Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Faculdade de Engenharia

Roger Rodrigues de Castro

Quantificação de elementos traço em material particulado nano, ultrafino, fino e grosso de emissões veiculares no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ

Rio de Janeiro
2019

Roger Rodrigues de Castro

Quantificação de elementos traço em material particulado nano, ultrafino, fino e grosso de emissões veiculares no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Saneamento Ambiental – Controle da Poluição Urbana e Industrial.

Orientadora: Profª. Dsc. Simone Lorena Quiterio de Souza

Coorientador: Prof. Dsc. Eduardo Monteiro Martins

Rio de Janeiro –RJ

2019

CATALOGAÇÃO NA FONTE

UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

C355 Castro, Roger Rodrigues de.
Quantificação de elementos traço em material particulado nano, ultrafino, fino e grosso de emissões veiculares no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ / Roger Rodrigues de Castro. – 2019.
154f.

Orientadora: Simone Lorena Quiterio de Souza.
Coorientador: Eduardo Monteiro Martins.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia ambiental - Teses. 2. Ar - Poluição - Medição - Teses. 3. Veículos automotores - Dispositivo de controle ambiental - Teses. I. Souza, Simone Lorena Quiterio de. II. Martins, Eduardo Monteiro. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. IV. Título.

CDU 614.7

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Roger Rodrigues de Castro

Quantificação de elementos traço em material particulado nano, ultrafino, fino e grosso de emissões veiculares no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Saneamento Ambiental – Controle da Poluição Urbana e Industrial.

Aprovado em: 29 de agosto de 2019.

Banca Examinadora:

_____

Prof.ª. Dsc. Simone Lorena Quiterio de Souza (Orientadora)

Faculdade de Engenharia – UERJ

_____

Prof. Dsc. Eduardo Monteiro Martins (Coorientador)

Faculdade de Engenharia – UERJ

_____

Prof. Dsc. Sergio Machado Corrêa

Faculdade de Engenharia – UERJ

_____

Dsc. Josiane Loyola da Silva

Instituto de Química – UFRJ

Rio de Janeiro

2019

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho através da minha fé, em constante evolução, para Deus, sagrado e amigo; e através do meu amor, incondicional, para a minha família, que representam tudo que sou.

AGRADECIMENTOS

À Deus, único, sagrado, amigo, paciente e misericordioso.

À minha família: Pai, ausente fisicamente e sempre presente no amor e na saudade. Mãe, por todo amor, paciência e incentivo nestes anos de correria. Sanna e Mano, por serem irmãos e parceiros. Raíssa, Rayana, Noah e Luna por serem os melhores sobrinhos que poderia ter. Obrigado minha família.

Ao melhor amigo e companheiro Carlos Alberto, pelas idas e vindas ao Rio Comprido e pelo incentivo contínuo que não me deixou fraquejar.

À minha orientadora, professora Simone Lorena pela confiança e muita paciência no entendimento da minha rotina profissional, falta de experiência acadêmica e na execução desse estudo. Gratidão.

Ao meu coorientador, professor Eduardo Martins pela orientação, motivação e conhecimento compartilhado.

Ao professor Sérgio Machado pelo empréstimo do equipamento de amostragem e pela disponibilidade em auxiliar.

A Dsc. Josiane Loyola, pela grande ajuda com a sua experiência na linha de pesquisa deste trabalho.

Ao professor Akira Ohnuma, por ser a ponte entre o CAp UERJ e a Direção desta Instituição que apoia o trabalho científico.

Aos colegas de pesquisa e de amostragem no CAp UERJ, Alexandre Mendes e Flávia Assed. Formamos um time legal.

A empresa SGS do Brasil LTDA, divisão EHS-RJ, na pessoa do Gerente e amigo Leandro Anido e dos amigos de equipe Aline, Ana Lúcia, Glauco, Juvêncio, Léozinho, Caio, Milena, Sebastião, Thaís, Stephan, Andrey, Vitor, Mozart, Maria e Luciano.

Aos meus muitos amigos, aqui representados pela Tainá, Clarice, Fábio, Rê, Lívia, Calado, Aline, Áurea, Dani, Tati e Débora. Grandes incentivadores desta jornada árdua.

Aos professores do PEAMB e a turma de alunos de 2017. Conseguimos!

A persistência é o caminho do êxito.

Charles Chaplin

É preciso força pra sonhar e
perceber que a estrada vai além do que se vê.

Los Hermanos

RESUMO

CASTRO, Roger Rodrigues de. *Quantificação de elementos traço em material particulado nano, ultrafino, fino e grosso de emissões veiculares no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ*. 154f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

O objetivo deste trabalho foi analisar a composição de elementos traço presentes no material particulado (MP) nano, ultrafino, fino e grosso de emissões veiculares no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ, utilizando o equipamento amostrador modelo 120 MOUDI II, que é um impactador em cascata de ampla resolução. Os elementos analisados foram: Cd, Co, Cu, Ni, Ag, Be, Pb, Cr, Sn, Sr, Mn, Mo, Te, Mg, Zr, Se, P, S, Rh, Pt, W, As, Sb, V, Li Ti, Fe e Bi. Foram obtidas 8 amostras, durante o período de março/2019 à maio/2019. Após extração ácida, os elementos foram analisados via ICP – OES (Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente). Os resultados obtidos foram tratados estatisticamente, utilizando as ferramentas da estatística descritiva e multivariada (coeficiente de correlação, análise de conglomerado e de componente principal), sendo realizado também o cálculo do fator de enriquecimento. A concentração de MP nas frações estudadas em massa do MPF (MP fino) foi 3,9 vezes maior do que a MPG (MP grosso). As concentrações médias das partículas nano, ultrafinas, finas, grossas foram: 11,8; 8,2; 7,6 e 7,1 μg m^{-3}, respectivamente. As partículas nano e ultrafinas tiveram a maior concentração média total (20,0 μg m^{-3}) em relação aos demais tamanhos. As concentrações de metais traços obtidas nas frações foram comparadas com os padrões de qualidade do ar preconizados pela EPA e NIOSH e com outras localidades. Quando comparados com as legislações, apenas o Cu (48,72 ng m^{-3}) ficou abaixo do limite estabelecido pela NIOSH, com limites de 100 ng m^{-3} para o Cu. Observou-se uma grande correlação entre a maioria dos metais traços estudados, isso deve-se provavelmente ao fato de estarem associados as diversas fontes de emissão veicular, não sendo possível atribuir o metal a sua respectiva origem. Os elementos Cd, Ag, Tl, Bi, Pb, Sn, Mo, Te, Se, S, Rh, Pt, W, As, Sb Co, Cu, Ni, Sr, Li, Zr e P estão enriquecidos por fonte antrópica e veicular.

Palavras Chaves: Material particulado; Elementos traço; Nanopartículas; Emissões veiculares; Moudi

ABSTRACT

CASTRO, Roger Rodrigues de. *Trace element quantification in nano, ultrafine, fine and coarse particulate matter from vehicular emissions around the UERJ Application Institute.* 154f. Dissertation (Environmental Engineering, Msc.) - Faculty of Engineering, State University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

The objective of this work was to analyze the composition of trace elements present in the nano, ultrafine, fine and coarse particulate matter (PM) of vehicular emissions around the UERJ Institute of Application, using the model 120 MOUDI II sampling equipment, which is a cascade impactor. Wide resolution. The elements analyzed were: Cd, Co, Cu, Ni, Ag, Be, Pb, Cr, Sn, Sr, Mn, Mo, Te, Mg, Zr, Se, P, S, Rh, Pt, W, As, Sb, V, Li Ti, Fe and Bi. Eight samples were obtained from March / 2019 to May / 2019. After acid extraction, the elements were analyzed via ICP - OES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry). The results were statistically treated using descriptive and multivariate statistics tools (correlation coefficient, cluster analysis and principal component analysis), and the calculation of the enrichment factor was also performed. The concentration of PM in the studied mass fractions of PMF (PM fine) was 3.9 times higher than PMG (PM gross). The average concentrations of nano, ultrafine, fine, coarse particles were: 11.8; 8.2; 7.6 and 7.1 µg m^{-3}, respectively. The nano and ultrafine particles had the highest total average concentration (20.0 µg m^{-3}) in relation to the other sizes. The trace metal concentrations obtained in the fractions were compared with the air quality standards recommended by EPA and NIOSH and other locations. When compared to the legislations, only Cu (48.72 ng m^{-3}) was below the NIOSH limit, with limits of 100 ng m^{-3} for Cu. There was a great correlation between most of the trace metals studied, this is probably due to the fact that they are associated with various sources of vehicular emission, and it is not possible to attribute the metal to its respective origin. The elements Cd, Ag, Tl, Bi, Pb, Sn, Mo, Te, Se, S, Rh, Pt, W, As, Sb Co, Cu, Ni, Sr, Li, Zr and P are enriched by anthropogenic source and vehicular.

Keywords: Particulate matter; Elements metals; Nanoparticles; Vehicular emissions; Moudi

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 Smog fotoquímico em Pequim. Dia poluído, 1 de janeiro de 2017 (parte superior), e dia limpo, 23 de dezembro de 2016 (parte inferior) 22

Figura 2 Ilustração de um processo de poluição atmosférica 31

Figura 3 Ilustração do fenômeno da inversão térmica 32

Figura 4 As quatro bacias aéreas da RMRJ e seus limites 34

Figura 5 Imagem comparativa do tamanho de um MP 36

Figura 6 Distribuição do material particulado por tamanho e seus respectivos depósitos no sistema respiratório 38

Figura 7 Contribuição dos tipos de veículos na estimativa de emissão de MP na RMRJ em 2013 50

Figura 8 Contribuição relativa de cada combustível na estimativa de emissão de poluentes na Região Metropolitana do Rio de Janeiro em 2013 51

Figura 9 Mapa com o local de da amostragem e seus arredores 54

Figura 10 MSP MOUDI 120 R 56

Figura 11 Trajetória das partículas em um típico impactador inercial 57

Figura 12 Mapa com o local exato da posição da amostragem 59

Figura 13 Posição do Amostrador 59

Figura 14 Agrupamento dos estágios do nano Moudi nas 4 frações referidas – Grosso/Fino/Ultrafino e Nano 61

Figura 15 Espectrômetro de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado – ICP – OES, AGILENT - Série 700 63

Figura 16 Representação gráfica de Box-Plot 66

Figura 17 Contribuição mássica de cada fração avaliada 72

Figura 18 Variação da concentração do Material Particulado Fino (MPF) e Grosso (MPG) durante o experimento 73

Figura 19 Comparação das frações individualmente em relação ao material particulado total 73

Figura 20 Concentração dos elementos traço (ng m^{-3}) analisados nas frações nano, ultrafino, fino e grosso obtidos no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ, próximo ao viaduto Engenheiro Freyssinet 79

Figura 21 Fator de Enriquecimento dos elementos traço analisados nas frações nano, ultrafino, fino e grosso obtidos no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ, próximo ao viaduto Engenheiro Freyssinet, usando o Fe como metal de referência 106

Figura 22 Gráficos de Box – Plot dos elementos traço associados as frações nano, ultrafina, fina e grossa no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ 109

Figura 23 Dendograma obtido na análise de conglomerados (AC) da fração nano das 8 amostras obtidas no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ 120

Figura 24 Dendograma obtido na análise de conglomerados (AC) da fração ultrafina das 8 amostras obtidas no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ 121

Figura 25 Dendograma obtido na análise de conglomerados (AC) da fração fina das 8 amostras obtidas no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ 122

