em outubro e 32 $\mu\text{g m}^{-3}$ para a estação Centro em abril. O volume de precipitação nestes dias foi de 20 mm para Bonsucesso, 24 mm para Duque de Caxias e 154 mm para o Centro. Com isso foi possível observar que em dias de grandes volumes de

precipitação, as concentrações sofreram queda de seus valores devido a remoção de material particulado da atmosfera.

Quanto aos valores de médias anuais, comparando-se as três estações estudadas pode ser observado na ausência de precipitação intervalos similares de dispersão dos dados entre as três estações com Bonsucesso apresentando maior valor de mediana com assimetria negativa dos dados e Duque de Caxias uma simetria dos dados, ou seja, a mediana dos dados anuais de Bonsucesso está mais próxima das maiores concentrações e já Duque de Caxias não, sendo a maioria dos dias em igual distância da mediana ($75 \mu\text{g m}^{-3}$). Já em ocorrência de precipitação a estação que apresentou menores concentrações foi Duque de Caxias com uma assimetria positiva dos dados e mediana em torno de $50 \mu\text{g m}^{-3}$, assim como a estação Centro que teve um maior intervalo interquartilico, porém assimetria dos dados e mediana em torno de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ e a estação Bonsucesso foi a que mais se diferenciou das demais tendo a mediana dos dados acima de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ com uma distribuição simétrica dos dados.

2012

Ao longo do ano de 2012 pode ser observado para as estações de Bonsucesso, Duque de Caxias e Centro tanto a dispersão de dados de concentração mensal de cada estação como as médias anuais de dispersão da concentração em cada uma das estações (Figura 10).

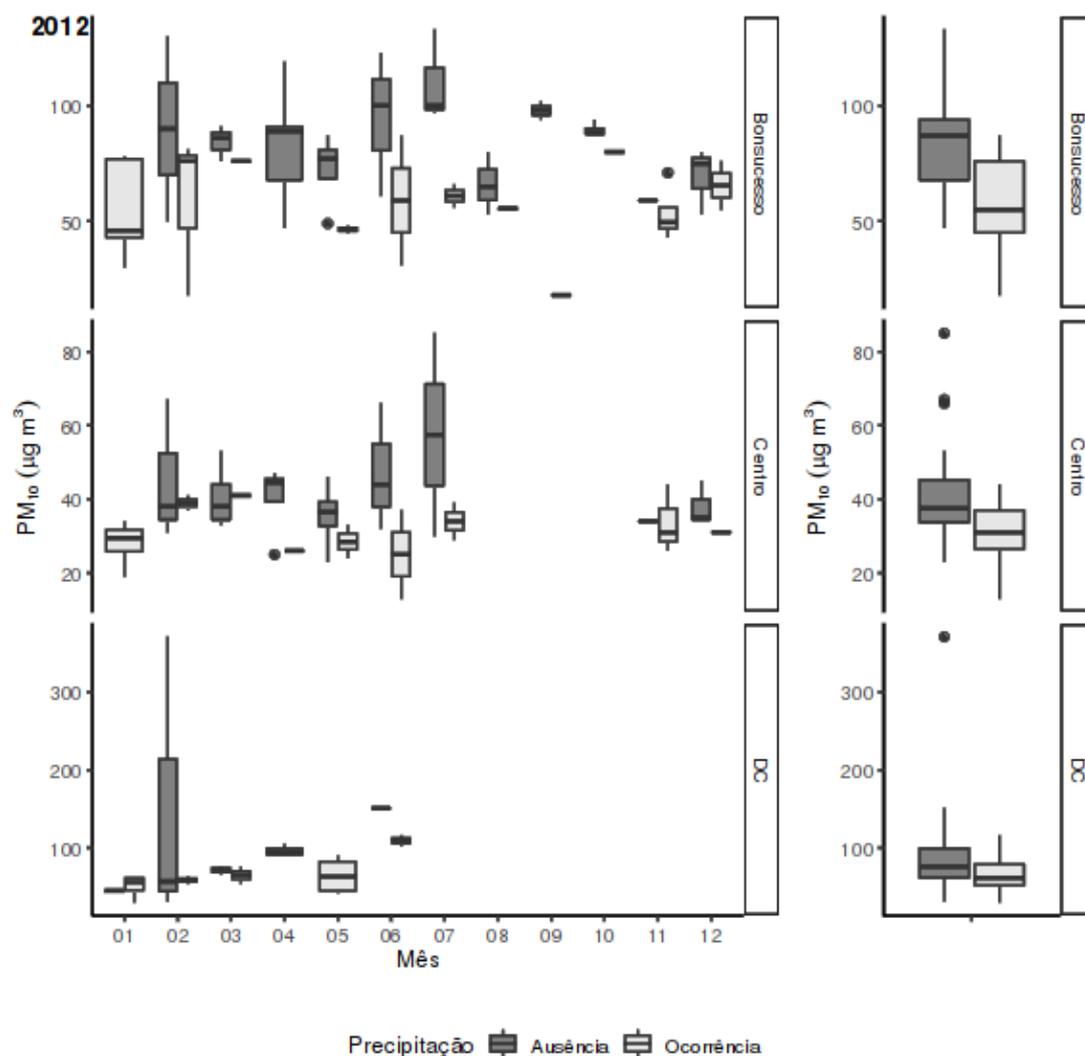


Figura 10: Boxplot da concentração de material particulado (PM₁₀) nas estações de monitoramento (Bonsucesso, Centro e Duque de Caxias) ao longo do ano de 2012 em ocorrência e ausência de chuva.

As concentrações diárias variaram de 13 a 151 $\mu\text{g m}^{-3}$. O volume de precipitação acumulado diário variou de 0,2 a 151 mm. Sob ausência de precipitação as maiores concentrações encontradas foram de 371 $\mu\text{g m}^{-3}$ em Duque de Caxias (fevereiro), 133 $\mu\text{g m}^{-3}$ em Bonsucesso (julho) e de 85 $\mu\text{g m}^{-3}$ na estação Centro (julho). Já sob dias de ocorrência de chuva, se observa uma queda das concentrações em que foram encontradas concentrações mínimas de 18 $\mu\text{g m}^{-3}$ em Bonsucesso no mês de fevereiro e de setembro em que houve 29 mm e 19 mm de precipitação, respectivamente. Na estação Centro a menor concentração encontrada foi de 13 $\mu\text{g m}^{-3}$ no mês de junho com volume de 45 mm e na estação Duque de

Caxias a concentração mínima foi de $30 \mu\text{g m}^{-3}$ no mês de janeiro com volume de 13 mm.

Quanto as médias anuais das três estações, Bonsucesso teve maior dispersão dos valores de concentração tanto para ocorrência como para ausência de precipitação, sendo possível observar para todas as estações queda na média na concentração de material particulado de ausência para ocorrência de precipitação. As maiores concentrações foram observadas sob ausência de chuvas para Bonsucesso e Duque de Caxias em torno de $80 \mu\text{g m}^{-3}$ e Centro tendo como maior concentração em torno de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ desconsiderando os valores *outliers* (discrepantes). As menores concentrações ficaram por conta dos dias de chuvas em que a estação Duque de Caxias se destacou com uma baixa dispersão dos dados, embora a estação com menor concentração dos dados tenha sido a estação Centro com uma dispersão simétrica dos dados e assim como em 2011. A estação Bonsucesso foi a que teve as maiores concentrações em dias chuvosos e a maior dispersão na série de dados e Duque de Caxias obtiveram altas concentrações mesmo em dias com precipitação.

2013

Ao longo do ano de 2013 pode ser observado para as estações de Bonsucesso, Duque de Caxias, Centro e Gericinó tanto a dispersão de dados de concentração mensal de cada estação como as médias anuais de dispersão da concentração em cada uma das estações, tanto em ausência, como sob ocorrência de precipitação (Figura 11).

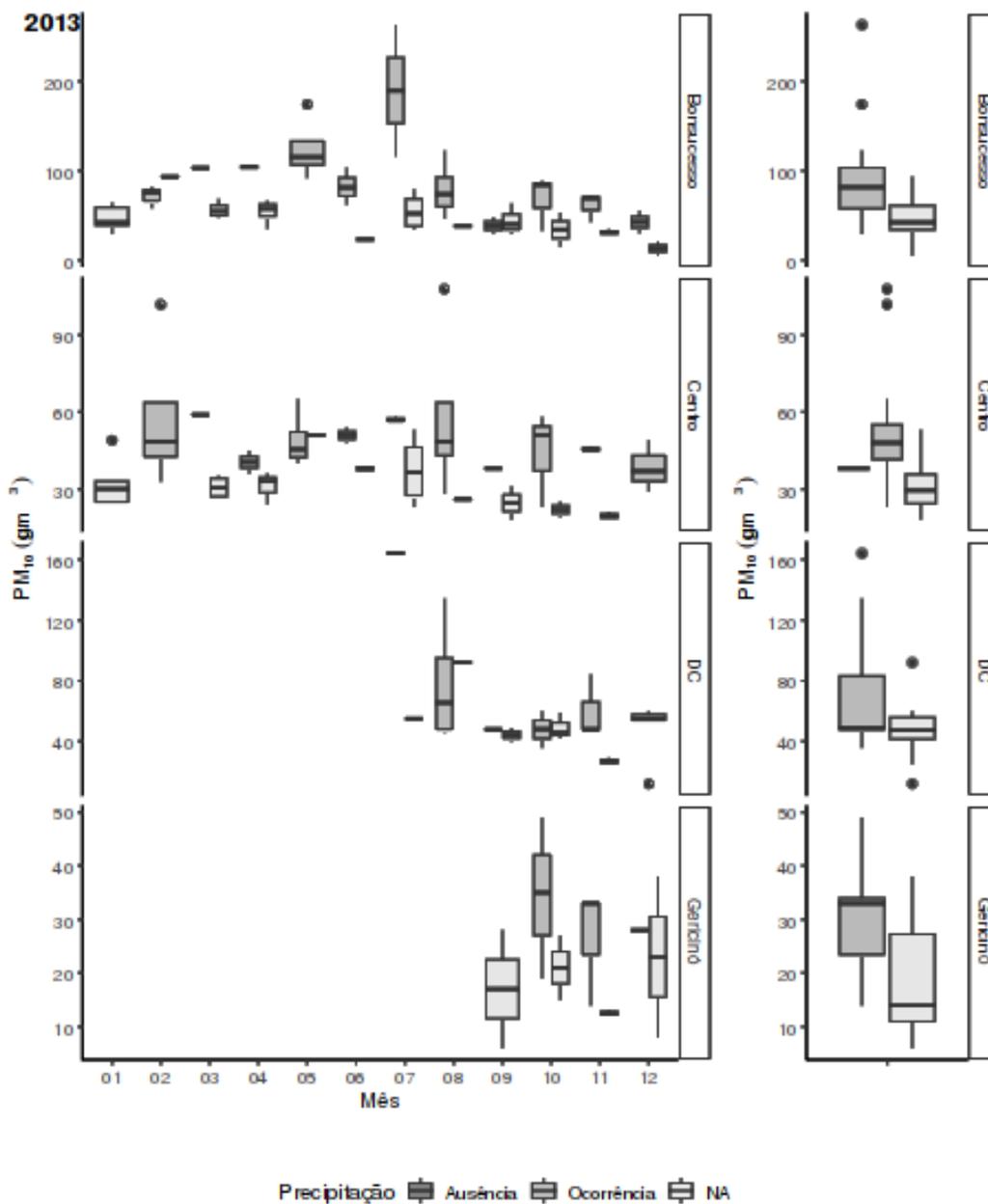


Figura 11: Boxplot da concentração de material particulado (PM₁₀) nas estações de monitoramento (Bonsucesso, Centro, Duque de Caxias e Gericinó) ao longo do ano de 2013 em ocorrência e ausência de chuva.

As concentrações diárias variaram de 5 a 263 $\mu\text{g m}^{-3}$. O volume de precipitação diário variou de 0,6 a 185 mm. Sob ausência de precipitação as maiores concentrações encontradas foram de 263 $\mu\text{g m}^{-3}$ em Bonsucesso (julho), 108 $\mu\text{g m}^{-3}$ no Centro (agosto), 164 $\mu\text{g m}^{-3}$ em Duque de Caxias (agosto) e de 49 $\mu\text{g m}^{-3}$ em Gericinó (outubro). Já sob ocorrência de precipitação, foram encontradas as concentrações mínimas de 5 $\mu\text{g m}^{-3}$ em Bonsucesso (dezembro) com volume de 0,6 mm, de 8 $\mu\text{g m}^{-3}$ em Gericinó com volume de 89 mm de precipitação no mês de

dezembro, $18 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação centro com volume de 22 mm em novembro e $12 \mu\text{g m}^{-3}$ em Duque de Caxias com 128 mm de precipitação no mês de dezembro.

Quanto às médias anuais, a estação que demonstrou maior concentração na ausência de chuva foi Bonsucesso, com uma dispersão simétrica dos dados tendo valor máximo acima de $100 \mu\text{g m}^{-3}$, além de dois valores *outliers*. Em Duque de Caxias também foi registrado um *outlier* acima de $160 \mu\text{g m}^{-3}$ com uma distribuição assimétrica positiva com mediana em torno de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ e a estação Gericinó. Em ocorrência de chuva houve maior destaque também para Bonsucesso, que apresentou um comportamento anômalo tendo máximo em $100 \mu\text{g m}^{-3}$, porém com mediana próxima a $50 \mu\text{g m}^{-3}$, sendo a sua série assimétrica positiva. Tendo como destaque a estação Gericinó, que obteve as menores concentrações tendo a mediana em torno de $15 \mu\text{g m}^{-3}$ numa dispersão assimetricamente positiva.

2014

Ao longo do ano de 2014 pode ser observado para as estações de Bonsucesso, Duque de Caxias, Centro e Gericinó tanto a dispersão de dados de concentração mensal de cada estação como as médias anuais de dispersão da concentração em cada uma das estações, tanto em ausência, como sob ocorrência de precipitação (Figura 12).

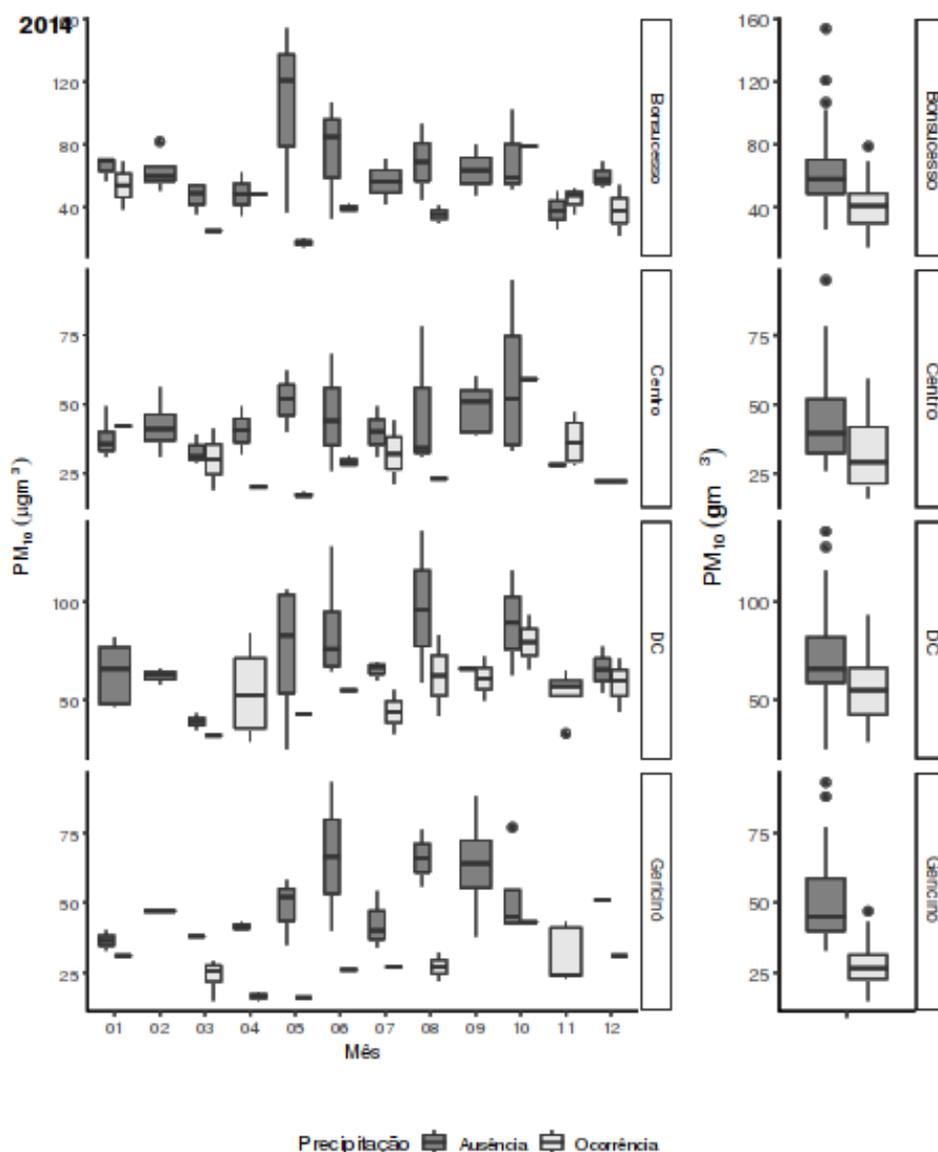


Figura 12: Boxplot da concentração de material particulado (PM_{10}) nas estações de monitoramento (Bonsucesso, centro, Duque de Caxias e Gericinó) ao longo do ano de 2014 em ocorrência e ausência de chuva.

As concentrações diárias variaram de 15 a $154 \mu\text{g m}^{-3}$ e o volume de precipitação variou de 0,4 a 76 mm. Sob ausência de precipitação, as maiores concentrações observadas foram $154 \mu\text{g m}^{-3}$ em Bonsucesso (maio), $136 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação Duque de Caxias (agosto), $95 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação centro (outubro) e $93 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação Gericinó no mês de junho. Enquanto sob ocorrência de precipitação, houve um decréscimo nas concentrações de material particulado sendo obtidas concentrações mínimas de $15,4 \mu\text{g m}^{-3}$ em Bonsucesso no mês de maio com volume de precipitação de 21 mm, $15 \mu\text{g m}^{-3}$ em Gericinó com 4 mm no mês de abril, 16

$\mu\text{g m}^{-3}$ no Centro com 21 $\mu\text{g m}^{-3}$ em maio e 29 $\mu\text{g m}^{-3}$ em Duque de Caxias com 1,4 mm no mês de abril.

Quanto ao comparativo das médias anuais de todas as estações, pode-se destacar que, em ausência de precipitação, na estação Duque de Caxias com 2 *outliers*, com assimetria positiva com mediana de 70 $\mu\text{g m}^{-3}$, Bonsucesso com valores próximos de 60 $\mu\text{g m}^{-3}$, sendo que durante o ano todo ocorreu três valores *outliers*, que na avaliação mensal não puderam ser observados e uma distribuição simétrica de seus dados. A estação Centro se destaca como a de menor valor de mediana e uma distribuição assimétrica levemente positiva da série de dados indicando maior número de valores abaixo de 50 $\mu\text{g m}^{-3}$. Já em casos de ocorrência de precipitação, foram observadas a diminuição das concentrações médias em todas as estações, se destacando a estação Gericinó que apresenta mediana em 25 $\mu\text{g m}^{-3}$ com uma distribuição simétrica com uma baixa dispersão dos dados, enquanto a estação Duque de Caxias foi a que obteve maior valor de mediana (50 $\mu\text{g m}^{-3}$) também com uma distribuição simétrica dos dados.

2015

Ao longo do ano de 2015 pode ser observado para as estações de Bonsucesso, Duque de Caxias, Centro e Gericinó tanto a dispersão de dados de concentração mensal de cada estação como as médias anuais de dispersão da concentração em cada uma das estações, tanto em ausência, como sob ocorrência de precipitação (Figura 13).

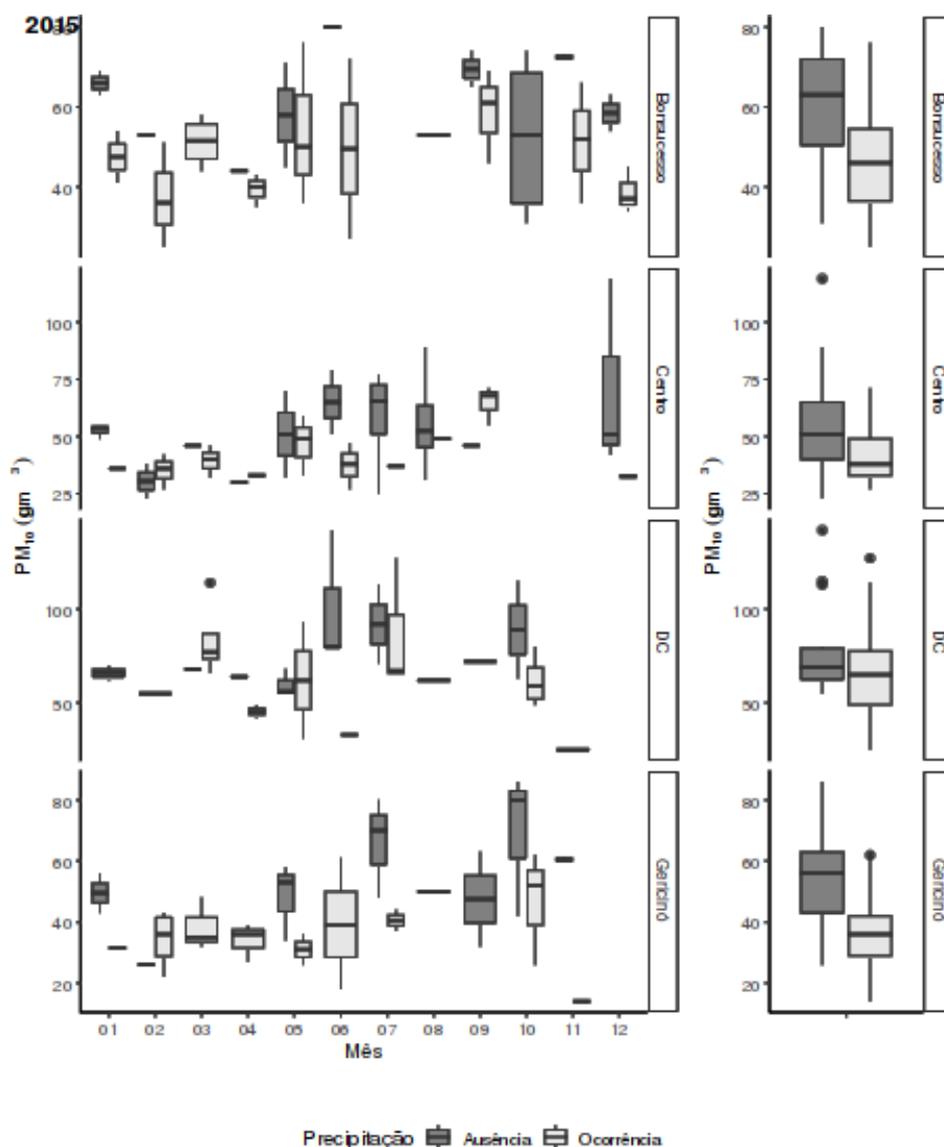


Figura 13: Boxplot da concentração de material particulado (PM_{10}) nas estações de monitoramento (Bonsucesso, Centro, Duque de Caxias e Gericinó) ao longo do ano de 2015 em ocorrência e ausência de chuva.

As concentrações diárias variaram de 14 a $142 \mu\text{g m}^{-3}$, enquanto os volumes de precipitação diários variaram de 1 a 101 mm. Sob ausência de precipitação, os maiores valores de concentração encontrados foram de $80 \mu\text{g m}^{-3}$ (junho) para a estação Bonsucesso, $119 \mu\text{g m}^{-3}$ para a estação Centro (dezembro), $142 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação Duque de Caxias (junho) e $86 \mu\text{g m}^{-3}$ em Gericinó (outubro). Já sob ocorrência de precipitação, foram observadas as menores concentrações nas estações estudadas e os menores valores obtidos foram de $25 \mu\text{g m}^{-3}$ no mês de fevereiro com 20 mm de precipitação na estação Bonsucesso; $27 \mu\text{g m}^{-3}$ no mês de fevereiro com 21 mm na estação Centro, embora houvessem duas concentrações

menores que essas em dias de ausência de chuvas ($23 \mu\text{g m}^{-3}$ em fevereiro e $25 \mu\text{g m}^{-3}$ em julho). Na estação Duque de Caxias foram encontrados $25 \mu\text{g m}^{-3}$ no mês de novembro com 35 mm de precipitação e em Gericinó a menor concentração encontrada foi de $14 \mu\text{g m}^{-3}$ no mês e novembro com 31 mm de precipitação.