Figura 26 Dendograma obtido na análise de conglomerados (AC) da fração grossa das 8 amostras obtidas no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ 123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Proporções estimadas dos constituintes químicos no ar seco e limpo 27

Tabela 2 Relação entre fontes de emissão e seus poluentes característicos 28

Tabela 3 Padrões de qualidade do ar segundo CONAMA 491 /2018 30

Tabela 4 Classificação do MP quanto ao seu processo de formação 37

Tabela 5 O MP e sua ação no sistema respiratório 39

Tabela 6 Elementos traço em partículas ultrafinas associadas a fontes conhecidas 42

Tabela 7 Tipos de fontes de emissão de partículas com metais/ elementos traço a elas associados 45

Tabela 8 As principais fontes de partículas em suspensão e seus efeitos na saúde 46

Tabela 9 Emissões das zonas administrativas do município do Rio de Janeiro e dos demais municípios da RMRJ (ton ano^{-1}) 52

Tabela 10 Trabalhos que usaram MOUDI como equipamento de amostragem em ambiente urbano para análise de metais/elementos traço associados ao MP 58

Tabela 11 Dados meteorológicos no período de amostragem e os resultados da concentração de material particulado (µg m^{-3}) 70

Tabela 12 Agrupamento efetuado para se obter massa suficiente para as análises 71

Tabela 13 Dados da validação do método de quantificação dos metais.....75

Tabela 14 Limites de Quantificação do método por grupo de metal 77

Tabela 15 Faixa Linear de trabalho do método por grupo de metal 77

Tabela 16 Curva de Calibração do método por grupo de metal 77

Tabela 17 Cádmio – Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos 81

Tabela 18 Cobalto – Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos 83

Tabela 19 Cobre – Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos 85

Tabela 20 Níquel – Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos 87
Tabela 21 Prata – Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos 89
Tabela 22 Bismuto– Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos 89
Tabela 23 Chumbo– Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos 91
Tabela 24 Cromo– Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos 93
Tabela 25 Estrôncio – Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos 95
Tabela 26 Ferro – Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos 97
Tabela 27 Arsênio – Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos 99
Tabela 28 Antimônio – Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos 101
Tabela 29 Selênio – Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos 101
Tabela 30 Cálculo do Fator de Enriquecimento dos elementos traço analisados nas frações nano, ultrafino, fino e grosso obtidos no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ, próximo ao viaduto Engenheiro Freyssinet, usando o Fe como metal de referência 103
Tabela 31 Médias, medianas, amplitudes e desvio padrão dos elementos traço (ng m^{-3}) obtidos no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ 108
Tabela 32 Matriz correlação entre as concentrações de elementos traço encontrados na fração nano coletado no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ 116
Tabela 33 Matriz correlação entre as concentrações de elementos traço encontrados na fração ultrafina coletado no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ 117

Tabela 34 Matriz correlação entre as concentrações de elementos traço encontrados na fração fina coletado no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ 118

Tabela 35 Matriz correlação entre as concentrações de elementos traço encontrados na fração grossa coletado no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ 119

Tabela 36 Resultado da análise dos CPs da matriz de correlação considerando as concentrações de elementos traço nas frações de MP coletado no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ 124

LISTA DE FLUXOGRAMAS

Fluxograma 1 Metodologia de amostragem do MP 60

Fluxograma 2 Fluxograma do procedimento de extração e análise para determinação da concentração de metais/elementos traço associados ao MP 64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Análise de *Cluster*
ACP	Análise de componentes principais
CAp UERJ	Colégio de Aplicação da Universidade do Estado do Rio de Janeiro
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CFE	Categorias do fator de enriquecimento
CONAMA	Comissão Nacional de Meio Ambiente
COVs	Compostos orgânicos voláteis
CP	Componentes principais
DP	Desvio Padrão
USEPA	*Environmental Protection Agency*
FE	Fator de Enriquecimento
GEE	Gases do efeito de estufa
HC	Hidrocarbonetos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado
INEA	Instituto Estadual do Ambiente
LEDEN	Laboratório de Desenho
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MOUDI	Impactador em cascata de ampla resolução
MP	Material Particulado
$MP_{0,1}$	Partículas em suspensão respiráveis (≤ 0,1 micrômetros)
MP_{10}	Partículas em suspensão inaláveis (≤10 micrômetros)
$MP_{2,5}$	Partículas em suspensão respiráveis (≤ 2,5 micrômetros)
MP_{ESCAP}	Material particulado de escapamento
MPF	Material Particulado Fino

MPG	Material Particulado Grosso
$MP_{RESSUSP}$	Material particulado de ressuspensão
MPT	Material Particulado Total
NIOSH	*National Institute for Occupational Safety and Health*
NOx	Óxidos de nitrogênio
NP	Nanopartículas
OMS	Organização Mundial de Saúde
PA	Grau Analítico
PI	Padrões de qualidade do ar intermediários
PROCONVE	Programa de controle de poluição do ar por veículos automotores
PRONAR	Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar
PTS	Partículas Totais em Suspensão
r	Correlação
RJ	Rio de Janeiro
RMRJ	Região Metropolitana do Rio de Janeiro
SOx	Óxidos de enxofre
UERJ	Universidade Estadual do Rio de Janeiro

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 18
1.REFERENCIAL TEÓRICO 21
1.1. Poluição Atmosférica 21
1.1.1. Efeitos da poluição atmosférica 24
1.1.2. Efeitos locais da poluição atmosférica 24
1.1.3. Efeitos regionais ou continentais da poluição atmosférica 26
1.1.3. Fontes de contaminação e poluentes atmosféricos 26
1.2. Qualidade do ar 29
1.3. Fatores meteorológicos e topográficos 31
1.4. Material Particulado 35
1.4.1. Nanopartículas 41
1.4.1.1. Origem e fontes de nanopartículas metálicas 42
1.4.1.2. Concentração e exposição de nanopartículas metálicas 43
1.5. Elementos traços/metais 44
1.6. Material Particulado e o Inventário de emissões de fontes veiculares da Região Metropolitana do Rio de Janeiro ano-base 2013 48
2. METODOLOGIA 53
2.1. Caracterização do local de amostragem 53
2.2. Equipamento de amostragem do MP 55
2.3. Metodologia de amostragem do MP 58
2.4. Metodologia de análise dos metais/elementos traços associados ao MP 61
2.4.1. Extração e Preparo das amostras 61
2.4.2. Análise Instrumental das amostras 62
2.5. Tratamento estatístico 65
2.5.1. Análise Estatística Descritiva 65
2.5.2. Análise Estatística Multivariada 66
2.6. Fator de Enriquecimento (FE) 68
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES 69
3.1. Condições meteorológicas nos períodos de amostragem 69
3.2. Análise Gravimétrica 71
3.3. Dados da validação do método de quantificação dos metais/elementos traços 74

3.4. Elementos traço associados ao MP em suas frações 78
3.5. Fator de Enriquecimento 102
3.6. Estatística Descritiva 107
3.7. Estatística Multivariada 115
4. CONCLUSÃO 128
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 130
APÊNDICES 141
ANEXOS 151

INTRODUÇÃO

Vive-se em um tempo, onde cada vez mais os valores ambientais necessitam de atenção, cuidado e principalmente respeito. A modernidade trouxe junto com ela, o avanço tecnológico, o progresso financeiro e o esgotamento e poluição do meio ambiente. O exponencial crescimento populacional, possibilitou o aumento dos centros urbanos e metrópoles, paralelo ao aumento das indústrias e da frota veicular que atende às necessidades da sociedade e do capitalismo.

Atualmente, segundo Cohen (2017), cerca de 90% da população mundial vive em locais onde as taxas de poluição atmosférica são superiores às que são definidas pela Organização Mundial de Saúde (OMS). No Brasil, segundo dados de 2015 do IBGE, 84,72% da população brasileira vive em áreas urbanas e no estado do Rio de Janeiro esta porcentagem aumenta para 99,4% segundo o mesmo estudo.

Grande parte da poluição causada ao ar atmosférico, especialmente nos grandes centros urbanos, é oriunda da queima de combustíveis fósseis, principalmente gasolina e diesel, e da emissão de material particulado associados as substâncias químicas geradas pela poluição (HAO *et al.*, 2019).

A natureza química desses poluentes, suas capacidades de realizarem reações químicas com outros compostos, a distribuição no ambiente, bem como o tempo de permanência no mesmo, são fatores que somados a quantidade total do poluente no ar atmosférico, tornam-se responsáveis pelos impactos e desequilíbrios ambientais (DRUMM,2014; LOPES,2007).

O MP gerado dos processos de poluição, principalmente da combustão incompleta dos combustíveis dos veículos automotores, pode se apresentar em diferentes tamanhos, com maior efeito nocivo para o MP fino e seus sucessores na grandeza de nanopartículas, pois o mesmo ataca de forma agressiva o sistema respiratório humano, causando diversos problemas de saúde (EPA,2016; ARBEX,2012).

Entre os poluentes químicos, emitidos pela combustão incompleta de biomassa e combustíveis fósseis, estão os metais, em nível de traços, que se associam ao MP distribuídos no ar, principalmente em regiões urbanas e industriais (QUITÉRIO, 2014). Na RMRJ, alguns estudos atestaram a associação de metais ao MP aos metais/traços, alinhando as concentrações encontradas a um problema ambiental da RMRJ, assim

como de outros grandes centros urbanos (QUITERIO *et al.*, 2006; LOYOLA *et al.*, 2012; PAULINO *et al.*, 2014).

O presente trabalho realizará uma quantificação de elementos traços/metais associados ao MP, dividido em quatro frações de tamanhos agrupados: Grosso, Fino, Ultrafino e Nano. A tecnologia e conhecimento científico utilizados na metodologia, auxiliará na avaliação da qualidade do ar do local escolhido para a realização do estudo.

Este trabalho será apresentado em quatro capítulos a saber:

No presente tópico é apresentado a introdução que nos mostra a caracterização da problemática estudada e os objetivos, geral e específicos, do referido estudo.

O primeiro capítulo traz o referencial teórico onde são abordadas as generalidades da poluição atmosférica como seus efeitos ao meio ambiente e a saúde humana, a qualidade do ar e seu monitoramento, os fatores meteorológicos e topográficos, a definição e características do material particulado e dos elementos traços e os dados referentes a frota veicular da RMRJ.

O segundo capítulo descreve toda a metodologia utilizada no trabalho como a caracterização do local de amostragem, o equipamento amostrador, as rotas de amostragem e de análises laboratoriais durante as coletas e as ferramentas estatísticas utilizadas no tratamento dos dados.

O terceiro capítulo apresenta os resultados quantitativos e qualitativos fornecidos pelas amostragens e análises. As discussões mediante os dados, tratados estatisticamente, são descritas também neste capítulo.

Por fim, no quarto capítulo o trabalho é finalizado através da conclusão com sugestões para trabalhos futuros dentro da linha de pesquisa de controle da poluição atmosférica.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Caracterizar quantitativamente e qualitativamente os elementos traço associados ao Material Particulado (MP) nano, ultrafino, fino e grosso proveniente de emissão veiculares no entorno do Instituto de Aplicação Fernando Rodrigues da Silveira (CAp-UERJ).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Caracterizar o local de estudo e as fontes de emissão de MP;
2. Especificar as concentrações de elementos traço associados ao MP distribuídas em quatro frações: nano ($MP_{0,18 – 0,056\ \mu m}$); ultrafino ($MP_{0.56 – 0,32\mu m}$); fino ($MP_{1.0 – 1.8\mu m}$) e grosso ($MP_{3.2- 18\mu m}$);
3. Correlacionar as concentrações de metais encontradas com as possíveis fontes de emissão através do cálculo dos fatores de enriquecimento com o uso da análise estatística multivariada;
4. Comparar os resultados encontrados com outras localidades e com legislação internacional (USEPA e NIOSH).