Quanto ao comparativo das estações ao longo do ano, em ausência de chuvas as maiores concentrações de PM foram encontradas na estação Duque de Caxias com 3 *outliers* e com mediana de $70 \mu\text{g m}^{-3}$ com uma assimetria positiva dos dados e baixa dispersão dos dados. Já sob ocorrência de chuvas se observou que conforme o esperado houve uma queda da média das concentrações comparado com dados em dias sem chuva e nesse cenário, a estação que mais se destacou foi a estação Gericinó em que se observou mediana dos dados sendo abaixo dos $40 \mu\text{g m}^{-3}$ e uma assimetria levemente negativa e com valores abaixo dos de $20 \mu\text{g m}^{-3}$.

2016

Ao longo do ano de 2016 pode ser observado para as estações de Bonsucesso, Duque de Caxias, Centro e Gericinó tanto a dispersão de dados de concentração mensal de cada estação como as médias anuais de dispersão da concentração em cada uma das estações, tanto em ausência, como sob ocorrência de precipitação (Figura 14).

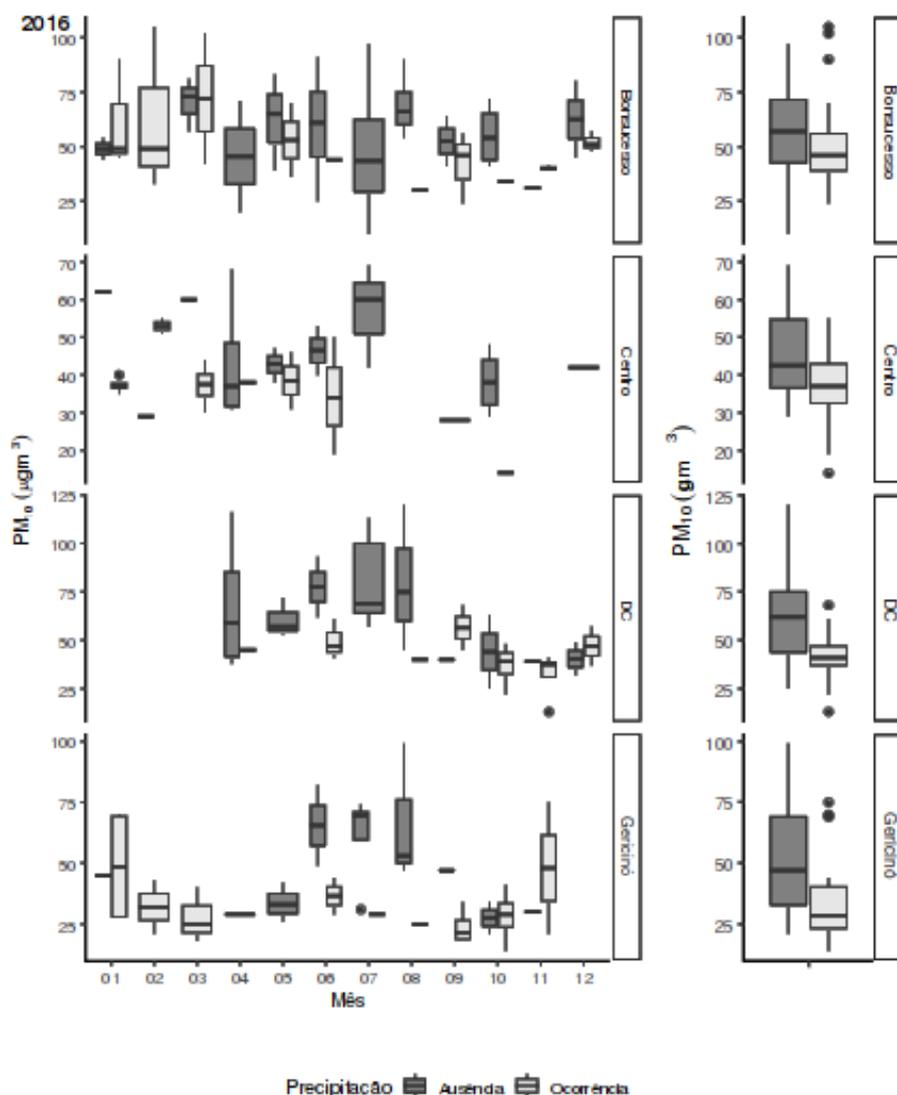


Figura 14: Boxplot da concentração de material particulado (PM_{10}) nas estações de monitoramento (Bonsucesso, Centro, Duque de Caxias e Gericinó) ao longo do ano de 2016 em ocorrência e ausência de chuva.

As concentrações diárias variaram de 10 a $120 \mu\text{g m}^{-3}$ enquanto os volumes de precipitação variaram de 0,2 a 160 mm. Na análise sob ausência de precipitação as maiores concentrações encontradas variaram de 69 a $120 \mu\text{g m}^{-3}$ nos meses de julho e agosto. Sob ocorrência de chuvas, em geral, se observou uma queda nas concentrações de material particulado, porém na estação Bonsucesso houve uma anomalia em que concentrações altas em janeiro ($90 \mu\text{g m}^{-3}$), fevereiro ($105 \mu\text{g m}^{-3}$) e março ($102 \mu\text{g m}^{-3}$) mesmo com volume de precipitação entre 19 e 39 mm. A concentração mínima encontrada em cada estação foi de $24 \mu\text{g m}^{-3}$ para estação Bonsucesso no mês de setembro com 16 mm de precipitação; $19 \mu\text{g m}^{-3}$ para estação centro no mês de junho com 8 mm de precipitação; $13 \mu\text{g m}^{-3}$ para a estação Duque

de Caxias no mês de novembro com 23 mm e $14 \mu\text{g m}^{-3}$ para Gericinó em outubro com 1,4 mm de precipitação.

Quanto ao comparativo geral ao longo do ano, em situação de ausência de chuvas foram encontradas concentrações de material particulado em Duque de Caxias em torno de $70 \mu\text{g m}^{-3}$ com distribuição levemente assimétrica positiva, além de maior concentração de material particulado tendo máximo em $125 \mu\text{g m}^{-3}$, enquanto Gericinó foi a que apresentou menores concentração anuais dentre as 4 estações com mediana em torno de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ e tendo uma distribuição simétrica dos dados ao longo do ano. Já para ocorrência de chuvas, foi observado que em todas as estações houve decréscimo das concentrações de PM, podendo se destacar a estação Bonsucesso ($50 \mu\text{g m}^{-3}$) com uma dispersão levemente assimétrica positiva ao longo de todo o ano, além de ter três valores *outliers* acima de $100 \mu\text{g m}^{-3}$. A estação que teve menores concentrações ao longo do ano foi a de Gericinó, a exemplo do que também ocorreu em ausência de chuvas, obtendo mediana dos dados em torno de $25 \mu\text{g m}^{-3}$.

2017

Ao longo do ano de 2017 pode ser observado para as estações de Bonsucesso, Duque de Caxias, Centro e Gericinó tanto a dispersão de dados de concentração mensal de cada estação como as médias anuais de dispersão da concentração em cada uma das estações, tanto em ausência, como sob ocorrência de precipitação (Figura 15).

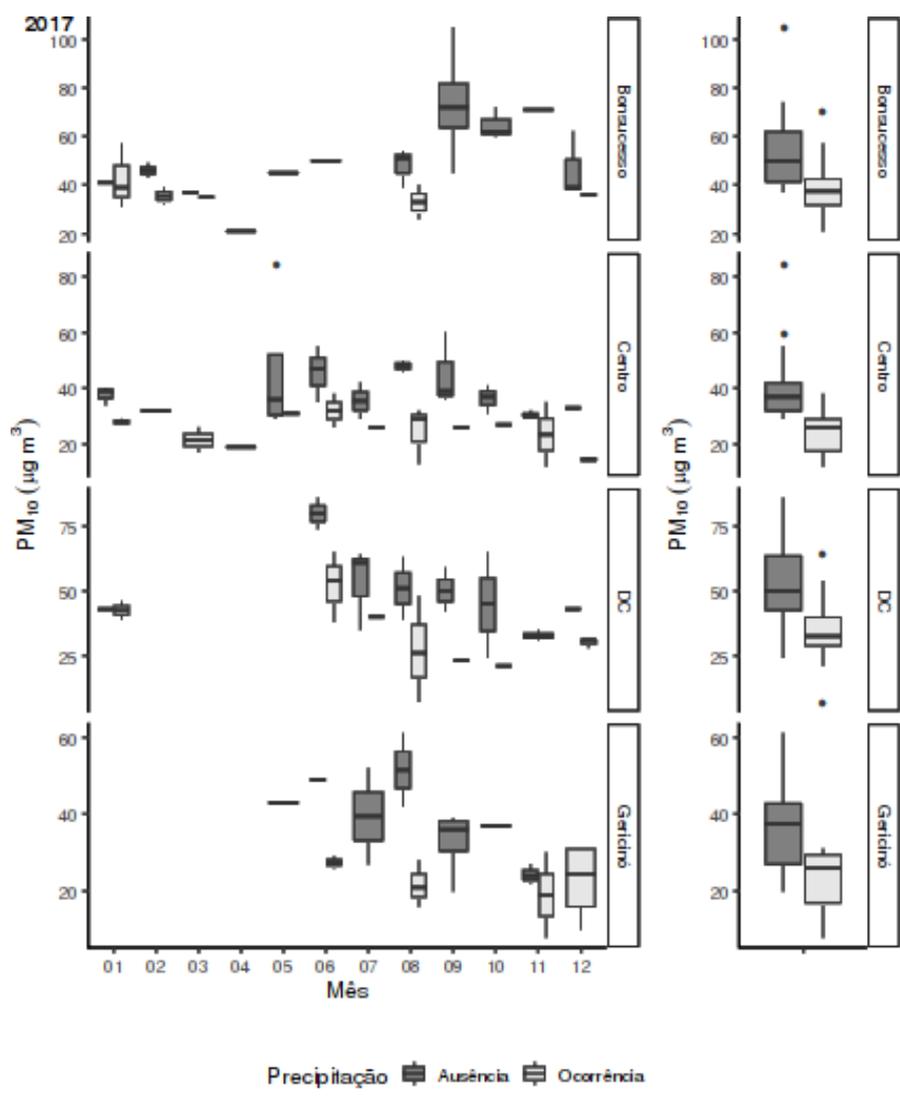


Figura 15: Boxplot da concentração de material particulado (PM_{10}) nas estações de monitoramento (Bonsucesso, Centro, Duque de Caxias e Gericinó) ao longo do ano de 2017 em ocorrência e ausência de chuvas.

As concentrações de material particulado diárias ao longo de 2017, variaram de 7 a $105 \mu\text{g m}^{-3}$, enquanto os volumes de precipitação variaram de 0,4 a 161 mm. Sob ausência de precipitação as maiores concentrações encontradas foram de $105 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação Bonsucesso (setembro), $85 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação Centro (maio), $86 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação Duque de Caxias (junho) e $61 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação Gericinó (agosto). Já sob ocorrência de chuvas foi observado que houve diminuição das concentrações de material particulado, com concentrações mínimas de $21 \mu\text{g m}^{-3}$ em Bonsucesso no mês de abril com 12 mm de precipitação; $12 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação Centro no mês de novembro com 30 mm de precipitação; $7 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação Duque

de Caxias no mês de agosto com 17 mm e $10 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação Gericinó em dezembro com 5 mm de chuvas.

Quanto ao comparativo geral, sob ausência de chuvas foi observada maior mediana na estação Bonsucesso sendo similar a estação Duque de Caxias em $50 \mu\text{g m}^{-3}$, se diferenciando no sentido do limite máximo em Duque de Caxias ser maior, em torno de $100 \mu\text{g m}^{-3}$ e Gericinó se destacando como a de menor concentração com mediana em torno de $38 \mu\text{g m}^{-3}$. Já sob ocorrência de precipitação houve similaridade de baixos valores de mediana em torno de $30 \mu\text{g m}^{-3}$ para todas as estações tendo um destaque maior para Gericinó, a qual teve limite mínimo em torno de $5 \mu\text{g m}^{-3}$ com uma série assimétrica negativa dos dados.

2018

Ao longo do ano de 2018 pode ser observado para as estações de Bonsucesso, Duque de Caxias, Centro e Gericinó tanto a dispersão de dados de concentração mensal de cada estação como as médias anuais de dispersão da concentração em cada uma das estações, tanto em ausência, como sob ocorrência de precipitação (Figura 16).

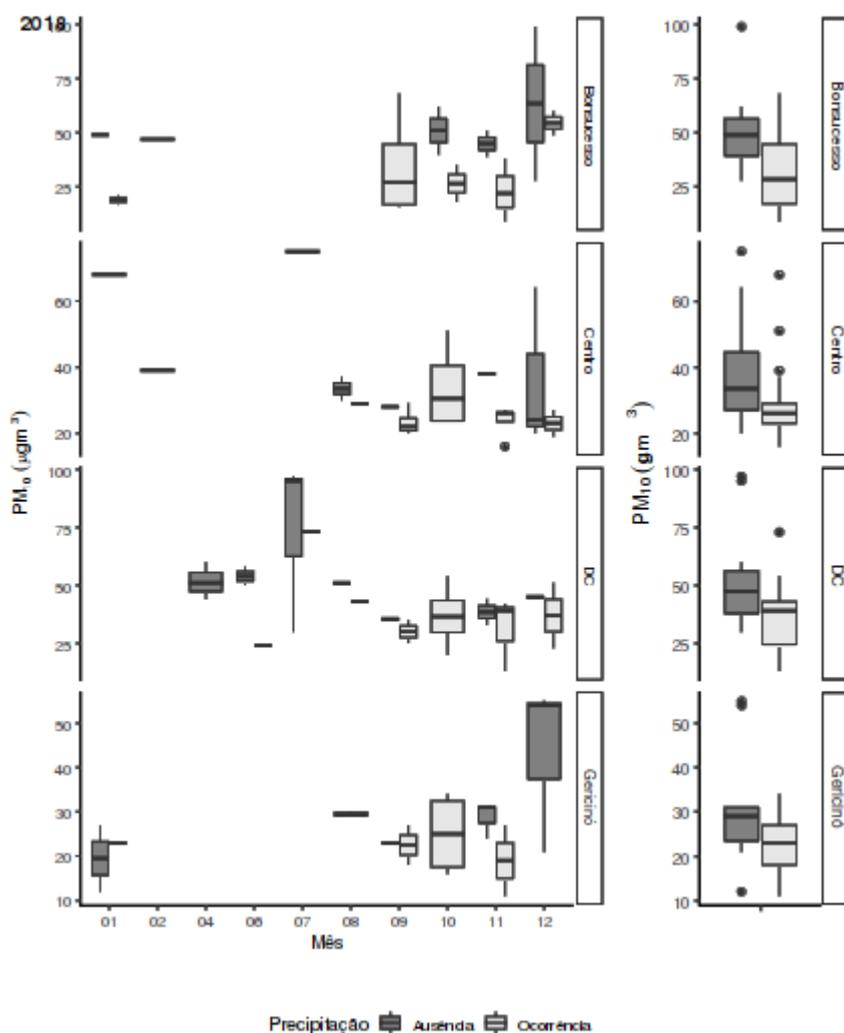


Figura 16: Boxplot da concentração de material particulado (PM_{10}) nas estações de monitoramento (Bonsucesso, Centro, Duque de Caxias e Gericinó) ao longo do ano de 2018 em ocorrência e ausência de chuva.

As concentrações diárias de material particulado variaram de 9 a $99 \mu\text{g m}^{-3}$, enquanto os volumes de precipitação diários variaram de 0,2 a 122 mm. Sob ausência de precipitação foram encontradas as maiores concentrações de $99 \mu\text{g m}^{-3}$ para estação Bonsucesso no mês de dezembro; $75 \mu\text{g m}^{-3}$ para estação Centro (julho), $97 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação Duque de Caxias (julho) e $30 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação Gericinó no mês de agosto. Já sob ocorrência de precipitação, menores concentrações foram encontradas em todas as estações sendo observadas como concentrações mínimas de $9 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação Bonsucesso no mês de novembro com 0,4 mm de precipitação; $16 \mu\text{g m}^{-3}$ para a estação Centro no mês de novembro com 93 mm de precipitação; $13 \mu\text{g m}^{-3}$ para a estação Duque de Caxias também em

novembro com 63 mm de chuva e $11 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação Gericinó em novembro novamente com 48 mm de precipitação.

Quanto ao comparativo das estações ao longo do ano, em ausência de precipitação, Bonsucesso atingiu valor máximo de concentração com um *outlier* acima de $100 \mu\text{g m}^{-3}$ com maior ocorrência de concentrações em torno de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ e com limites máximos de concentração similares a das estações Centro, em torno de $65 \mu\text{g m}^{-3}$ e a estação Duque de Caxias com uma dispersão simétrica dos dados com uma mediana de $50 \mu\text{g m}^{-3}$. Sob ocorrência de chuvas, foi observada uma queda em geral das concentrações de material particulado, conforme esperado segundo anos anteriores, porém pode-se destacar que foram encontrados limites máximos na dispersão de dados de concentração nas estações Bonsucesso e Gericinó, maiores que os de dias sem chuva, configurando uma anomalia. Já nas estações Centro e Duque de Caxias se observou que as concentrações seguiram o esperado, havendo decréscimo das concentrações com aumento da precipitação.

2019

Ao longo do ano de 2019 pode ser observado para as estações de Bonsucesso, Duque de Caxias, Centro e Gericinó tanto a dispersão de dados de concentração mensal de cada estação como as médias anuais de dispersão da concentração em cada uma das estações, tanto em ausência, como sob ocorrência de precipitação (Figura 17).

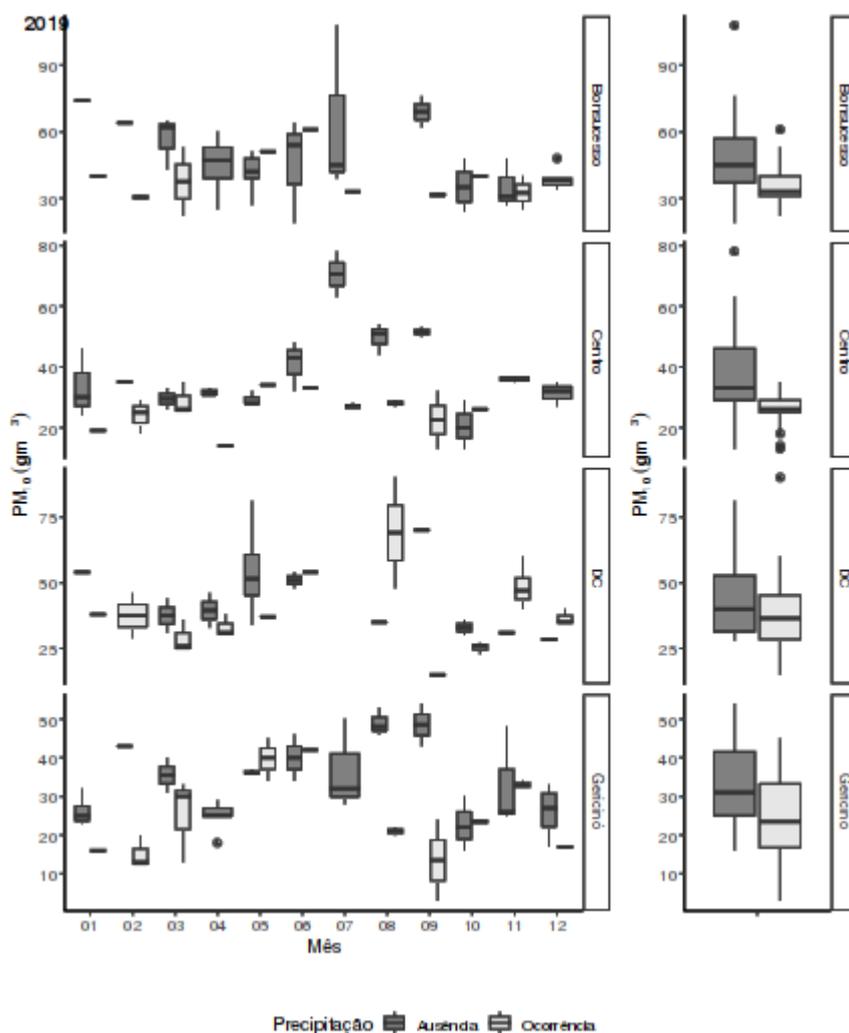


Figura 17: Boxplot da concentração de material particulado (PM₁₀) nas estações de monitoramento (Bonsucesso, Centro, Duque de Caxias e Gericinó) ao longo do ano de 2019 em ocorrência e ausência de chuvas.

As concentrações diárias de material particulado variaram de 3 a 108 $\mu\text{g m}^{-3}$, enquanto o volume de precipitação variou de 0,6 a 132 mm. Considerando-se ausência de chuvas as maiores concentrações encontradas foram de 108 $\mu\text{g m}^{-3}$ na estação Bonsucesso no mês de julho, 78 $\mu\text{g m}^{-3}$ na estação Centro em julho, 81 $\mu\text{g m}^{-3}$ para a estação Duque de Caxias (junho) e 54 $\mu\text{g m}^{-3}$ para a estação Gericinó no mês de setembro. Já sob ocorrência de precipitação se observou uma diminuição da concentração em todas as estações estudadas, tendo concentrações mínimas de 22 $\mu\text{g m}^{-3}$ na estação Bonsucesso em março com 62 mm de chuva; 14 $\mu\text{g m}^{-3}$ para a estação centro no mês de abril com 6,4 mm de precipitação; 15 $\mu\text{g m}^{-3}$ em Duque de Caxias no mês de setembro com 8 mm e 3 $\mu\text{g m}^{-3}$ para a estação Gericinó no mês de setembro com 31 mm de precipitação.

Quanto ao comparativo das médias anuais, em ausência de chuvas, pode ser destacada a estação Duque de Caxias como a que obteve maior limite máximo de concentração em torno de $80 \mu\text{g m}^{-3}$ e mediana em torno de $45 \mu\text{g m}^{-3}$ com uma distribuição simétrica dos dados. Já sob ocorrência de precipitação houve a diminuição da concentração do material particulado em todas as estações com destaque a estação Gericinó como sendo a que apresentou menor valor de mediana dos dados, em torno de $25 \mu\text{g m}^{-3}$, e a estação Centro como a de menor limite máximo de concentração, sendo abaixo de $40 \mu\text{g m}^{-3}$.

A Tabela 9 sumariza as concentrações de PM_{10} e volumes médios de precipitação para os anos estudados.

Tabela 9: Médias de concentração de PM_{10} e precipitação entre 2010 e 2019

	Concentração média 2010- 2019 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Concentração média 2010- 2019 Sem chuva ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Concentração média 2010- 2019 Com chuva ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Volume médio de chuva 2010- 2019 (mm)
Bonsucesso	62 ± 29	71 ± 31	50 ± 20	21 ± 23
Duque de Caxias	59 ± 31	68 ± 37	51 ± 22	20 ± 33
Centro	40 ± 16	46 ± 17	33 ± 12	26 ± 28
Gericinó	36 ± 17	42 ± 18	28 ± 13	24 ± 27

Comparando as concentrações médias de PM_{10} durante os dez anos e aplicando testes estatísticos, pode-se observar que houve diferença estatística significativa em dias com e sem chuva para todas as estações, com uma tendência de diminuição das concentrações. As menores concentrações foram obtidas na estação Gericinó, embora em função de sua localização seja esperado um grande

aporte de material particulado advindo de emissão veicular pela proximidade com a Avenida Brasil e de ter em sua região o maciço da Pedra Branca, o qual atua como uma barreira física para a dispersão de poluentes.

A partir do exposto anteriormente de cada estação ao longo de cada ano do estudo, se faz necessário discutir alguns pontos de maior relevância observados.

Em 2010 foi observado uma anomalia em dezembro na estação Duque de Caxias, com alta concentração de material particulado ($101 \mu\text{g m}^{-3}$) mesmo após precipitação. Provavelmente, isso se deve ao baixo volume de chuvas e há muitas horas antes do início da amostragem e com isso não ter influenciado tanto na redução das concentrações. Outro ponto relevante é a alta concentração sob ausência de chuva na estação Bonsucesso no mês de maio, que segundo o INEA se deve ao aumento de obras de construções civis e da frota veicular na cidade, principalmente nessa estação que se localiza à margem da Avenida Brasil (INEA, 2011).