1.REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

O Ministério do Meio Ambiente, segundo a resolução CONAMA 491 de 19 de novembro de 2018, define a poluição atmosférica como:

> qualquer forma de matéria em quantidade, concentração, tempo ou outras características, que tornem ou possam tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade ou às atividades normais da comunidade (Art. 2°, CONAMA, 2018)

Inúmeras atividades antrópicas vêm contribuindo significativamente com a poluição do ar, principalmente ao longo das últimas décadas. Por serem responsáveis em originar grande quantidade de poluentes nas fases gasosa e particulada, os processos de combustão causam grandes impactos na qualidade do ar atmosférico e consequentemente no clima e na saúde do ser humano. A urbanização das grandes cidades e seus elevados índices de emissões veiculares e industriais, vem degradando a qualidade do ar atmosférico e gradativamente aumentando as concentrações de poluentes que são emitidos e lançados de forma direta na atmosfera ou formados em processos secundários (GURJAR *et al.*, 2010; SABINO *et al.*, 2015).

Com o passar do tempo, a poluição atmosférica deixou de ser uma problemática relacionada a apenas uma localidade específica com atividades industriais, para se tornar um problema globalizado. Isto porque, após vários anos o ser humano percebeu que a poluição atmosférica não se concentrava em um espaço limitado a suas fontes de emissão e sim transcendia a outras cidades, países e continente (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 1999).

A relevância das emissões, as condições favoráveis ou desfavoráveis da topografia e meteorologia das regiões à dispersão desses poluentes emitidos são fatores que agregam de maneira importante o conjunto de interações complexas que caracterizam a qualidade do ar atmosférico (SEINFELD e PANDIS, 2006).

Após a Revolução Industrial na Europa, ocorreu um aumento significativo na geração de agentes poluidores da qualidade do ar dentro das cidades onde as atividades industriais se concentravam. Ocorrências de eventos relacionados a poluição atmosférica foram evidenciados nas primeiras décadas do século XX, com

incidentes que caracterizaram danos à saúde humana e números elevados de óbitos com relação a valores altos de concentrações de poluição atmosférica (SODRÉ, 2006; HOLGATE *et al.*, 1999).

Em 1911, Londres apresentou um dos primeiros efeitos drásticos da poluição atmosférica, conhecido como *smog* fotoquímico[1] (Figura 1), que ocasionou cerca de 1150 mortes devido a sua ação nociva à saúde humana (GAFFNEY; MARLEY, 2009).

Figura 1: Smog fotoquímico em Pequim. Dia poluído, 1 de janeiro de 2017 (parte superior), e dia limpo, 23 de dezembro de 2016 (parte inferior)

Fonte: https://br.sputniknews.com/asia_oceania

Um importante episódio de poluição atmosférica foi registrado na cidade de Londres no ano de 1952. Neste ano, a cidade londrina foi acometida por uma onda de frio intensa com registros de temperaturas muito baixas. Como sistema de aquecimento, as casas da população utilizavam carvão de valor comercial baixo com alto teor de enxofre, devido à crise econômica provocada pela Segunda Guerra Mundial, que impossibilitou o uso de um carvão de melhor qualidade.Com a intensa queima do carvão pela população com a finalidade de combate a forte onda de frio e a ausência de ventos e fenômenos de inversão térmica, houve um acúmulo no ar

[1] A palavra *smog* é uma combinação das palavras inglesas *smoke* (fumaça) e *fog* (névoa) (BAIRD e CANN, 2011). *Smog* fotoquímico é um fenômeno definido como sendo uma nuvem de poluição gerada pela reação química de poluentes existentes na atmosfera em presença de luz e que somado a condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão desses poluentes o torna mais nocivo e letal a saúde humana (CASTRO, 2011; BAIRD e CANN, 2011).

atmosférico de fumaça preta composta basicamente de material particulado e dióxido de enxofre, com concentração cerca de 5 vezes maior que a normalidade e um número de mortes na casa de 4000, devido a poluição atmosférica deste evento histórico.(HOLGATE *et al.*, 1999; ANDERSON, 2009; LOGAN, 1953; PARLIAMENT, 1952; 1954; GREATER LONDON AUTHORITY, 2002).

Atualmente, quase todas as grandes cidades do mundo sofrem os efeitos danosos da poluição do ar, em especial as populações de baixa renda. O mais recente banco de dados de qualidade do ar urbano, aponta que 98% das cidades em países de baixa e média renda (população superior a 100.000 habitantes) não respeitam às diretrizes de qualidade do ar determinadas pela Organização Mundial da Saúde (OMS). Destacando-se que em países de alta renda, esse percentual reduz para 56%. De acordo com a OMS, conforme a qualidade do ar se reduz, o risco de doenças respiratórias crônicas e agudas, doenças cardíacas, a ameaça de derrame e câncer de pulmão aumentam[2].

Segundo o Banco de Dados da Poluição Atmosférica Global da Organização Mundial de Saúde, em 2016 (OMS, 2018), as 10 cidades mais poluídas do mundo são: Nova Délhi (Índia); Patna (Índia); Gwalior (Índia); Raipur (Índia); Karachi (Paquistão); Peshwar (Paquistão); Rawalpindi (Paquistão); Khoramabad (Irã); Ahmedabad (Índia) e Lucknow (Índia).

No Brasil, dentre as 1600 cidades listadas neste panorama mundial, aparecem 40 cidades brasileiras. Em seis delas, a saber: Santa Gertrudes-SP (175º); Rio de Janeiro-RJ (262º); Belo Horizonte-MG (388º); Rio Claro-SP (408º); Limeira-SP (455º) e Colombo-PR (464º), o nível de poluição do ar está acima do recomendado pela OMS.

Centros urbanos na América Latina apresentam altos níveis de poluição do ar como resultado do crescimento econômico e industrial. Bell *et al.* (2006), investigaram as consequências para a saúde devido a poluição atmosférica para três cidades: Cidade do México - México; Santiago - Chile e São Paulo - Brasil. A acelerada urbanização, o aumento da frota veicular e o desenvolvimento industrial das últimas décadas fizeram essas cidades apresentarem um elevado gasto econômico, variando de 21 a 165 bilhões de dólares, com problemas de saúde relacionados a poluição atmosférica (BELL *et al.*, 2006, 2011).

[2] https://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/cities/en/

1.1.1. EFEITOS DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Cada vez mais é sabido dos grandes malefícios que a poluição atmosférica causa ao meio ambiente. De todas as formas de degradação ambiental, a poluição atmosférica é que mais causa danos a civilização, trazendo prejuízos aos ecossistemas, ao clima , aos patrimônios históricos e a saúde humana (DRUMM *et al.*, 2014).

Existe uma dificuldade em se estabelecer uma relação direta entre o poluente atmosférico e seus impactos sobre o meio ambiente. Isto porque fatores como o processo de dispersão dos poluentes, suas concentrações, as distâncias geográficas que podem percorrer e o tempo de exposição frente aos mesmos influenciam o tamanho do impacto que será causado. Desta forma, a poluição atmosférica resulta em efeitos de alcances locais, regionais e globais (MOTA, 2000; DRUMM *et al.*, 2014).

1.1.2. EFEITOS LOCAIS DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Os efeitos locais da poluição atmosférica podem ser definidos como sendo os impactos causados nas áreas mais próximas as fontes poluidoras. A ausência da dispersão dos poluentes causada pelo tipo de topografia e de relações meteorológicas favoráveis tornam ainda mais nocivo a presença deste tipo de poluição. A saúde humana é a principal vítima dessa exposição (DRUMM *et al.*, 2014).

O elevado índice de poluição nas grandes cidades vem sendo relacionado a mortalidade de pessoas devido a problemas de saúde causados pela poluição atmosférica. Problemas cardiovasculares e respiratórios são as principais enfermidades relacionadas ao ar poluído (SANDERSON *et al.*, 2014; BEATTY; SHIMSHACK, 2014; BELL *et al.*, 2011; CAMARGO *et al.*, 2013; CHIARELLI *et al.*, 2011)

O estudo de Beatty e Shimshack (2014) relaciona o baixo peso de recém-nascidos a índices elevados de poluição atmosférica, por conta de concentrações além do permitido de monóxido de carbono e ozônio. O desenvolvimento cognitivo dessas crianças também foi avaliado e verificou-se que possuíam comprometimento devido aos problemas respiratórios oriundos da poluição.

Chiarelli et. al (2014), correlacionaram eventos de problemas cardiovasculares às emissões de material particulado em controladores de tráfego urbano em suas rotinas de trabalho. Foi observado aumento da pressão arterial paralelo ao aumento da concentração de material particulado no mesmo instante das medições. Embora os níveis de poluição não fossem tão altos, a alteração da pressão arterial caracterizou o impacto causado aos trabalhadores.

Bell *et al.* (2011) e Camargo *et al.* (2013), apontam eventos de problemas respiratórios associados a poluição atmosférica com o alto investimento financeiro do governo para atendimentos e tratamentos de eventos de enfermidades respiratórias. Camargo et.al (2013) ainda compara a mortalidade relacionada a poluição atmosférica como sendo maior que episódios mortais de acidentes de trânsito, câncer e a Síndrome da Imunodeficiência Humana (AIDS).

A diminuição da visibilidade nas cidades, causadas pelo efeito do *smog*, já definido anteriormente, também é um impacto local da poluição atmosférica. A baixa visibilidade é prejudicial ao tráfego veicular e aéreo, além de descaracterizar paisagens turísticas através das neblinas, névoas e material particulado que absorvem e dispersam a luz (DRUMM *et al.*, 2014).

Os materiais e a vegetação também são atingidos pelos impactos locais da poluição do ar atmosférico. Da Silva *et al.* (2015), diz que os particulados e aerossóis são os poluentes mais agressivos aos materiais, pois penetram sob o interior das rochas e materiais causando microfraturas, reações com sais, perda de brilho e com isso a deterioração de fachadas e monumentos urbanos. A vegetação é atingida de maneira agressiva, pois os depósitos de material particulado nas folhas das plantas causam a diminuição da ação fotossintetizadora das mesmas e o acúmulo de deposição pelas raízes influenciam a taxa de crescimento dos vegetais (RIBEIRO; ASSUNÇÃO, 2002).

1.1.3. EFEITOS REGIONAIS OU CONTINENTAIS DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Os efeitos regionais ou continentais da poluição atmosférica podem ser definidos como sendo os impactos causados nas áreas mais distantes as fontes poluidoras. O transporte feito pelas águas pluviais e ventos que podem deslocar a poluição por muitos quilômetros de distância ajudam a agravar esse problema. As chuvas ácidas, formada pelos gases SO_2 e NO_x, levam seus impactos ambientais a outros locais distantes da fonte emissora inicial (DRUMM *et al.*, 2014)

Mesmo sendo gerada através de processos naturais e não antrópicos, em sua maioria, a chuva ácida quando surge de forma anormal pode ser relacionada a eventos de emissões de fontes poluidoras antrópicas, como por exemplo as emissões veiculares de combustão incompleta. A chuva ácida causa a acidificação de lagos, rios e solos, a deterioração de monumentos e paisagens e o desfolhamento prematuro de plantas e vegetais (RIBEIRO,2009).