No ano de 2013 foi observado uma concentração bem acima da média ($263 \mu\text{g m}^{-3}$) na estação Bonsucesso no mês de julho com uma extrapolação do padrão diário ($150 \mu\text{g m}^{-3}$), o que possivelmente pode se relacionar bastante ao grande número de veículos, que já costumavam circular por essa região, somado às obras necessárias tanto a Copa do Mundo de 2014, como aos Jogos Olímpicos Rio 2016. Assim como em Bonsucesso, na estação Duque de Caxias em julho foi encontrada uma concentração muito acima da média obtida naquele mês para essa estação, o que também pode ser associada ao intenso tráfego veicular e influência de vias próximas como a Rodovia Washington Luiz (BR-040).

No ano de 2014 em Bonsucesso no mês de maio foi encontrada um *outlier* de $154 \mu\text{g m}^{-3}$ ultrapassando limite máximo diário, estabelecido pela resolução vigente, porém apenas uma vez não configurando uma violação ao limite de duas ultrapassagens durante o ano. Na estação Duque de Caxias e agosto houve um *outlier* de altas concentrações em ausência de precipitação, que não tem motivo aparente, mas que segundo relatório de qualidade do ar do INEA (INEA, 2014), todas as estações do município de Duque de Caxias (Campos Elíseos, Pilar e Jardim Primavera) tiveram altas concentrações violando os limites estabelecidos, o que é indicativo de anomalia, de forma geral. Já em 2015 na estação Centro teve em dezembro um valor de concentração acima do grupo de dados ($119 \mu\text{g m}^{-3}$) e na estação Duque de Caxias houve duas vezes (142 e $127 \mu\text{g m}^{-3}$) nos meses de junho

e julho, as quais não ultrapassaram os limites impostos pela resolução CONAMA. Houve uma anomalia que em Duque de Caxias e Gericinó obtiveram maiores concentrações sob ocorrência de chuvas do que sob ausência de chuvas, em fevereiro, dos quais podem ser devido a imprecisão de medição dos dados, dos quais a estação de monitoramento de material particulado de Gericinó está a 13 km da estação de monitoramento de precipitação utilizada, tendo em vista que não foi encontrado na literatura nenhum relato de motivos para essa grande emissão de material particulado pontualmente nessas estações, mesmo com volume de precipitação.

Em 2018 foram observados *outliers* em todas as estações estudadas, que pode ser explicado pelo fato de durante o primeiro semestre as muitas amostragens não terem sido feitas criando assim uma grande lacuna de dados, por motivos desconhecidos, o que faz com que se tenha um n muito pequeno para análise e assim dificultar qualquer tipo de discussão mais detalhada acerca disso.

No ano 2019 na estação Duque de Caxias houve um *outlier* em agosto no qual foi encontrada uma concentração de $90 \mu\text{g m}^{-3}$ em dia chuvoso, que pode ser relacionada ao fato de ser um baixo volume de precipitação e que a atmosfera já tinha material particulado acumulado tendo em vista que já vinha de vários dias sem chuva e a remoção do material particulado no fim da amostragem provavelmente não causou impacto na concentração total nesta estação.

4.3. Avaliação da composição do material particulado (PM₁₀) ao longo de 2019

Tabela 10: Médias das concentrações, em $\mu\text{g m}^{-3}$, de material particulado (PM₁₀), carbono negro (BC), íons e metais em amostras de material particulado das quatro estações do estudo ao longo do ano de 2019.

Íons	Bonsucesso		Centro		Duque de Caxias		Gericinó	
	n	Média ± Desvio (Mín- Máx)	n	Média ± Desvio (Mín- Máx)	n	Média ± Desvio (Mín- Máx)	n	Média ± Desvio (Mín- Máx)
PM10	17	51 ± 20 (25-108)	16	42 ± 15 (25-78)	18	43 ± 19 (15-90)	25	37 ± 10 (24-54)
BC	11	6,0 ± 1,4 (2,3- 7,3)	13	4,3 ± 1,1 (2,7- 6,5)	15	3,6 ± 0,7 (2,6-5,0)	21	3,8 ± 1,1 (2,1-6,0)
Na⁺	10	2,4 ± 0,6 (3,8-12)	12	3,0 ± 0,6 (2,1-4,2)	14	2,6 ± 0,9 (1,7-4,4)	22	2,5 ± 0,5 (1,7- 3,5)
K⁺	14	0,29 ± 0,21 (0,14- 0,88)	13	0,29 ± 0,19 (0,11- 0,78)	15	0,25 ± 0,12 (0,12-0,50)	24	0,27 ± 0,09 (0,15- 0,52)
Mg²⁺	16	0,13 ± 0,05 (0,080- 0,26)	16	0,19 ± 0,06 (0,10- 0,32)	17	0,14 ± 0,06 (0,07- 0,31)	25	0,15 ± 0,05 (0,08- 0,27)

Ca²⁺	17	0,90 ± 0,42 (0,30- 1,7)	16	0,53 ± 0,23 (0,15- 0,97)	18	0,62 ± 0,34 (0,16- 1,3)	25	0,51 ± 0,15 (0,31-0,80)
CH₃COO⁻	3	0,070 ± 0,020 (0,06-0,09)	1*	0,090	1*	0,060	1*	0,060
Cl⁻	1*	2,0	5	2,5 ± 0,5 (1,9-3,4)	5	2,4 ± 0,6 (1,9- 3,3)	4	2,7 ± 0,9 (2,0-3,9)
Br⁻	17	0,020 ± 0,040 (0,0039- 0,19)	16	0,010 ± 0,010 (0,004- 0,03)	18	0,010 ± 0,010 (0,002- 0,02)	25	0,12 ± 0,56 (0,005-2,8)
NO₃⁻	17	2,8 ± 0,4 (0,42- 9,0)	16	3,4 ± 2,5 (0,71- 8,9)	18	2,6 ± 1,9 (0,47- 8,6)	25	3,3 ± 1,1 (1,6-5,7)
SO₄²⁻	17	3,0 ± 1,6 (1,3- 6,4)	16	3,2 ± 1,3 (1,7- 6,0)	17	3,3 ± 2,8 (1,1- 12)	25	3,0 ± 1,4 (1,0- 6,1)
CH₂(COO)₂²⁻	17	0,25 ± 0,01 (0,01- 1,0)	16	0,13 ± 0,08 (0,030- 0,31)	18	0,15 ± 0,14 (0,02- 0,6)	25	0,17 ± 0,21 (0,03- 1,0)
C₂O₄²⁻	17	0,57 ± 0,38 (0,19- 1,9)	16	0,80 ± 0,49 (0,32- 1,9)	18	0,54 ± 0,22 (0,23- 1,0)	25	0,69 ± 0,33 (0,24- 1,6)

PO₄³⁻	17	0,060 ± 0,050 (0,02- 0,18)	14	0,030 ± 0,010 (0,02- 0,06)	17	0,040 ± 0,020 (0,02- 0,10)	24	0,040 ± 0,020 (0,02- 0,09)
Cu	16	0,024 ± 0,013 (0,010- 0,060)	16	0,038 ± 0,016 (0,019- 0,070)	20	0,023 ± 0,010 (0,0079- 0,046)	30	0,047 ± 0,046 (0,0094- 0,15)
Fe	16	0,73 ± 0,38 (0,21- 1,6)	16	0,57 ± 0,31 (0,17- 1,2)	17	0,60 ± 0,33 (0,24- 1,5)	26	0,54 ± 0,25 (0,16- 1,1)
Ti	16	0,013 ± 0,009 (0,0026- 0,036)	16	0,010 ± 0,005 (0,0028- 0,020)	19	0,0092 ± 0,0058 (0,0024- 0,024)	26	0,012 ± 0,006 (0,0034- 0,026)
V	16	0,0023 ± 0,0019 (0,00051- 0,0069)	16	0,0035 ± 0,0026 (0,0011- 0,011)	18	0,0011 ± 0,0008 (0,00019- 0,011)	30	0,0013 ± 0,0007 (0,00018- 0,0030)
Cr	10	0,023 ± 0,001 (0,0014- 0,0054)	5	0,0021 ± 0,0007 (0,0013- 0,0027)	10	0,0038 ± 0,0026 (0,0013- 0,0083)	11	0,0022 ± 0,0008 (0,0013- 0,0034)
Mn	5	0,012 ± 0,004 (0,0070- 0,019)	6	0,010 ± 0,002 (0,0070- 0,012)	7	0,011 ± 0,005 (0,0062- 0,021)	14	0,011 ± 0,003 (0,0070- 0,015)

Cd	10	0,0038 ± 0,0110 (0,00018- 0,034)	8	0,00045 ± 0,00045 (0,00018- 0,0015)	15	0,00040 ± 0,00019 (0,00019- 0,00093)	23	0,00047 ± 0,00027 (0,00018- 0,0013)
Sb	16	0,00094 ± 0,00160 (0,00013- 0,0061)	15	0,00043 ± 0,00048 (0,00088- 0,0015)	18	0,00060 ± 0,00056 (0,00011- 0,0023)	29	0,00092 ± 0,00091 (0,00010- 0,0029)
Pb	16	0,0051 ± 0,0041 (0,0016- 0,018)	14	0,0042 ± 0,0040 (0,0013- 0,016)	18	0,0053 ± 0,0034 (0,0012- 0,013)	28	0,017 ± 0,022 (0,0025- 0,080)

Na estação Bonsucesso foram registradas as maiores concentrações de PM_{10} , com concentração máxima de $108 \mu\text{g m}^{-3}$) e média de $51 \mu\text{g m}^{-3}$. Por outro lado, na estação Gericinó foram obtidos os menores valores de concentração média ($37 \mu\text{g m}^{-3}$) e máxima ($54 \mu\text{g m}^{-3}$).

Para valores de BC a estação Bonsucesso obteve maiores concentrações com média de $6 \mu\text{g m}^{-3}$ tendo também a o maior valor de máxima concentração comparando com as outras estações do estudo. A estação que obteve menores valores foi a estação Duque de Caxias com $3,6 \mu\text{g m}^{-3}$. O BC é um marcador de tráfego, estando associado ao material particulado, principalmente fino (SEGALIN; GONÇALVES; FORNARO, 2016).

Quanto aos íons, o sulfato foi detectado em maior concentração média nas estações Bonsucesso e Duque de Caxias ($3,00 \mu\text{g m}^{-3}$ e $3,27 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente) e nitrato teve maior destaque nas estações Centro e Gericinó ($3,38 \mu\text{g m}^{-3}$ e $3,27 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente). Estes dois íons foram os que obtiveram maiores concentrações médias nas 4 estações, seguidos de Na^+ e Cl^- .

Para avaliação de fontes antropogênicas, em regiões de que podem ter influência marinha, foi calculado a contribuição nss (*non sea salt*), que é a contribuição não-marinha, para alguns íons, as equações e os resultados são mostrados nas equações 8, 9, 10 e 11, além da tabela 21 nos apêndices do presente trabalho. Chama a atenção que em todas as estações o íon K^+ teve altos percentuais (63 a 71%) de fontes antropogênicas, principalmente na estação Bonsucesso (71%). A percentagem de SO_4^{2-} de fonte não marinha variou de 76 a 80 % em todas as estações. O Ca^{2+} foi o que teve maior percentual nss com 90 % em Bonsucesso, indicando que quase a totalidade de íons cálcio são provenientes de origem antropogênica.

A maioria dos elementos estava abaixo do limite de quantificação da amostra devido a presença de impurezas nos filtros de fibra de vidro. Considerando apenas os elementos detectados com confiabilidade nas quatro estações, o Fe foi detectado em maior concentração, principalmente na estação Bonsucesso ($0,73 \mu\text{g m}^{-3}$) sendo também a estação que apresenta maior influência de tráfego e Fe é notabilizado por ser relacionado a desgaste de partes de veículos como dos freios e lonas de freio (ADAMIEC; JAROSZ-KRZEMIŃSKA; WIESZAŁA, 2016), por sua localização próxima da avenida Brasil e ainda sofrer influência da linha amarela, outra via expressa. Para Cu foi observada maior concentração na estação Gericinó ($0,047 \mu\text{g}$

m⁻³). Pb teve destaque apenas na estação Gericinó de concentração na ordem de grandeza igual às dos outros metais de destaque (0,017 µg m⁻³) tendo concentração média maior até que Ti e Mn que tiveram mais destaque nessa e em outras estações. Para Ti, se obteve maior concentração na estação Bonsucesso (0,013 µg m⁻³) assim como para o Mn a estação com maior média sendo 0,012 µg m⁻³.

Bonsucesso

Para estação Bonsucesso foram observadas fortes correlações de *black carbon* com os metais Fe (0,70), Mn (0,75) e Cr (0,71), os quais podem ter relação com o tráfego veicular. Em estudo realizado por FRANÇA, (2018), foi observado que Cr obteve valores expressivos em alfices cultivadas em regiões com grande influência do tráfego veicular, comparativamente com alfices cultivadas sem essa influência. Uma outra relação que pode ser traçada é que entre BC e Mn pode ser indicativa tanto de emissões veiculares, até de poeira de estrada, como de fontes naturais, principalmente relacionados com a crosta terrestre (AIKES, 2019), porém sendo somada a correlação observada entre Mn com Na (0,80), pode ter relação com a queima de diesel e biodiesel dos ônibus, tendo em vista que nessa região há pouca influência do spray marinho, que é relacionado com altas concentrações de Na⁺ (MOREIRA et al., 2018). Além destas correlações, também foram observados os íons os quais obtiveram maiores concentrações visando-se avaliar possíveis fontes relacionadas com os íons encontrados. Houve correlações altas entre o *Black carbon* e Na⁺ (0,89) ou até da correlação de PM₁₀ e Ca²⁺ (0,84), que pode indicar relação com fontes naturais, como em estudo realizado por (ZHANG et al., 2011) realizado na China na província de Xi'an região caracterizada por ser predominantemente residencial com grande população, íons encontrados em fração aquosa, se observou que quando ocorreram eventos de tempestades de poeira, altas concentrações diárias de Ca²⁺ eram encontradas, além de Cl⁻ e K⁺ que costumam estar sempre em baixas quantidades devido ao fato do Xian se localizar no centro do país e, sendo assim, não sofrer influência marinha, levando a considerar que estes íons fossem relacionados com as tempestades de poeira. Já em estudo realizado na cidade de Wuhan (YUAN et al., 2021) foi investigada a composição do material particulado em sete estações industriais (usinas a base de carvão, indústria de sinterização, planta de incineração, fábrica de cimento, fábrica de vidro e usinas a base de queima de biomassa) e aí observou-se que na estação que tem processos a base de sinterização houve uma maior concentração do íons NH₄⁺

decorrente da reação de dessulfurização em que a amônia presente, pode reagir com $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ vindo a formar sulfato de amônio. Além desses, também foi encontrada grande quantidade de SO_4^{2-} e Ca^{2+} em estação de fábrica de cimento e fábrica de vidro, se devendo a processo com CaO , que atua na dessulfurização e reage com o gás SO_2 . Outras correlações fortes também foram encontradas como entre Fe e Ti (0,88), que segundo estudo feito por CALVO *et al.*, (2013) pode ser um indicativo de origem antrópica tanto de fontes veiculares como processos industriais, porém onde está localizada estação de monitoramento não é caracterizada por ser industrial, e sim por estar ao lado da Avenida Brasil, via expressa na qual se tem larga variedade de veículos durante todo o dia, sendo então mais provável que a fonte desse material particulado tenha sido relacionada ao tráfego veicular. Assim também pôde ser observado a partir da alta correlação entre Fe x V (0,80), em que pode ser um indicativo também de queima de combustível fóssil relacionado aos veículos e Fe, que se relaciona com efeitos de desgaste dos freios e embreagem. Outra correlação forte encontrada, foi entre Pb x Cu (0,84), o que pode ser um indicativo de fonte antropogênica e, principalmente, de influência do tráfego veicular, tendo em vista que estudo realizado por (RAHMAN *et al.*, (2021), na cidade de Dhaka, se observou uma correlação alta entre estes metais, o que é indicativo de forte influência do tráfego veicular podendo ser relacionado com abrasão dos pneus, lubrificantes, além de corrosão das peças contribuindo com a emissão de Cu, fazendo com que esteja presente no material particulado emitido em regiões de alto tráfego veicular.

Centro

Foram observadas correlações fortes entre *black carbon* com alguns metais tais como Cu (0,67), Fe (0,73), Cr (0,74), Mn (0,92), Cd (0,81), Sb (0,79) e Pb (0,76), os quais têm relação com o tráfego de veículos. Segundo estudo realizado por NAWROT *et al.*, (2020), a correlação forte entre BC e Cu, Cd, Pb e Cr tem como fonte o tráfego veicular, uma vez que Cu e Cr podem ser provenientes do desgaste de freios de veículos, Pb de aditivos de gasolina, óleo e Cd, de desgastes de pneus e freios. A presença de Sb no PM também está relacionada com desgaste das lonas de freio pela fricção no processo de frenagem (FÖLDI *et al.*, (2018).

Na estação Centro também se observou uma forte correlação entre PM_{10} e oxalato (0,85). É importante ressaltar que oxalato é um íon que tem como origem

ser produto final de decomposição de diferentes compostos intermediários orgânicos (ZHANG et al., 2019) podendo ser relacionado com processo de queima de biomassa e de biocombustível (ZHANG et al., 2017). De um modo geral, o íon oxalato apresentou uma forte correlação com K^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} , indicando uma possível associação com a queima de biocombustível (ZHANG et al., 2019) o que pode ser relacionado ao fato de que as quatro estações do presente estudo tem influência de área industrial nas proximidades, além do tráfego veicular. Além deste, em estudo realizado por CHARRON *et al.*, (2019), foi observado uma forte correlação dos íons Fe, Mn, Cu e Sb, podendo relacioná-los à serem oriundos de fontes veiculares, assim como nessa estação.

Duque de Caxias

Na estação Duque de Caxias foi observada correlações fortes entre BC com íons NO_3^- (0,72), e Ca^{2+} (0,78), além do metal V (0,78). O NO_3^- tem como uma das principais fontes o tráfego veicular ZHAO *et al.*, (2020), enquanto o V a queima de óleo e de carvão (GALINDO et al., 2018). Um íon que se destacou tendo correlação com BC e também em relação aos metais foi o íon Ca^{2+} obtendo alta correlação com Fe (0,79), V (0,75), Cr (0,86), Mn (0,69), Cd (0,71) e Tl (0,96), todos metais que tem relação com tráfego veicular e podem ter sido advindos desta fonte tendo em vista altas que Ca^{2+} tem relação com processo de produção de biodiesel, em que pode ser usado em catalisadores, além de processo de purificação (GUEBARA et al., 2019; MULLER, 2016).

Gericinó

A estação Gericinó apresentou correlações de BC com os íons Ca^{2+} (0,78) e K^+ (0,65) e com o metal Cr (0,82). Diferente das outras estações o BC teve poucas correlações com metais e íons. Dos íons com os quais foi correlacionado o BC, o K^+ pode ser oriundo em grande parte da queima de biomassa, sendo considerado um traçador deste tipo de emissão. Quanto ao Cr e K^+ , ambos tiveram forte correlação com BC e entre eles também (0,87). Um estudo realizado por LAZARIDIS *et al.*, (2018) que foram encontradas altas concentrações de Cr, o que pode ser relacionado a queima em indústrias e aos veículos. O Ca^{2+} ainda pode ser

um traçador de tráfego veicular, relacionado com a ressuspensão de poeiras de estrada (PIETROGRANDE et al., 2018).

5. Conclusões

A partir das amostragens de PM_{10} em dias com e sem ocorrência de precipitação e após aplicação de testes estatísticos (Mann-Whitney) foi constatado que houve diferença significativa das concentrações em todas as estações. As menores concentrações médias foram obtidas em dias chuvosos, indicando que a precipitação influencia, de fato, na concentração de PM_{10} . Houve queda de $71 \mu\text{g m}^{-3}$ em ausência de precipitação para $50 \mu\text{g m}^{-3}$ em dias de chuva em Bonsucesso; de $68 \mu\text{g m}^{-3}$ para $51 \mu\text{g m}^{-3}$ em Duque de Caxias; de $46 \mu\text{g m}^{-3}$ para $33 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação Centro e de $42 \mu\text{g m}^{-3}$ para $28 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação Gericinó.

A partir das análises por ICP-MS, o Fe foi o metal que apresentou as maiores concentrações em todas as estações, seguido pelo Cu, que se destacou principalmente na estação Gericinó, seguido por Cr, Ti, Mn, Cd e Pb. Todos esses, metais que possuem relação com tráfego veicular, sugerindo que essa proximidade com vias de alto tráfego influenciou nas concentrações.

A caracterização e quantificação dos íons mostrou destaque mais acentuado para SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , sendo seguido por K^+ e Mg^{2+} com concentrações um pouco menores. Os principais íons de origem não marinha em todas as estações foram K^+ , Ca^{2+} e SO_4^{2-} , sugerindo que são de origem antrópica especialmente.

A determinação de carbono negro foi obtida e através dela foi possível fazer algumas correlações com todos os resultados obtidos anteriormente investigando o quanto poderia vir a ser de fontes veiculares, tendo em vista que ele é um dos principais marcadores de tráfego. Na estação Bonsucesso foram obtidas correlações fortes com PM_{10} , Mg^{2+} , Na^+ , Fe, Cr, e Mn, sugerindo origem veicular. No Centro foram encontradas correlações fortes de BC com PM_{10} , Cu, Fe, Cr, Mn, Cd, Sb e Pb, indicando que também sejam oriundos em grande parte de veículos. Já em Duque de Caxias, houve correlação apenas com PM_{10} , NO_3^- , Ca^{2+} e V, sugerindo outras fontes como, principalmente, de origem industrial. Em Gericinó houve poucas correlações com BC, sendo apenas dele com PM_{10} , Cr, Ca^{2+} e K^+ podendo

relacioná-las com fontes antrópicas, mas difícil definir se por fontes veiculares ou industriais, devido as poucas correlações.

Partindo do que foi observado ao longo de todo o trabalho foi possível concluir que o tráfego veicular tem grande influência nos níveis de material particulado tendo em vista o fato de que os metais e íons encontrados em todas as estações em maior concentração, possuem, segundo a literatura, relação com processos ligados ao tráfego veicular, tanto na forma de íons, como metais e carbono negro.

Sugere-se que o limite do estudo se dá por uso de apenas quatro estações da região metropolitana do Rio de Janeiro, além do tempo e seria necessário fazer um maior número de análises, investigando também partículas de menor tamanho utilizando maior número de estações para que se pudesse fazer um estudo mais detalhado e tirar maiores conclusões acerca das fontes de material particulado encontrado.

6. Referencial Bibliográfico

- ADACHI, K.; TAINOSHO, Y. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. **Environment International**, v. 30, n. 8, p. 1009–1017, 2004.
- ADAMIEC, E.; JAROSZ-KRZEMIŃSKA, E.; WIESZAŁA, R. Heavy metals from non-exhaust vehicle emissions in urban and motorway road dusts. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 6, p. 1–11, 2016.
- AIKES, M. A. **Avaliação de metais em material particulado MP10 na fronteira Brasil- Paraguai (Ponte da amizade)**. Medianeira, 2019. 113p. Dissertação. Programa de Pós- Graduação em Tecnologias Ambientais. Universidade tecnológica Federal do Paraná, 2019.
- ALMEIDA, M. W. Z. DE. **Carro não se constrói, compra-se: o empreendedor brasileiro na indústria automobilística entre os anos 70 e 90**. Porto alegre, 2016. 240p. Tese (Doutorado)- Programa de Pós Graduação em História. Pontificia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2016.
- AMARAL, B. S. et al. Comparative profile of pollutants generated by a stationary engine fueled with diesel, biodiesel, and ethanol. **Journal of Aerosol Science**, v. 100, p. 155–163, 2016.
- AMARAL, B. S. et al. Concentration profiles of regulated and unregulated pollutants emitted from the combustion of soybean biodiesel and diesel/biodiesel blend originating of a diesel cycle engine. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 4, p. 659–668, 2017.
- AMARAL, A. V. A. DO. **O controle de doping no esporte e a cromatografia**. Niterói, 2017. 41p. Monografia. Universidade Federal Fluminense, 2017.
- ANDREÃO, W. L. et al. Quantifying the impact of particle matter on mortality and hospitalizations in four Brazilian metropolitan areas. **Journal of Environmental Management**, v. 270, n. May, 2020.
- ARAÚJO, J. M. DE; ROSÁRIO, N. M. É. DO. Poluição Atmosférica Associada Ao Material Particulado No Estado De São Paulo: Análise Baseada Em Dados De Satélite. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online)**, v. 55, n. 1, p. 32–47, 2020.
- ASZYK, J. et al. Main strategies, analytical trends and challenges in LC-MS and ambient mass spectrometry–based metabolomics. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 108, p. 278–295, 2018.
- BAPTISTA VENTURA, L. M. et al. Inspection and maintenance programs for in-service vehicles: An important air pollution control tool. **Sustainable Cities and Society**, v. 53, n. October 2019, p. 101956, 2020.
- BIANCHI, S. R. **Avaliação de estratégias analíticas para reduzir interferências em ICP-MS e ICP-OES**. São carlos, 2011. 133p. Tese (doutorado). Universidade Federal de São carlos, 2011.