1.1.4. FONTES DE CONTAMINAÇÃO E POLUENTES ATMOSFÉRICOS

Existem muitos tipos de poluentes atmosféricos. Alguns gases, como o CO_2 e partículas de poeira existem naturalmente na atmosfera e tornam-se nocivos ao meio ambiente quando as suas concentrações excedem os padrões de qualidade do ar estabelecidos pelas agências reguladoras e órgãos ambientais. A Agência de Proteção Americana (EPA), classifica os poluentes atmosféricos em duas grandes categorias, de acordo com a natureza da sua formação (BAIRD e CANN, 2011; PEPPER *et al.*, 2006).

BRAGA *et al.* (2005) e BARROS (2014), definem da seguinte maneira os termos a seguir relacionados as categorias de poluentes atmosféricos:

- Poluentes Primários: Denominados como sendo aqueles que são lançados diretamente no ar e se apresentam na atmosfera da mesma forma das suas fontes de emissão;
- Poluentes Secundários: São formados na atmosfera por meio de reações químicas ou fotoquímicas entre dois ou mais poluentes primários ou entre constituintes naturais da atmosfera e poluentes primários.

Caracterizando espacialmente a sua geração, as fontes de emissão podem ser classificadas em (BARROS, 2014; BRAGA *et al*, 2005) :

- Fontes Estacionárias: São fixas no espaço e produzem cargas pontuais de poluentes;
- Fontes Móveis: Encontram-se em movimento e produzem cargas difusas de poluentes.

Para concluir que uma atmosfera está poluída, torna-se necessário conhecer a composição do ar limpo com os constituintes químicos e as suas concentrações que caracterizam a ausência de poluição. No entanto , quando esses constituintes sofrem interferências externas de condições topográficas e meteorológicas desfavoráveis, reações são geradas com consequente formação de poluentes atmosféricos que agridem o meio ambiente e a saúde humana (BARROS, 2014; TIWARY *et al.*, 2010). Na Tabela 1, tem-se as proporções estimadas dos constituintes químicos no ar seco e limpo.

Tabela 1: Proporções estimadas dos constituintes químicos no ar seco e limpo.

Molécula	Símbolo	Proporção em volume
Nitrogênio	N_2	78,10%
Oxigênio	O_2	20,90%
Argônio	Ar	0,93%
Dióxido de carbono	CO_2	370 ppm
Neônio	Ne	18 ppm
Hélio	He	5 ppm
Metano	CH_4	1,7 ppm
Hidrogênio	H_2	0,53 ppm
Óxido nitroso	N_2O	0,31 ppm

Fonte: BARROS, 2014

Na Tabela 2 estão descritas as diversas fontes de emissão e apresenta os principais poluentes emitidos por elas.

Tabela 2 – Relação entre fontes de emissão e seus poluentes característicos.

Modalidades das Fontes		**Tipos de Fontes**		**Poluentes***
Antrópicas	**Fixas**	- Processos industriais		MP, SO_x, NO_x, CO, HC
		- Caldeiras, fornos e aquecedores		MP, SO_x, NO_x, CO, HC
		- Construção civil		MP
		- Queima ao ar livre e queimadas		MP, fumaça, SO_x, NO_x, CO, HC
		- Exploração, beneficiamento, movimentação e estocagem de materiais fragmentados		MP
	Moveis	**Tipo de Fonte**	**Tipo de Combustível**	
		- Aviões	Querosene	NO_x, MP, HC
		- Navios e barcos	Diesel/óleo combustível	NO_x, MP, HC, SO_x, CO
		- Caminhão e ônibus	Diesel	NO_x, MP, HC, SO_x, CO
		- Automóveis e moto	Gasolina/álcool/gás natural	NO_x, MP, HC, CO, aldeídos
Naturais	- Oceanos			MP
	- Decomposição biológica			SO_2, NO_2, HC
	- Praias, dunas			MP
	- Queimadas			MP, CO, NO_x, fumaça
	- Superfícies sem cobertura vegetal			MP

Fonte: BAIRD e CANN, 2011

Os veículos automotores são fontes bastante significativas e estão entre as principais fontes geradoras de poluição do ar, principalmente nos grandes centros urbanos, como a Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) (LOUREIRO, 2005).

1.2. QUALIDADE DO AR

O nível de qualidade do ar é definido pelo nível de interação entre as fontes poluidoras do ar e a atmosfera global. Estas interações irão resultar nos efeitos negativos sobre o homem e o meio ambiente. As condições meteorológicas e as características topográficas do local ajudam a qualificar o ar atmosférico. Desta forma, pontuar as origens das emissões dos poluentes é extremamente necessário para gerir de forma eficaz a qualidade do ar (CETESB, 2018).

O Ministério do Meio Ambiente, segundo a resolução CONAMA 491 de 19 de novembro de 2018, define padrão de qualidade do ar como:

> um dos instrumentos de gestão da qualidade do ar, determinado como valor de concentração de um poluente específico na atmosfera, associado a um intervalo de tempo de exposição, para que o meio ambiente e a saúde da população sejam preservados em relação aos riscos de danos causados pela poluição atmosférica; (Art. 2°, CONAMA, 2018)

A resolução CONAMA 491 de 19 de novembro de 2018 ainda estabelece para a qualidade do ar, as definições de:

> III - padrões de qualidade do ar intermediários - PI: padrões estabelecidos como valores temporários a serem cumpridos em etapas;
> IV - padrão de qualidade do ar final - PF: valores guia definidos pela Organização Mundial da Saúde – OMS em 2005;

O monitoramento da qualidade do ar se utiliza de medições sistemáticas que são restritas a um número de poluentes atmosféricos, definidos em função de sua importância e dos recursos disponíveis para seu acompanhamento (CONAMA, 2018).

A Resolução CONAMA 491 de 19 de novembro de 2018 estabelece padrões primários e secundários como limites seguros para a população e o meio ambiente (Tabela 3).

O grupo de poluentes que servem como indicadores de qualidade do ar, adotados universalmente e que foram escolhidos em razão da frequência de ocorrência e de seus efeitos adversos, são (CONAMA 491, 2018).

:

- Material Particulado (MP_{10})
- Material Particulado ($MP_{2,5}$)
- Fumaça (parâmetro auxiliar)
- Partículas Totais em Suspensão – PTS (parâmetro auxiliar)
- Dióxido de Enxofre (SO_2)
- Dióxido de Nitrogênio (SO_2)
- Ozônio (O_3)
- Monóxido de Carbono (CO)
- Chumbo (somente em áreas específicas)

Tabela 3: Padrões de qualidade do ar segundo CONAMA 491 /2018.

Poluente Atmosférico	**Período de Referência**	**PI-1**	**PI-2**	**PI-3**	**PF**	
		µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	ppm
Material Particulado - MP_{10}	24 horas	120	100	75	50	-
	Anual[1]	40	35	30	20	-
Material Particulado - $MP_{2,5}$	24 horas	60	50	37	25	-
	Anual[1]	20	17	15	10	-
Dióxido de Enxofre - SO_2	24 horas	125	50	30	20	-
	Anual[1]	40	30	20	-	-
Dióxido de Nitrogênio - NO_2	1 hora[2]	260	240	220	200	-
	Anual[1]	60	50	45	40	-
Ozônio - O_3	8 horas[3]	140	130	120	100	-
Fumaça	24 horas	120	100	75	50	-
	Anual[1]	40	35	30	20	-
Monóxido de Carbono - CO	8 horas[3]	-	-	-	–	9
Partículas Totais em Suspensão - PTS	24 horas	-	-	-	240	-
	Anual[4]	-	-	-	80	-
Chumbo - Pb[5]	Anual[1]	-	-	-	0,5	-
[1] - média aritmética anual						
[2] - média horária						
[3] - máxima média móvel obtida no dia						
[4] - média geométrica anual						
[5] - medido nas partículas totais em suspensão						

Fonte: CONAMA 491,2018

1.3. FATORES METEOROLÓGICOS E TOPOGRÁFICOS

O processo de poluição atmosférica pode ser visualizado pelas seguintes fases (SEINFELD e PANDIS, 2006):

- Geração de poluição: Relacionada a fonte emissora do poluente.
- Emissão na atmosfera: Relacionada ao aspecto ambiental da emissão para a atmosfera.
- Transporte/difusão: Relacionado ao meio de transporte do poluente para a atmosfera.
- Imissão/Recepção: Relacionado ao local receptor do poluente no meio ambiente.

Na Figura 2, tem-se esse processo de maneira ilustrada.

Figura 2: Ilustração de um processo de poluição atmosférica

Fonte: Adaptado de LISBOA,2007

Estes aspectos são potencializados pelas características meteorológicas e topográficas da região submetida ao processo de poluição atmosférica. Wang *et al* (2009) e Feng *et al.* (2019) relacionam a poluição atmosférica com a topografia e o clima. Essa relação entre o clima e a concentração e dispersão dos poluentes e

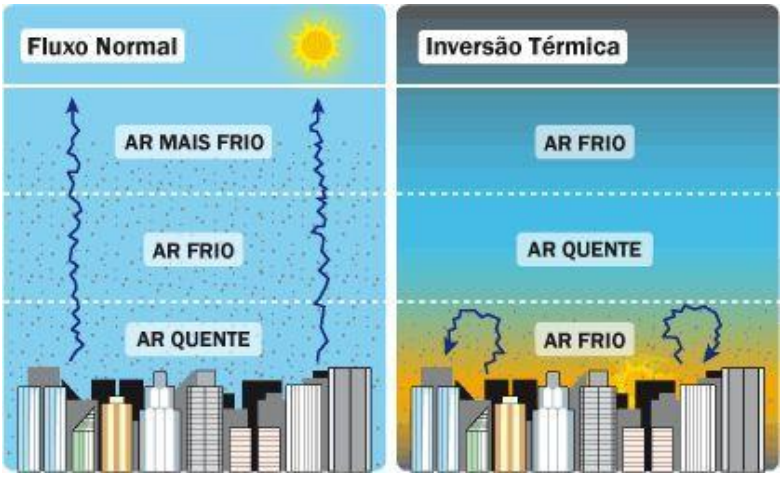
partículas em suspensão na atmosfera são dependentes da topografia do terreno, se é plano ou montanhoso, se está localizado numa baixada, em um vale, além de depender dos fatores meteorológicos.

A meteorologia influencia diretamente na potencialização dos processos poluidores do ar. A volatilidade dos poluentes, bem como as reações fotoquímicas geradoras de poluentes secundários, é favorecida pelo clima mais quentes. Em contraponto, os climas frios são favoráveis a formação do fenômeno de inversão térmica.

Em situações de normalidade, o ar atmosférico frio tende a descer verticalmente, no passo que o ar atmosférico quente tende a subir, também verticalmente. Este fenômeno natural, favorece a dispersão dos poluentes, tendo em vista que estes são em sua grande maioria gerados em altitudes baixas e temperaturas altas. No entanto, esse processo pode sofrer alterações através do fenômeno de inversão térmica (FINLAYSONPITTS e PITTS, 2000; SEINFELD e PANDIS, 2006).

A inversão térmica, representada na Figura 3, é um fenômeno meteorológico natural que acontece quando uma camada de ar mais quente vai de encontro à duas camadas de ar frio, o que causa o impedimento dos poluentes existentes na camada mais baixa se dispersarem. Este fenômeno é explicado principalmente devido a rápida diminuição da temperatura da superfície nas noites de inverno. Por este motivo, as inversões térmicas são mais intensas em locais com temperaturas mais baixas (FINLAYSON PITTS e PITTS, 2000; SEINFELD e PANDIS, 2006).

Figura 3: Ilustração do fenômeno da inversão térmica.



Fonte: https://www.todamateria.com.br/inversao-termica/

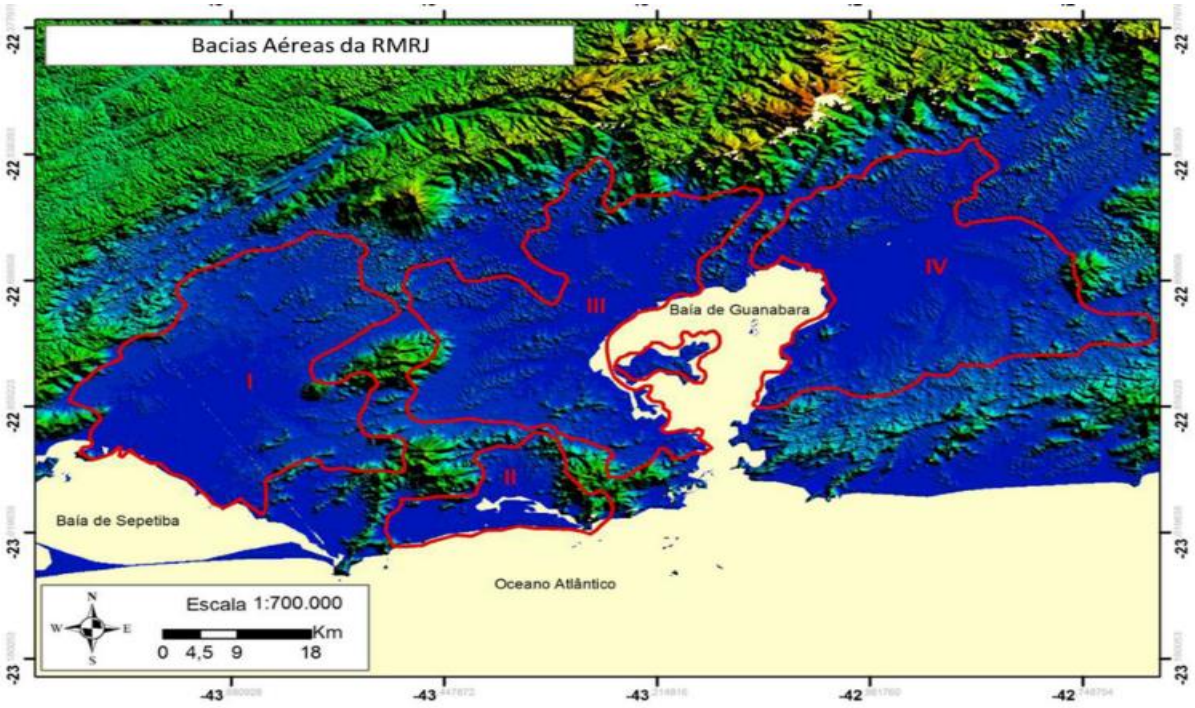
A topografia da região, com maciços montanhosos, paralelos à orla marítima, geram áreas mais quentes, onde os ventos oriundos do mar são impossibilitados de penetrar adequadamente nas áreas situadas do interior. Essa topografia complexa, as características meteorológicas da região, a atuação de sistemas de altas pressões, a estagnação atmosférica são fatores que prejudicam a dispersão dos poluentes (PIMENTEL et al, 2014; REBOITA et al, 2015; INEA, 2016).

Diante do exposto, a RMRJ possui essas particularidades e com isso uma característica de concentrar os poluentes que não são dispersados e sim concentrados.

A Região Metropolitana do Estado do Rio de Janeiro (RMRJ) possui a qualidade do ar monitorada pelo Instituto Estadual do Ambiente (Inea). Os estudos e monitoramentos ocorrem desde 1967, quando as primeiras estações de monitoramento foram instaladas e os resultados obtidos refletiram a importância desta ação para a qualidade do ar da RMRJ (FARIAS, 2013).

Levando-se em consideração que a qualidade do ar de uma região está diretamente relacionada aos fenômenos atmosféricos existentes, pois estes interferem na qualidade do ar através de ventos, chuvas e instabilidades do ar (CETESB,2018), a RMRJ foi dividida pelo INEA em quatro sub-regiões (Figura 4) tendo como base os maciços geográficos que atuam como paredes físicas que impedem os ventos predominantes da região de circularem de forma homogênea (FARIAS, 2013).

Figura 4 – As quatro bacias aéreas da RMRJ e seus limites.



Fonte: FARIAS, 2013

- Bacia aérea I: localizada na zona oeste da RMRJ, com cerca de 730 km².
- Bacia aérea II: localizada no município do Rio de Janeiro, envolve as regiões administrativas de Jacarepaguá e Barra da Tijuca, com cerca de 140 km².
- Bacia aérea III: compreende a zona norte do município do Rio de Janeiro e grande parte dos municípios da baixada fluminense, com cerca de 700 km².
- Bacia aérea IV: localizada a leste da baía de Guanabara possui 830 km².

Farias (2013) diz que devido aos fatores topográficos desfavoráveis, a RMRJ possui a qualidade do ar comprometida pois têm uma grande concentração de indústrias, uma grande frota veicular e outras fontes emissoras de poluentes atmosféricos, caracterizando a mesma como uma das mais poluídas do país, no que tange a poluição atmosférica.

Geograficamente o município de Rio de Janeiro abrange as sub-regiões I, II e III. A área de estudo do trabalho em questão, está localizada na sub-região III.

A sub-região III é composta pelos municípios de Nova Iguaçu, Belford Roxo, Mesquita, Nilópolis, São João de Meriti, Duque de Caxias e parte dos municípios de Magé e do Rio de Janeiro. No município do Rio, esta sub-região compreende as regiões administrativas do Porto, Centro, Rio Comprido, Botafogo, São Cristóvão, Tijuca, Vila Isabel, Ramos, Penha, Méier, Engenho Novo, Irajá, Madureira, Bangu, Ilha do Governador, Anchieta e Santa Tereza (RIBEIRO, 2016).

Com uma vasta população onde a taxa de urbanização chega a 99%, a RMRJ apresenta graves problemas de poluição ocasionada pela elevada frota veicular e grande número de indústrias. Sua topografia também auxilia os altos índices de poluição atmosférica, pois é localizada em uma região montanhosa que dificulta a dispersão dos poluentes (MARTINS *et al.*, 2014; RIBEIRO, 2016).

1.4. MATERIAL PARTICULADO

De forma geral, o material particulado é um conjunto de poluentes constituídos de poeiras, fumaças e todo tipo de material sólido e líquido que se mantém suspenso na atmosfera por causa de seu pequeno tamanho. As principais fontes de emissão de particulado para a atmosfera são: veículos automotores, processos industriais, queima de biomassa, ressuspensão de poeira do solo, entre outros. E naturalmente, os fenômenos de polinização das flores também geram MP para o ar atmosférico (SEINFELD e PANDIS, 2006).

O Ministério do Meio Ambiente, define MP como sendo uma mistura complexa de sólidos com diâmetro reduzido, onde seus constituintes apresentam características físicas e químicas distintas. Em geral, o material particulado é classificado de acordo com o diâmetro das partículas, devido à relação existente entre diâmetro e possibilidade de penetração no trato respiratório (MMA,2018). A Figura 5 ilustra esta afirmativa.

Figura 5: Imagem comparativa do tamanho de um MP.

Fonte: OLIVEIRA; CARVALHO; ZANARDO, 2015

O material particulado pode também se formar na atmosfera a partir de gases como dióxido de enxofre (SO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COVs), que são emitidos principalmente em atividades de combustão, transformando-se em partículas como resultado de reações químicas no ar. Podendo também reduzir a visibilidade na atmosfera (CETESB,2018).

A geração de energia e consumo de energia por combustíveis fósseis e demais formas de energias renováveis relacionadas as atividades antrópicas, como fabricação, processamento de materiais e transporte, mineração, manutenção, limpeza, construção, dentre outros tem contribuído para as emissões de poluentes no ar, como gases do efeito de estufa (GEE), incluindo os óxidos nitrosos (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), hidrocarbonetos (HC) e material particulado (MP) (WANG *et al.*, 2019b).

O material particulado é um poluente atmosférico consistentemente associado a efeitos adversos para a saúde humana, estando diretamente associado ao tamanho das partículas, quanto menores maiores os efeitos provocados. Sua exposição está relacionada a vários problemas de saúde diferentes, desde modestas alterações transitórias no trato respiratório e função pulmonar prejudicada, continuando a restringir a sua atividade e desempenho até chegar a ataques cardíacos e morte (EPA, 2019; FRANCO *et al.*,2015).

A OMS alerta quanto a inalação de MP, pois existe o transporte destes poluentes para o corpo, inicialmente no sistema respiratório, onde atua como agente irritante, tóxico ou carcinogênico podendo afetar os organismos humanos. As

partículas depositadas permanecem por um longo período em contato com as células pulmonares e outros tecidos do trato respiratório, permitindo assim pequenas doses de compostos tóxicos adentrando corpo humano (OMS, 2006).

Em centros urbanos, o MP constitui a forma que mais se destaca na formação dos processos de poluição do ar, tendo origem nas emissões veiculares, chaminés industriais ou em fontes naturais, como a ressuspensão de material do solo (TIWARY, ABHISHEK;COLLS, 2010).

Finlayson Pitts e Pitts (2000), classificaram em quatro classes o MP, levando em consideração o seu método de formação no ar atmosférico, como pode-se observar na Tabela 4.

Tabela 4: Classificação do MP quanto ao seu processo de formação.

CLASSE	FORMAÇÃO	TAMANHO DA PARTÍCULA
Poeira (sólidos)	Processos de desintegração mecânica	≤ 10μm
Fumo (sólidos)	Fenômenos físicos de condensação ou sublimação de substâncias gasosas com origem da vaporização e sublimação de sólidos	≥ 0,1μm
Névoa (líquidos)	Dispersão ou condensação de um líquido (atomização)	5μm
Fumaça (sólidos)	Queima de combustíveis fósseis	1,0μm

Fonte: FINLAYSON PITTS e PITTS, 2000.

No monitoramento do ar atmosférico, o MP é a medida mais comum de quantificação de partículas suspensas, dada em quantidade de material particulado presente em um dado volume. Por ser uma matéria heterogênea, o MP não possui massa molar determinável e por este motivo a sua concentração é usualmente apresentada em microgramas (μg) de material particulado por metro cúbico (m^3) de ar (BAIRD e CANN, 2011). Tais partículas são classificadas em grossas (MP>2,5μm) e finas (MP<2,5μm).