- CALVO, A. I. et al. Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. **Atmospheric Research**, v. 120–121, p. 1–28, 2013.
- CHARRON, A. et al. Identification and quantification of particulate tracers of exhaust and non-exhaust vehicle emissions. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 19, n. 7, p. 5187–5207, 2019.
- CORREIA, J. C. **Impactos da indústria automobilística nas cidades do Estado de São Paulo e sua transformação em função do processo industrial**. São paulo, 2008. 288p. Tese (Doutorado)-Faculdade de arquitetura e Urbanismo. Universidade de São Paulo, 2008.
- DA SILVA BRITO, G. F.; FABRIZ SODRÉ, F.; DE ALMEIDA, F. V. Impact of particulate matter on air quality. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 5, p. 1335–1354, 2018.
- DE SOUZA, C. V.; CORRÊA, S. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel emission, diesel fuel and lubricant oil. **Fuel**, v. 185, p. 925–931, 2016.
- Detran. 2020. **Frota por tipo de veículo**. Disponível em: https://www.detran.rj.gov.br/_estatisticas.veiculos/02.asp. Acesso em 20 de jul de 2020.
- Detran. 2020. **Frota por combustível**. Disponível em: https://www.detran.rj.gov.br/_estatisticas.veiculos/07.asp Acesso em 20 de julho de 2020
- DO COUTO, L. DE O. et al. Estimate of mean daily concentration of fine particulate matter in the Industrial and Port Complex area of Pecém, Ceará, Brazil. **Cadernos de Saude Publica**, v. 36, n. 7, p. 1–14, 2020.
- FÖLDI, C. et al. Traffic-related distribution of antimony in roadside soils. **Environmental Pollution**, v. 237, p. 704–712, 2018.
- FRANÇA, F. C. SOARES. Concentração de metais em solos e hortaliças em função do tráfego veicular e sistemas de cultivo em Pernambuco. **Advanced Optical Materials**, v. 10, n. 1, p. 1–9, 2018.
- GALINDO, N. et al. Characterization of metals in PM1 and PM10 and health risk evaluation at an urban site in the western Mediterranean. **Chemosphere**, v. 201, p. 243–250, 2018.
- GIODA, A. et al. Chemical composition, sources, solubility, and transport of aerosol trace elements in a tropical region. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, n. 8, p. 2134–2142, 2011.
- GIODA, A. et al. A review on atmospheric analysis focusing on public health , environmental legislation and chemic characterization. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 0, n. 0, p. 1–24, 2021.
- GORDINHO, Margarida Cintra. **Transportes no Brasil: a opção rodoviária**. São Paulo: Marca D'água, 2003.
- GUEBARA, P. F. et al. Metal Oxides Derived from Modified Hydromagnesite: Evaluation of Their Catalytic Activity in the Synthesis of Ethyl Biodiesel. **Chemistry Select**, v. 4, n. 34, p. 10202–10207, 2019.
- HOEHNE, L. et al. Avaliação das técnicas de determinação de nitrogênio por

cromatografia iônica (IC) e por teor de nitrogênio total (TN) por quimiluminescência. **Tecno-Lógica**, v. 20, n. 1, p. 09, 19 dez. 2015.

IBGE (Brasil). **Infográficos: Frota de Nacional de veículos**. 2020. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/22/0?tipo=grafico>. Acesso em 20 de Abril de 2021.

IBGE (Brasil). **Infográficos: Frota de veículos no Rio de Janeiro**. 2020. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rj/pesquisa/22/0>. Acesso em 20 de abril de 2021.

INEA. **Relatório Anual de Qualidade do Ar do Estado do Rio de Janeiro**. p. 140, 2011.

INEA, 2014. **Relatório Anual da Qualidade do Ar do Estado do Rio de Janeiro**. p. 198, 2014.

JUSTO, E. P. S. et al. Assessment of Atmospheric PM10 Pollution Levels and Chemical Composition in Urban Areas near the 2016 Olympic Game Arenas. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 5, p. 1043–1054, 2020.

LAZARIDIS, M. et al. Characterization of airborne particulate matter and microbes inside cultural heritage collections. **Journal of Cultural Heritage**, v. 30, p. 136–146, 2018.

LOPES, T. F. A. et al. Vehicular emissions estimate in the Fortaleza, Ceará, Brazil, metropolitan region in 2010. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, n. 5, p. 1013–1025, 2018.

MARTINS, M. A. G. **Variação da composição e toxicidade do material particulado ao longo do dia na cidade de São Paulo**. São Paulo, 2010. 61p. Tese (Doutorado)- faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo. Universidade de São Paulo, 2010.

MATEUS, V. L. et al. Study of the chemical composition of particulate matter from the Rio de Janeiro metropolitan region, Brazil, by inductively coupled plasma-mass spectrometry and optical emission spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 86, p. 131–136, 2013.

MEERMANN, B.; NISCHWITZ, V. ICP-MS for the analysis at the nanoscale-a tutorial review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 33, n. 9, p. 1432–1468, 2018.

MOREIRA, C. A. B. et al. Natural variability in exposure to fine particles and their trace elements during typical workdays in an urban area. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, v. 63, p. 333–346, 2018.

MULLER, Renata Medeiros Lobo. **Técnicas voltamétricas com eletrodo de filme de bismuto modificado com edta e ebt para determinação de Ca²⁺ e Mg²⁺ em biodiesel**. 2016. 100 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Belém, 2016. Programa de Pós-Graduação em Química.

NABI, M. N. et al. Reductions in diesel emissions including PM and PN emissions with diesel-biodiesel blends. **Journal of Cleaner Production**, v. 166, p. 860–868, 10 nov. 2017.

NASCIMENTO, M. S. Implantação e evolução da indústria automobilística no

Brasil. **Revista tocantinense de geografia**, v. 5, p. 67–79, 2016.

NAWROT, N. et al. The effects of urban vehicle traffic on heavy metal contamination in road sweeping waste and bottom sediments of retention tanks. **Science of the Total Environment**, v. 749, p. 141511, 2020.

PAVIA, D. L. . G. M. L. G. S. K. **Introduction to Spectroscopy**. 3. ed. Estados Unidos da América. Thomson. 2001. 680p.

PIETROGRANDE, M. C. et al. PM10 oxidative potential at a Central Mediterranean Site: Association with chemical composition and meteorological parameters. **Atmospheric Environment**, v. 188, n. September 2017, p. 97–111, 2018.

PÖSCHL, U. Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 46, p. 7520–7540, 25 nov. 2005.

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

RAHMAN, M. S. et al. Deciphering the origin of Cu, Pb and Zn contamination in school dust and soil of Dhaka, a megacity in Bangladesh. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 30, p. 40808–40823, 2021.

Resolução CONAMA nº 3/90 de 28 de junho de 1990. . Brasil: [s.n.]. Disponível em:

<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=100>. 1990

Resolução nº 491/18 de 18 de novembro de 2018. . Brasil: [s.n.]. Disponível em:

<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=740>. 2018

SAINT'PIERRE, T. D. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de metais traço em álcool combustível e gasolina por espectrometrias de absorção atômica e de massa com plasma indutivamente acoplado**. Florianópolis, 2004. 124p. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

SANTOS, T. C.; CARVALHO, V. S. B.; REBOITA, M. S. Avaliação da influência das condições meteorológicas em dias com altas concentrações de material particulado na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 307–313, 2016.

SEGALIN, B.; GONÇALVES, F. L. T.; FORNARO, A. Black carbon em material particulado nas residências de idosos na região metropolitana de São Paulo, Brasil. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 31, n. 3, p. 311–318, 2016.

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

SOUZA, V. SANTOS DE. **Determinação de espécies metálicas em amostras de interesse da indústria do petróleo empregando sistemas micelares e espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica**. Salvador,

2019. 160p. Tese (Doutorado). Universidade Federal da Bahia, 2019.

VIEIRA DE SOUZA, C.; CORRÊA, S. M. Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions in diesel exhaust using gas chromatography-mass spectrometry with programmed temperature vaporization and large volume injection. **Atmospheric Environment**, v. 103, p. 222–230, 2015.

YUAN, C. et al. Characteristics of water-soluble ions in condensable particulate matter emitted from stationary sources in Wuhan. **Fuel**, v. 295, n. January, p. 120626, 2021.

ZHANG, B. et al. Influences of wind and precipitation on different-sized particulate matter concentrations (PM_{2.5}, PM₁₀, PM_{2.5–10}). **Meteorology and Atmospheric Physics**, v. 130, n. 3, p. 383–392, 2018.

ZHANG, G. et al. Insight into the in-cloud formation of oxalate based on in situ measurement by single particle mass spectrometry. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 17, n. 22, p. 13891–13901, 2017.

ZHANG, G. et al. Oxalate Formation Enhanced by Fe-Containing Particles and Environmental Implications. **Environmental Science and Technology**, v. 53, n. 3, p. 1269–1277, 2019.

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

ZHAO, Z. Y. et al. Coal and biomass burning as major emissions of NO_x in Northeast China: Implication from dual isotopes analysis of fine nitrate aerosols. **Atmospheric Environment**, v. 242, n. X, p. 117762, 2020.

Apêndices

Tabela 11: Correlação de dados de concentração de metais entre todas as estações ao longo de 2019

	Cu	Fe	Ti	V	Cr	Mn	Co	Cd	Sb	Tl	Pb
Cu	1,00										
Fe	0,38	1,00									
Ti	0,31	0,87	1,00								
V	0,23	0,62	0,48	1,00							
Cr	-0,09	0,00	-0,08	-0,01	1,00						
Mn	0,11	0,73	0,67	0,29	0,41	1,00					
Co	0,19	0,71	0,68	0,41	0,31	0,49	1,00				
Cd	0,01	0,07	-0,05	-0,06	-0,11	-0,18	-0,02	1,00			
Sb	0,62	0,37	0,29	0,13	-0,07	0,14	0,14	-0,01	1,00		
Tl	0,41	0,18	0,21	-0,11	0,04	0,42	0,14	0,25	0,16	1,00	
Pb	0,85	0,22	0,20	0,03	-0,11	0,22	0,10	-0,04	0,58	0,62	1,00

Tabela 12: Correlação entre concentração de metais para a estação Bonsucesso no ano de 2019.

	Cu	Fe	Ti	V	Cr	Mn	Co	Cd	Sb	Tl	Pb
Cu	1,00										
Fe	0,22	1,00									
Ti	-0,08	0,88	1,00								
V	0,14	0,80	0,63	1,00							
Cr	0,12	0,88	0,57	0,73	1,00						
Mn	-0,10	0,83	0,88	0,57	0,69	1,00					
Co	-0,19	0,44	0,55	0,35	0,69	0,40	1,00				
Cd	0,24	-0,15	-0,32	-0,31	-0,25	-0,44	-0,25	1,00			
Sb	0,56	0,17	0,04	0,04	0,04	-0,03	-0,14	-0,13	1,00		
Tl	-0,13	-0,11	-0,27	0,20	0,72	0,18	-0,22	0,48	-0,25	1,00	
Pb	0,84	0,33	0,16	0,24	0,16	0,07	-0,12	-0,18	0,75	-0,04	1,00

Tabela 13: Correlação entre concentração de metais para a estação Duque de Caxias no ano de 2019.

	Cu	Fe	Ti	V	Cr	Mn	Co	Cd	Sb	Tl	Pb
Cu	1,00										
Fe	0,64	1,00									
Ti	0,52	0,91	1,00								
V	0,58	0,90	0,81	1,00							
Cr	-0,34	-0,25	-0,18	-0,29	1,00						
Mn	0,50	0,90	0,72	0,73	0,75	1,00					
Co	0,61	0,76	0,74	0,68	0,32	0,71	1,00				
Cd	0,60	0,93	0,81	0,76	-0,10	0,87	0,66	1,00			

Sb	0,44	0,74	0,74	0,85	-0,23	0,51	0,26	0,72	1,00		
Tl	0,56	0,76	0,61	0,55	1,00	0,98	0,85	0,81	0,31	1,00	
Pb	0,82	0,74	0,65	0,67	-0,05	0,81	0,64	0,80	0,65	0,81	1,00

Tabela 14: Correlação entre concentração de metais para a estação Gericinó no ano de 2019.