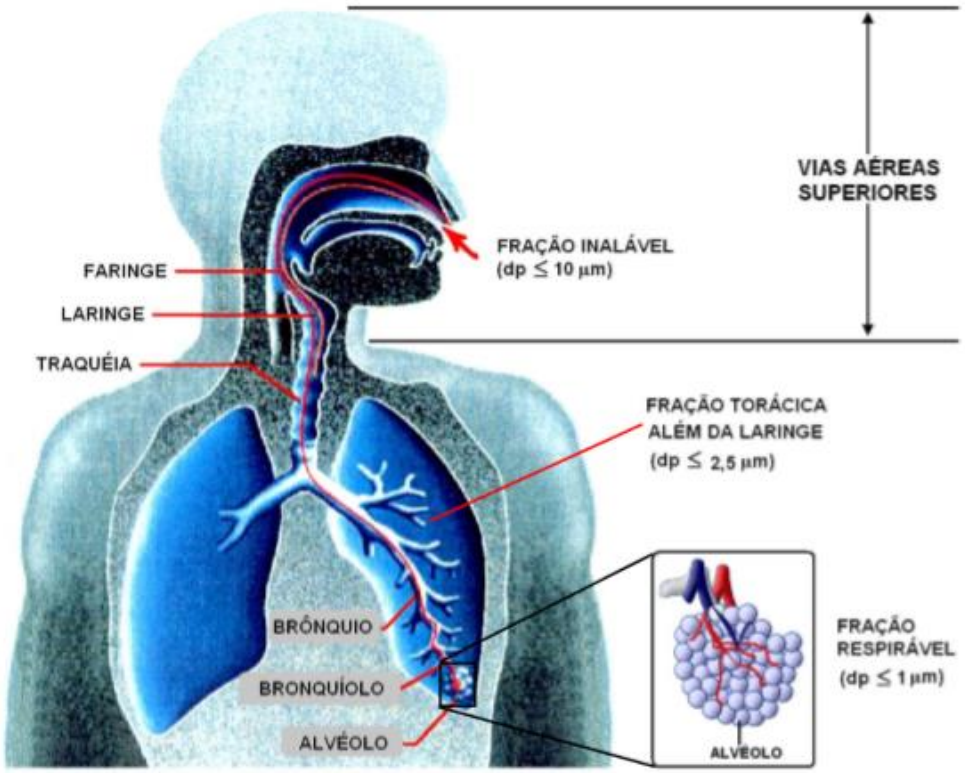
Por possuir um tamanho inferior, o MP fino é facilmente carreado de um local para outro, chegando a atingir quilômetros de distância da localidade inicial de sua

emissão e afeta diretamente o desenvolvimento de ecossistemas e acidificando rios e lagos devido ao seu caráter ácido (EPA,2019).

Lopes (2007) considerou a característica nociva que as partículas finas causam a saúde humana e a área de deposição dessas partículas no trato respiratório humano conforme mostrado na Figura 6, a fim de classificar as partículas do MP:

- **Inaláveis:** partículas com diâmetros aerodinâmicos menores que 10µm. São capazes de penetrar pelo nariz e pela boca (vias aéreas superiores);
- **Torácicas:** partículas com diâmetros aerodinâmicos menores que 2,5µm. São capazes de penetrar além da laringe;
- **Respiráveis:** partículas com diâmetros aerodinâmicos menores que 1µm. São capazes de penetrar até a região alveolar.

Figura 6: Distribuição do material particulado por tamanho e seus respectivos depósitos no sistema respiratório humano.



Fonte: LOPES, 2007.

O MP grosso e inalável, devido à ação da gravidade, se deposita mais rapidamente, se comparado ao fino. Mas, por menor que seja o tamanho da partícula do material particulado, seu tempo na atmosfera não ultrapassa algumas semanas. Desta forma, as partículas maiores de 10 µm (MP_{10}) causam danos, porém em escala menor à saúde (EPA, 2019). Elas podem ser depositadas no trato respiratório superior (CETESB,2018). No entanto, as partículas com tamanhos inferiores e respiráveis penetram nas vias respiratórias e agregado a composição química das mesmas, ordenam o nível de impacto na saúde dos seres humanos e no meio ambiente (ROCHA, 2015).

Arbex *et al.* (2012), mostram a área de ação no sistema respiratório e efeitos sobre a saúde humana relacionados ao MP na Tabela 5.

Tabela 5 : O MP e sua ação no sistema respiratório.

Poluentes	**Fontes**	**Penetração no sistema respiratório**	**Fisiopatologia**
PTS	Fontes antropogênicas: Poeira da rua e de estradas, atividades agrícolas e de construções. Fontes naturais: Sal marinho, pólen, esporos, fungos e cinzas vulcânicas.	Nariz e garganta.	Diminui a atividade mucociliar e dos macrófagos. Produz irritação nas vias respiratórias. Causa estresse oxidativo e, em consequência, inflamação pulmonar e sistêmica. Exposição crônica produz remodelamento brônquios e DPOC. Pode ser cancerígeno.
MP_{10}		Traqueia, brônquios e bronquíolos.	
$MP_{2,5}$	Queima de combustíveis fósseis e de biomassa, usinas termoelétricas.	Alvéolos	
$MP_{0,1}$		Alvéolos, tecido pulmonar e corrente sanguínea.	

Fonte: ARBEX *et al.* 2012.

A EPA (2019) relaciona a exposição à poluição por partículas no ar atmosférico a uma variedade de problemas de saúde, tais como:

- morte prematura em pessoas com doença cardíaca ou pulmonar
- ataques cardíacos não fatais
- arritmia cardíaca
- asma agravada
- função pulmonar diminuída
- sintomas respiratórios aumentados, como irritação das vias aéreas, tosse ou dificuldade para respirar.

Nascimento e Francisco (2013) concluíram que um dos impactos causados pela exposição ao MP recai sobre a pressão arterial, o que fortifica os casos de problemas cardiovasculares, visto que os vasos sanguíneos sofrem constrição em contato com o MP associado ao agente fotoquímico ozônio. Em concentrações de MP_{10} de 10μg m^{-3} o risco de internação decorrentes a doenças cardiorrespiratórias é elevado em até 13% fato este estudado na cidade de São José dos Campos, São Paulo, Brasil. Devido ao alto teor de carbono na matéria particulada, existe uma possível relação entre o MP inerente do tráfego veicular e os riscos de doenças respiratórias e cardiovasculares, porém mais estudos seriam necessários para confirmar essa afirmação.

Kim *et al.* (2018) destacaram em seu trabalho que indivíduos saudáveis ao serem expostos a períodos longos frente a partículas finas apresentaram problemas cardíacos.

Zang *et al.* (2019) concluiu que o MP fino está associado ao aumento da pressão arterial em indivíduos adultos, adolescentes e em crianças.

Mutlu *et al.* (2018) avaliaram que a exposição ao MP fino alterou a microbiota em todo o trato gastrointestinal de camundongos e relacionou que tal exposição possa justificar a inflamação induzida por MP no trato gastrointestinal.

Cesari *et al.* (2018) apontaram em seus estudos que o material particulado menor que 2,5μm ($MP_{2,5}$) foi responsável por mais de 3 milhões de mortes prematuras por ano no mundo.

Landrigan *et al.* (2017) mostrou que em 2015 a *Global Estimated Deaths* estimou que ocorreram 6,5 milhões de mortes devido a fatores de risco relacionados à poluição do ar.

Karar e Gupta (2006) estudaram que o aumento de doenças associadas às concentrações altas de materiais particulados, se agravaram pois estes podem carrear espécies como metais traço e compostos policíclicos aromáticos altamente tóxicos.

As partículas finas, ultrafinas e nano tem causado graves impactos na saúde humana. A exposição a nanopartículas foi, portanto, listada como um desafio prioritário para a saúde pelo Organização Mundial de Saúde (2017).

As nanopartículas transportadas pelo ar contém associadas compostos orgânicos ou metais traço, classificados como contaminantes emergentes (RAHIM et. al., 2019; SÝKOROV *et al.*, 2017; ARIYA *et al.*, 2015) que afetam a saúde ecológica (ecotoxicidade) e humana (RAHIM *et al.*, 2019; HOU *et al.*, 2017).

Desta forma, neste estudo destaca-se nos constituintes do MP, elementos inorgânicos como os elementos traço, que são um importante grupo a ser considerado (LÓPEZ *et al.*, 2005). Alguns são utilizados como indicadores de diferentes fontes de emissões. Pode-se destacar, o molibdênio (Mo) que é um traçador relacionado ao tráfego (DONGARRÁ *et al.*, 2007) .

1.4.1. NANOPARTÍCULAS

Sabe-se que quanto mais fino o tamanho do MP, mais agressivo será ele ao trato respiratório humano com consequentes e graves danos a saúde humana. O conhecimento das características e origens dessas pequenas partículas despertou o interesse da comunidade científica, bem como as suas formas de implicações para a saúde e para o meio ambiente (KUMAR *et al.* ,2013).

O termo nanopartículas (NP) é usado para se referir a uma gama de partículas, dependendo do contexto do estudo e da técnica de medição. É mais frequentemente usado como uma descrição de tamanho específico (geralmente <100 nm, embora algumas vezes <50 nm) (SANDERSON *et al.* ,2014) .

A diversidade do tamanho das partículas ambientais e da composição química dificulta consideravelmente a identificação das associações entre a exposição a partículas e os efeitos adversos à saúde humana, a contribuição de diferentes fontes

para partículas ambientais em diferentes locais e a consequente formulação de ação política para reduzir os danos causados pelas partículas transportadas pelo ar (HEAL *et al.*, 2012).

Sanderson *et al.* (2014) diz que o grau tóxico conhecido de muitos compostos químicos metálicos e a contribuição das nanopartículas ao seu potencial oxidativo, o aspecto metálico da carga nanoparticulada, é provavelmente um fator importante a ser considerado quando se tenta avaliar o impacto da exposição a nanopartículas na saúde e no meio ambiente.

1.4.1.1. ORIGEM E FONTES DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Existe uma extensa quantidade de fontes conhecidas de partículas metálicas na faixa de tamanho das nanoparticulas, contribuindo com muitos elementos diferentes para a massa total do MP em várias formas químicas ou físicas diferentes. Entre os elementos mais comumente observados em aerossóis ultrafinos estão Na, Ca, K, AI, Fe, Pb, Ni, Cr, Ti, V e Zn (BZDEK *et al.*, 2012). Algumas associações comuns com fontes conhecidas aparecem na Tabela 6.

Tabela 6 : Elementos traço em partículas ultrafinas associadas a fontes conhecidas.

TIPO DE FONTE EMISSORA	ELEMENTO ASSOCIADO
EXAUSTIVAS	
DIESEL	*Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, V, Zn*
GASOLINA	*Sr, Cu, Mn*
ÓLEO LUBRIFICANTE	*Fe, Ca, P, Zn. Mg*
CATALISADORES DE COMBUSTÍVEIS	*Fe, Mn, Ce*
DIESEL (MOTORES MARÍTIMOS)	*Al, Ca, Fe, Ni, V, Zn*
NÃO EXAUSTIVAS	
FREIOS	*Fe, Cu, Sn, Zn*
PNEUS	*Cd, Co. Cr. Cu, Fe, Mn, Pb*
POEIRA DE ESTRADA	*Zn, Al, K, Fe, Na, Mn*
INDUSTRIAIS	
METALURGIA	*Fe. K. Na. Pb. Zn*
GERADORES DE ENERGIA	*Ce, Fe, La, Na, K, V*
INCINERADORES	*Cd, Pb, Sb, Zn*

FONTE: Adaptado de SANDERSON *et al.*, 2014.

O aumento do tráfego veicular com o passar dos anos, aumentou excepcionalmente a concentração de elementos associados ao MP na atmosfera, sobretudo a fração de nanopartículas existentes neste MP. O uso de aditivos metálicos, catalisadores e filtros de combustíveis a diesel, óleos lubrificantes aditivados contribuem com as concentrações altas de elementos traço associados ao nanoparticulado atmosférico (LIATI *et al.*, 2012; MILLER *et al.*, 2007b). As atividades industriais e também as fontes de emisão de MP não ligadas diretamente a emissão direta de combustíveis fósseis também agregam a este aumento, onde em 50% dos casos, ocorra o aparecimento de mais de um elemento associado (BZDEK *et al.*, 2012). Somado a estes, fenômenos da natureza, como os ventos, auxiliam na propagação dos elementos traço associados as NP, que se locomovem de um local para o outro há grandes distâncias (TOLOCKA *et al.*, 2004).

Emissões de veículos rodoviários são a principal fonte de elementos traço associados a NP para a atmosfera. Estes podem incluir material derivado da combustão proveniente de motores de combustão interna, sendo o conteúdo metálico derivado de óleos lubrificantes, aditivos de combustível e resíduos de gasolina e gasóleo, partículas de desgaste dos freios e de pó de pneus ressuspenso (GIETL *et al.*, 2010).

1.4.1.2. CONCENTRAÇÃO E EXPOSIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Estudos contendo dados de concentração de massa para elementos traço em frações de tamanho abaixo de 250 nm de diâmetro foram realizados, indicando uma grande diversidade de concentrações de elementos traço nas frações de tamanho ultrafinas e pseudo-ultrafinas, denominadas neste trabalho de nanopartículas, tanto em termos absolutos quanto em relação a outros elementos (SANDERSON et.al, 2014).

Lough *et al.* (2004) descobriram que Zn, Ba e Sb (elementos de desgaste) exibiam distribuições de tamanho semelhantes devido a serem provenientes de pó de estrada ressuspenso no ar. Relataram ainda indicativos de processos de combustão ou altas temperaturas para Fe, Cu, Pb e Ca, com chumbo e cobre também possuindo um modo que sugere nanopartículas de uma fonte em processos não mecânicos, tais como variação de superfície de freio, combustão de combustível e óleo lubricante. Alguns elementos como Cu, Sb, Zn e Ba, associados à poeira, foram observados nos

momentos de tráfego mais intenso no decorrer da semana, correlacionando-se com maior massa de partículas grosseiras da ressuspensão da poeira.

Boogaard *et al.* (2011) em seu estudo, mostraram que houveram contrastes particularmente fortes nas concentrações de um número de substâncias indicativas de emissões de tráfego medidas em locais de tráfego veicular de estrada. Os elementos Cu, Fe, Cr foram significativamente elevados em locais de beira de estrada.

Ntziachristos *et al.* (2007) descobriram que a influência do tráfego rodoviário em $MP_{0,1}$ se tornou mais evidente nas partículas de maior tamanho dessa faixa , assim como a proporção de emissões de veículos pesados para veículos leves. Essas emissões contêm uma proporção maior de fuligem na extremidade superior da faixa de tamanho ultrafino.

Existem poucos estudos que relatam concentrações de elementos traço no ambiente. Existe conhecimento de como os processos atmosféricos físicos e químicos afetam as partículas nano e de como as concentrações, composição e distribuição variam em diferentes ambientes de emissão. Foi feito progresso no estabelecimento de elementos, compostos e tipos de partículas que são diagnósticos de fontes de emissão específicas em faixas de tamanho maiores, mas sua aplicabilidade a partículas nano é muito limitada. As maiores deficiências na caracterização do conteúdo metálico de nanopartículas na atmosfera derivam diretamente das concentrações muito baixas presentes e o fato de que elas requerem tempos de amostragem muito longos para métodos analíticos convencionais (SANDERSON *et al.*, 2014).

1.5. ELEMENTOS TRAÇO/METAIS

Dentro do conhecimento universal da Química, todo metal é um composto químico excelente condutor de eletricidade e calor e de brilho próprio característico. Em temperatura ambiente se apresentam no estado sólido, exceto o mercúrio que em temperatura ambiente se apresenta no estado líquido. Mesmo em sua grande maioria sólidos, os metais possuem distintos graus de dureza, densidade, ductilidade e maleabilidade.

As principais propriedades dos elementos traço/metais são a capacidade de reação e a bioacumulação, pois são capazes de desencadear variadas reações

químicas, que não são metabolizáveis e degradas pelos organismos vivos, permanecendo em caráter cumulativo ao longo de toda a cadeia alimentar (CARDOSO, 2008).

A utilização dos elementos/metais em processos e produtos industrializados geram emissões dos mesmos para o ar atmosférico e por este motivo o seu monitoramento torna-se necessário em virtude da toxicidade oriunda de cada elemento/metal traço associado, no caso deste estudo ao MP e à sua característica de bioacumulação (ROCHA, 2015).

Na Tabela 7, pode-se observar as diversas fontes dos metais/elementos traço associados ao MP na sua emissão para o ar atmosférico.

Tabela 7 - Tipos de fontes de emissão de partículas com metais/ elementos traço a elas associados.

Tipos de fontes	**Elementos associados**
Catalisadores para combustíveis	Fe, Mn, Ce, Pt, Ni, Ag, Bi, Ti, Li, Pd, Rh, Mo, V, Zr
Diesel	Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, V, Zn, Ni, Mn, S
Diesel (motores marinhos)	Al, Ca, Fe, Ni, V, Zn
Gasolina (emissões)	Sr, Cu, Mn, Cr
Óleo lubrificante	Fe, Ca, P, Zn, Mg, Cr
Fontes de tráfego não escape	
Freios	Fe, Cu, Sn, Zn, Sb
Pneus	Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, As
Poeira da estrada	Zn, Al, K, Fe, Na, Mn
Fontes industriais	
Geração de energia	Ce, Fe, La, Na, K, V
Incineradores	Cd, Pb, Sb, Zn
Metalurgia	Fe, K, Na, Pb, Zn

Fonte: Adaptado de ROCHA, 2015, RANGEL e CARVALHO, 2003; HUANG *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2008.

Existem alguns metais/ elementos traço que são indispensáveis a saúde e ao metabolismo humano, tais como potássio (K), Cálcio (Ca), Magnésio (Mg) e Sódio (Na), porém o seu desequilíbrio pode causar danos à saúde. Cromo (Cr), Cobalto (Co), Ferro (Fe), Selênio (Se), Vanádio (Vn), Manganês (Mn), Zinco (Zn), Cobre (Cu),

Molibdênio (Mo) e Níquel (Ni) são necessários ao organismo humano, mas em pequenas quantidades (CARVALHO, 2003).

Fósforo (P) possui caráter poluidor, mas também exerce uma função essencial nos seres vivos, sendo constituinte celular e participante do processamento genético humano, tornando-se limitante dentro da natureza (ELSER,2012).

O caráter tóxico de uma substância química, no caso referido dos elementos traços/metais também, será determinado proporcionalmente pela frequência de exposição, pelo tempo de exposição, pela via administrada e pelos efeitos causados ao indivíduo exposto, baseado nas características da substância (LEITE; AMORIM, 2003).

Na Tabela 8 observa-se os efeitos causados pelos metais sobre a saúde de trabalhadores expostos, bem como sua gravidade.

Tabela 8 – As principais fontes de partículas em suspensão e seus efeitos na saúde[3].

Partícula	***Principais Fontes***	***Efeitos sobre as pessoas***
Alumínio	Indústrias de tintas, metalúrgicas.	Encefalopatia, doença *Lou Gehrig* e *Parkinson*, anemia, osteoporose, arritmia cardíaca e diabetes.
Cádmio	Fundição e refinação de metais como Zn, Pb e Cu - Pigmentos e pinturas, baterias, galvanoplastia, solda, acumuladores, reatores nucleares.	Doenças cardiopulmonares, osteoporose, altera a velocidade psicomotora, a memória, causa significante acréscimo em aberrações cromossômicas. Risco de câncer, em especial de próstata e de pulmão.
Chumbo	Indústrias de tintas, automóveis, metalúrgica; indústria de reciclagem de sucata de baterias automotivas para reutilização de chumbo.	Acumula-se no organismo, podendo causar intoxicações graves, doenças do sistema nervoso, alteração da síntese do grupo heme, afeta os rins, o sistema digestivo, causa esterilidade, hipertensão, osteoporose, câncer e é agente teratogênico.
Cobalto	Indústrias de tintas, metalúrgicas.	Causa cardiomiopatia, edema pulmonar e atrofia ótica.
Cobre	Indústrias metalúrgicas.	Causa irritação no trato respiratório, doença de Wilson.

[3]Cópia na íntegra de Quiterio , 2004 com permissão do autor.

Partícula	***Principais Fontes***	***Efeitos sobre as pessoas***
Cromo	Indústrias de tintas, metalúrgicas; curtição de couros, galvanoplastias.	Doenças cardiopulmonares; úlcera duodenal, gastrite e cólicas estomacais; leucemia; causa significante acréscimo em aberrações cromossômicas e câncer (nos pulmões é o mais comum). Dermatites, úlceras cutâneas, inflamação nasal e perfuração do septo nasal.
Manganês	Indústrias de tintas, metalúrgicas.	Pode causar doenças do sistema nervoso.
Níquel	Indústrias metalúrgicas, tintas.	Pode provocar câncer nos pulmões.
Zinco	Indústrias metalúrgicas, tintas; indústrias recicladoras de chumbo.	Sensações como paladar adocicado e secura na garganta, tosse, fraqueza, dor generalizada, arrepios, febre, náusea, vômito. Doenças cardiopulmonares.

Fonte: QUITERIO, 2004.

A exposição humana ao material particulado emitido por veículos motorizados em estrada inclui misturas complexas de metais/ elementos traço, oriundos de fontes como pneus, freios, desgaste de peças e poeira de estrada ressuspensa, onde a poeira das vias de rodagem indicam importantes fontes de metais para água de escoamento e material particulado localizado (APEAGYEI *et al*, 2010).

Os veículos movidos a diesel são grandes emissores de metais/ elementos traço em associação ao MP emitidos para o ar atmosférico. Altas concentrações de metais Ca, Mg, Zn e Cu foram relacionados ao desgaste dos pneus no fenômeno inercial, juntamente com a queima dos combustíveis nos escapamentos dos veículos (LOYOLA *et al*.,2010).

Jandacka *et al.* (2017) através de estudo estatístico multivariado, estudou os metais Na, Mg, Al, Ca, V, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Sb, Cd, Ba, Pb e também relacionou as suas fontes de emissão ao tráfego veicular, definindo o tráfego rodoviário como o principal emissor desses metais associados ao MP.

No Brasil, não existe uma legislação que realize um controle das concentrações de metais/ elementos traço associados ao MP. O presente trabalho fará a comparação

dos resultados obtidos no MP com outros trabalhos que usaram a mesma ou semelhante metodologia de amostragem e análise.

1.6. MATERIAL PARTICULADO E O INVENTÁRIO DE EMISSÕES DE FONTES VEICULARES DA REGIÃO METROPOLITANA DO RIO DE JANEIRO ANO-BASE 2013.

Com o aumento da taxa de crescimento populacional nas cidades e consequente crescimento do ramo industrial à essa elevação, a energia necessária para atender a esta demanda também sofreu este aumento, tendo grande destaque para a energia oriunda da queima de combustíveis fósseis. Desta forma, a energia elétrica gerada para o setor de transportes e indústria está diretamente ligada ao aumento da poluição atmosférica (INEA,2016).

Para se estabelecer as alternativas e estratégias necessárias para se combater a poluição atmosférica, reconhecer e quantificar as suas principais fontes de emissão seria extremamente importante. Desta forma, o PRONAR, Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar, desenvolveu o Inventário de Fontes e Poluentes do Ar, que possui como principal objetivo informar do ponto de vista quantitativo, a massa de poluentes emitidos por fontes poluidoras em um determinado período temporal.