	Cu	Fe	Ti	V	Cr	Mn	Co	Cd	Sb	Tl	Pb
Cu	1,00										
Fe	0,72	1,00									
Ti	0,48	0,93	1,00								
V	0,54	0,74	0,76	1,00							
Cr	0,25	0,28	0,06	0,26	1,00						
Mn	0,39	0,43	0,37	0,62	-0,60	1,00					
Co	0,56	0,88	0,89	0,63	0,34	0,22	1,00				
Cd	0,48	0,57	0,45	0,39	0,61	-0,04	0,36	1,00			
Sb	0,96	0,74	0,52	0,60	0,42	0,34	0,61	0,49	1,00		
Tl	0,44	0,34	0,41	0,34	-0,48	0,61	0,40	0,20	0,41	1,00	
Pb	0,87	0,45	0,26	0,38	-0,16	0,55	0,35	0,30	0,82	0,65	1,00

Tabela 15: Correlação entre concentração de metais para a estação Centro no ano de 2019.

	Cu	Fe	Ti	V	Cr	Mn	Co	Cd	Sb	Tl	Pb
Cu	1,00										
Fe	0,85	1,00									
Ti	0,60	0,85	1,00								
V	0,61	0,79	0,62	1,00							
Cr	0,81	0,86	-0,08	0,86	1,00						
Mn	0,88	0,95	0,27	0,70	0,94	1,00					
Co	0,69	0,85	0,74	0,81	0,68	0,68	1,00				
Cd	0,29	0,35	-0,03	0,29	0,55	0,44	0,09	1,00			
Sb	0,23	0,36	0,11	0,37	0,55	0,51	0,08	0,97	1,00		
Tl	-0,34	-0,01	0,16	-0,22	-0,29	-0,17	-0,61	0,50	0,36	1,00	
Pb	0,37	0,52	0,30	0,52	0,57	0,39	0,25	0,98	0,86	0,46	1,00

Tabela 16: Correlação entre concentração de íons para todas as 4 estações do estudo ao longo de 2019

	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Mal	Oxal	PO ₄ ³⁻
Na	1,00									

K	0,51	1,00								
Mg	0,73	0,22	1,00							
Ca	0,42	0,60	0,29	1,00						
Br	-0,03	0,34	-0,06	-0,09	1,00					
NO ₃ ⁻	0,71	0,73	0,53	0,56	0,04	1,00				
SO ₄ ²⁻	0,69	0,44	0,44	0,53	0,17	0,47	1,00			
Mal	-0,08	-0,14	0,02	0,15	0,26	-0,06	0,11	1,00		
Oxal	0,67	0,70	0,41	0,41	0,17	0,69	0,67	0,10	1,00	
PO ₄ ³⁻	-0,27	-0,01	-0,18	0,13	0,19	-0,15	-0,08	0,82	-0,04	1,00

Tabela 17: Correlação entre concentração de íons para a estação Bonsucesso no ano de 2019.

	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Mal	Oxal	PO ₄ ³⁻
Na ⁺	1,00									
K ⁺	0,62	1,00								
Mg ²⁺	0,83	0,37	1,00							
Ca ²⁺	0,79	0,60	0,75	1,00						
Br ⁻	-0,21	0,40	-0,18	0,04	1,00					
NO ₃ ⁻	0,97	0,72	0,75	0,71	0,07	1,00				
SO ₄ ²⁻	0,84	0,65	0,61	0,81	-0,15	0,81	1,00			
Mal	-0,17	-0,32	-0,16	-0,11	-0,19	-0,26	-0,23	1,00		
Oxal	0,48	0,86	0,19	0,53	0,13	0,63	0,76	-0,16	1,00	
PO ₄ ³⁻	-0,11	-0,10	-0,16	-0,03	-0,09	-0,18	-0,13	0,96	0,01	1,00

Tabela 18: Correlação entre concentração de íons para a estação Duque de Caxias no ano de 2019.

	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Mal	Oxal	PO ₄ ³⁻
Na ⁺	1,00									
K ⁺	0,76	1,00								
Mg ²⁺	0,82	0,69	1,00							
Ca ²⁺	0,73	0,97	0,78	1,00						
Br ⁻	0,17	0,69	0,56	0,71	1,00					
NO ₃ ⁻	0,58	0,61	0,82	0,72	0,56	1,00				
SO ₄ ²⁻	0,79	0,55	0,39	0,58	-0,05	0,26	1,00			
Mal	-0,22	0,25	0,04	0,41	0,45	0,09	-0,05	1,00		
Oxal	0,84	0,70	0,58	0,76	0,23	0,48	0,89	0,27	1,00	
PO ₄ ³⁻	-0,32	0,17	-0,08	0,09	0,49	-0,19	-0,44	0,59	-0,30	1,00

Tabela 19: Correlação entre concentração de íons para a estação Gericinó no ano de 2019.

	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Mal	Oxal	PO ₄ ³⁻
Na ⁺	1,00									

K ⁺	0,18	1,00								
Mg ²⁺	0,79	0,15	1,00							
Ca ²⁺	0,45	0,67	0,47	1,00						
Br ⁻	0,48	0,41	-0,12	-0,24	1,00					
NO ₃ ⁻	0,68	0,48	0,59	0,64	0,07	1,00				
SO ₄ ²⁻	0,55	0,09	0,55	0,42	0,42	0,46	1,00			
Mal	0,15	-0,13	0,35	0,13	0,46	0,08	0,70	1,00		
Oxal	0,67	0,33	0,52	0,55	0,29	0,55	0,82	0,46	1,00	
PO ₄ ³⁻	-0,15	-0,01	0,07	-0,09	0,44	-0,14	0,43	0,69	0,25	1,00

Tabela 20: Correlação entre concentração de íons para a estação Centro no ano de 2019.

	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Mal	Oxal	PO ₄ ³⁻
Na ⁺	1,00									
K ⁺	0,70	1,00								
Mg ²⁺	0,36	-0,14	1,00							
Ca ²⁺	0,58	0,77	0,26	1,00						
Br ⁻	0,79	0,57	0,47	0,59	1,00					
NO ₃ ⁻	0,86	0,91	0,22	0,82	0,70	1,00				
SO ₄ ²⁻	0,75	0,09	0,54	0,79	0,82	0,71	1,00			
Mal	-0,36	-0,14	0,25	0,22	0,26	0,16	0,22	1,00		
Oxal	0,89	0,90	0,26	0,81	0,85	0,94	0,83	0,12	1,00	
PO ₄ ³⁻	-0,31	0,11	-0,33	0,04	0,11	0,09	-0,04	0,66	0,03	1,00

Tabela 21: valores de contribuições de nss (non sea salt) nas 4 estações do estudo

Íon/Estação	Bonsucesso	Centro	Duque de Caxias	Gericinó
K ⁺	70,95	63,57	63,03	67,55
Mg ²⁺	1,27	0,90	1,21	0,94
Ca ²⁺	89,93	78,04	83,83	81,66
Cl ⁻	1,17	1,2	1,00	0,65
SO ₄ ²⁻	80,07	76,15	79,90	79,47

Tabela 22: Principais correlações entre espécies químicas na estação Bonsucesso

Espécies	Correlações	Espécies	Correlações	Espécies	Correlações
PM ₁₀ x BC	0,69	PM ₁₀ x Fe	0,80	K ⁺ x Cd	-0,68

PM ₁₀ x Mg ²⁺	0,72	PM ₁₀ x Ti	0,75	Ca ²⁺ x Ti	0,74
PM ₁₀ x Ca ²⁺	0,84	PM ₁₀ x Cr	0,82	Ca ²⁺ x V	0,68
BC x Na ⁺	0,90	Na ⁺ x Fe	0,75	Ca ²⁺ x Cd	-0,67
BC x Mg ²⁺	0,70	Na ⁺ x Ti	0,75	SO ₄ ²⁻ x V	0,76
BC x Fe	0,70	Na ⁺ x V	0,78	SO ₄ ²⁻ x Cr	0,75
Bc x Cr	0,71	Na ⁺ x Mn	0,81	Oxal x Cd	-0,68
BC x Mn	0,75	Na ⁺ x Pb	0,72		
NO ₃ ⁻ x Cd	-0,74	K ⁺ x V	0,72		

Tabela 23: Principais correlações entre espécies químicas na estação Centro

Espécies	Correlações	Espécies	Correlações	Espécies	Correlações
PM ₁₀ x BC	0,71	BC x Cu	0,67	K ⁺ x Cr	0,78
PM ₁₀ x SO ₄ ²⁻	0,77	BC x Fe	0,73	K ⁺ x Mn	0,90
PM ₁₀ x K ⁺	0,79	BC x Cr	0,74	K ⁺ x Cd	0,70
PM ₁₀ x Oxal	0,84	BC x Mn	0,92	K ⁺ x Pb	0,82
PM ₁₀ x Fe	0,67	BC x Cd	0,81	Mg ²⁺ x Cd	-0,74
PM ₁₀ x Mn	0,83	BC x Sb	0,79	Br ⁻ x Cr	0,94
PM ₁₀ x Cd	0,67	BC x Pb	0,76	Br ⁻ x Mn	0,95

PM ₁₀ x Sb	0,66	K ⁺ x Fe	0,69	Mal x Mn	0,68
PM ₁₀ x Pb	0,78	K ⁺ x V	0,67	Oxal x Pb	0,69
PO ₄ ³⁻ x Mn	0,79				

Tabela 24: Principais correlações entre espécies químicas na estação Duque de Caxias

Espécies	Correlações	Espécies	Correlações
PM ₁₀ x BC	0,67	Mg ²⁺ x Fe	0,77
BC x NO ₃ ⁻	0,72	Mg ²⁺ x Mn	0,68
BC x Ca ²⁺	0,78	Mg ²⁺ x Tl	0,71
K ⁺ x Fe	0,78	Na ⁺ x Fe	0,77
K ⁺ x Ti	0,66	Na ⁺ x Cr	0,94
K ⁺ x Cr	0,95	Na ⁺ x Cd	0,80
K ⁺ x Cd	0,81	Na ⁺ x Tl	0,94
K ⁺ x Tl	0,97	Na ⁺ x Pb	0,70
K ⁺ x Pb	0,69	Ca ²⁺ x Fe	0,79
PM ₁₀ x V	0,71	Ca ²⁺ x V	0,75
Bc x V	0,78	Ca ²⁺ x Cr	0,86
Br ⁻ x Tl	0,96	Ca ²⁺ x Mn	0,69
SO ₄ ²⁻ x Cr	0,73	Ca ²⁺ x Cd	0,71
SO ₄ ²⁻ x Tl	0,95	Ca ²⁺ x Tl	0,96
Mal x Tl	0,67	Oxal x Cr	0,73

		oxal x Tl	0,97
--	--	-----------	-------------

Tabela 25: Principais correlações entre espécies químicas na estação Gericinó

Espécies	Correlações	Espécies	Correlações
PM ₁₀ x BC	0,76	BC x Cr	0,82
PM ₁₀ x Ca ²⁺	0,67	K ⁺ x Cr	0,87
PM ₁₀ x Cr	0,74	Br ⁻ x Cr	0,73
BC x K ⁺	0,65	Br ⁻ x Cd	0,81
BC x Ca ²⁺	0,73	Mal x Mn	0,90

$$\text{nss- Ca}^{2+} = C_{\text{Ca}^{2+}} - 0,038 \times C_{\text{Na}^{+}}$$

Equação 8- cálculo da contribuição não-marinha de Ca²⁺ em µg m⁻³

$$\text{nss- Mg}^{2+} = C_{\text{Mg}^{2+}} - 0,12 \times C_{\text{Na}^{+}}$$

Equação 9- cálculo da contribuição não-marinha de Mg²⁺ em µg m⁻³

$$\text{nss- K}^{+} = C_{\text{K}^{+}} - 0,035 \times C_{\text{Na}^{+}}$$

Equação 10- cálculo da contribuição não-marinha de K⁺ em µg m⁻³

$$\text{nss- SO}_4^{2-} = C_{\text{SO}_4^{2-}} - 0,25 \times C_{\text{Na}^{+}}$$

Equação 11- cálculo da contribuição não-marinha de SO₄²⁻ em µg m⁻³