O último inventário de emissões de fontes móveis e fixas do órgão ambiental do Estado do Rio de Janeiro, INEA, é datado de 2004. No entanto, ao decorrer dos anos, várias alterações ocorreram para que se tornasse necessário uma atualização dele. São elas:

- As fontes fixas aumentaram devido ao crescimento industrial no Estado;
- As fontes móveis cresceram devido aos incentivos tributários fornecidos pelo governo federal, com a isenção ou redução do imposto sobre produtos industrializados (IPI) para compra de veículos novos, o que fez a frota do Estado crescer vertiginosamente nos últimos anos;
- Os sistemas de controle de emissões veiculares e qualidade dos combustíveis foram aprimorados em decorrência das constantes atualizações das legislações estabelecidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em consonância com o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) (INEA,2016).

O Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), criado pela Resolução CONAMA nº 18, de 6 de maio de 1986, tinha como principais objetivos:

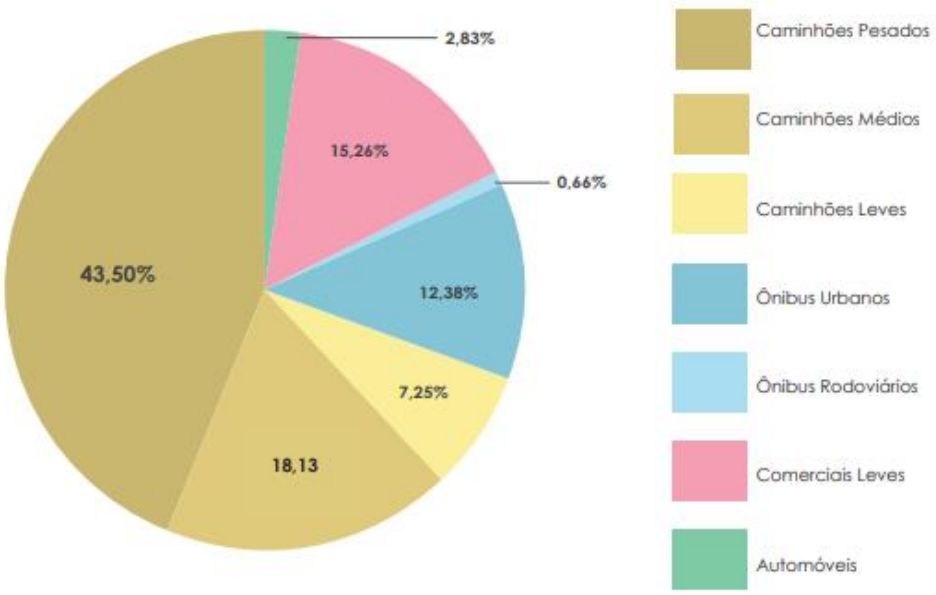
- Reduzir os níveis de emissão de poluentes por veículos automotores visando o atendimento aos Padrões de Qualidade do Ar, especialmente nos centros urbanos;
- Promover o desenvolvimento tecnológico nacional, tanto na engenharia automobilística, como em métodos e equipamentos para ensaios e medições da emissão de poluentes;
- Criar programas de inspeção e manutenção para veículos automotores em uso;
- Promover a conscientização da população com relação à questão da poluição do ar por veículos automotores;
- Estabelecer condições de avaliação dos resultados alcançados;
- Promover a melhoria das características técnicas dos combustíveis líquidos, postos à disposição da frota nacional de veículos automotores, visando à redução de emissões poluidoras à atmosfera (INEA,2016).

O PROCONVE estabeleceu fases que continham quantitativamente os valores máximos de emissão que seriam permitidos e deveriam ser respeitados pela indústria de automotores e as indústrias e fornecedores de combustíveis. As fases em períodos distintos foram necessárias para que ocorresse uma adaptação aos novos valores que iriam surgindo em cada uma delas e a legislação brasileira (INEA,2016).

A composição da frota circulante da região monitorada, ou seja, o somatório dos veículos que se espera estarem em circulação, é uma variável importante em um estudo inventário de emissões veiculares. Geralmente, esta contagem não específica a categoria, ano de fabricação ou combustível utilizado, apenas o tipo do veículo circundante nas vias em caráter percentual (BALES, 2015).

Na Figura 7, tem-se graficamente a contribuição dos tipos de veículos na estimativa das emissões de MP, segundo o Inventário de emissões de fontes veiculares da RMRJ ano-base 2013.

Figura 7 :Contribuição dos tipos de veículos na estimativa de emissão de MP na RMRJ em 2013.

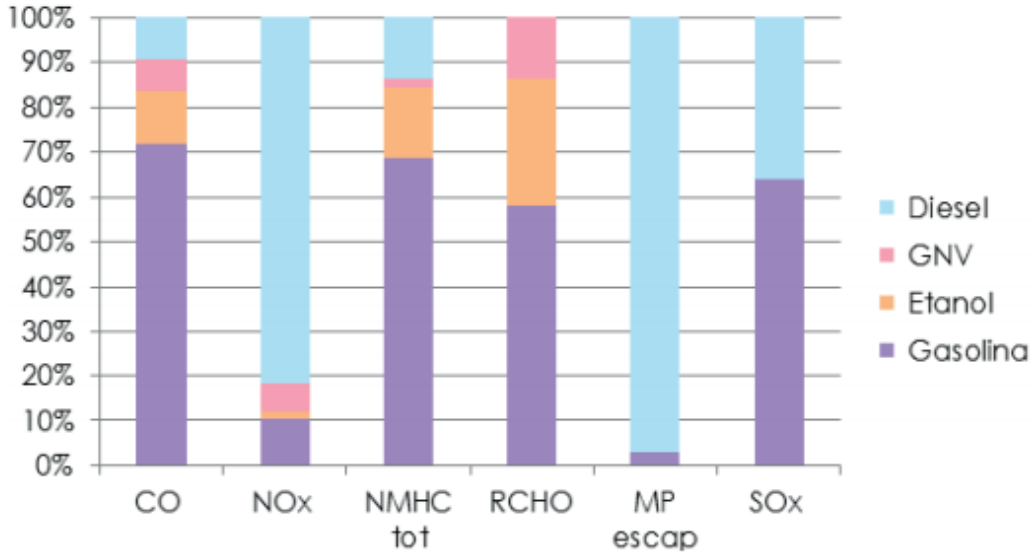


Fonte: INEA, 2016

Os veículos pesados, em sua grande maioria são movidos a diesel. Já os carros de passeio circulantes na RMRJ utilizam diferentes tipos de combustíveis, tais como etanol hidratado, gasolina comum, gasolina em diferentes misturas de proporção e gás natural veicular (GNV). Essa grande diversidade resulta em diferentes taxas de emissão de poluentes atmosféricos gerados a partir da queima desses combustíveis.

A Figura 8 ilustra a contribuição relativa de cada combustível na estimativa de emissão de poluentes na RMRJ em 2013.

Figura 8: Contribuição relativa de cada combustível na estimativa de emissão de poluentes na Região Metropolitana do Rio de Janeiro em 2013.



Fonte: INEA,2016

O Inventário de Emissões de Fontes Veiculares da RMRJ de 2013, caracterizou a emissão de MP através das regiões da RMRJ, como mostra a Tabela 4. Nela as emissões de MP de escapamento (MP_{escap}), poluente com origem em geral, relacionada a combustão incompleta de veículos a diesel, obtiveram uma maior concentração no somatório dos outros municípios da RMRJ. As zonas Norte e Oeste com 23% e 21%, respectivamente, da emissão para este poluente. Nota-se que 90% de toda a emissão para MP_{escap} vieram dessas três áreas.

Em relação ao MP de ressuspensão ($MP_{ressusp}$), que está relacionado ao material particulado ressuspenso no ar atmosférico pela ação dos ventos, apresentou as maiores emissões na Zona Norte, com 33% do total de emissões deste poluente. A Zona Central apresentou as menores contribuições, com apenas 3%., caracterizando o local de estudo desta dissertação, como mostra a Tabela 9.

Tabela 9: Emissões das zonas administrativas do município do Rio de Janeiro e dos demais municípios da RMRJ (ton ano^{-1})

Regiões da RMRJ	CO	NMHC escap	NMHC evap	RCHO	MP escap	MP ressusp	NOx	SOx	Total
Centro - RJ	660,79	74,60	35,63	1,80	19,98	25,38	767,78	32,46	1618,41
Zona Norte - RJ	8562,96	664,62	629,14	31,26	81,70	298,08	3715,39	290,33	14273,48
Zona Oeste - RJ	6094,92	496,68	438,56	21,91	72,79	226,47	3257,57	234,42	10843,32
Zona Sul - RJ	1929,77	162,23	131,32	6,54	21,83	65,15	953,35	66,60	3336,78
Outros municípios	8085,83	735,08	546,71	27,32	154,73	300,75	6217,49	329,56	16397,47
Total	**25334,27**	**2133,20**	**1781,36**	**88,83**	**351,03**	**915,83**	**14911,5**	**953,37**	**46469,47**

Fonte: INEA, 2016.

A atividade intensa dos programas de controle de emissões veiculares que estreitaram os limites permitidos de emissão de poluentes e aumentaram a inspeção da frota circulante no Estado do RJ, possibilitou uma grande redução nas emissões de poluentes atmosféricos dos veículos com licenciamento na RMRJ, na faixa de 75 a 95% (INEA,2016).

2. METODOLOGIA

2.1. CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DE AMOSTRAGEM

A RMRJ é uma área urbana do Estado do RJ, localizada geograficamente dentro de uma grande área verde chamada Floresta da Tijuca, que é considerada a maior floresta urbana do mundo. É banhada pelo Oceano Atlântico ao sul, pela Baía de Guanabara a leste e pela Baía de Sepetiba a oeste. A área do município do Rio de Janeiro é de 1.255,3 Km². O município está dividido em 32 Regiões Administrativas com 159 bairros. O seu relevo é orientado pela serra do Mar e pela floresta da Mata Atlântica. É caracterizado por montanhas e mar, florestas e praias, paredões rochosos subindo abruptamente de baixadas extensas. O clima é do tipo tropical, quente e úmido, com variações locais, devido às diferenças de altitude, vegetação e proximidade do oceano; a temperatura média anual é de 22º C, com médias diárias elevadas no verão (de 30º a 32ºC); as chuvas variam de 1.200 a 1.800 mm anuais (PREFEITURA DO RIO DE JANEIRO,2019).

O Colégio de Aplicação da UERJ (também chamado de CAp - UERJ) é um colégio público na cidade do Rio de Janeiro . Seu nome completo é Instituto de Aplicação Fernando Rodrigues da Silveira e foi criado em 12 de março de 1946. Localiza-se no bairro do Rio Comprido e é vinculado à Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), conforme Figura 9.

O bairro do Rio Comprido pertence inteiramente a RMRJ e a um ambiente totalmente urbano e faz conexão com o Centro da cidade e com a Zona Sul. O CAp – UERJ está localizado próximo à Avenida Paulo de Frontin, paralelo ao Viaduto Engenheiro Freyssinet, que liga o Túnel Rebouças à Linha Vermelha, a zona norte ao centro e zona sul da cidade (RIBEIRO, 2016).

Figura 9 - Mapa com o local de da amostragem e seus arredores.

Fonte: AUTOR,2019

Para escolha do local de amostragem considerou-se:

- A segurança do local;
- O posicionamento do equipamento de amostragem;
- A viabilidade da amostragem e o acesso autorizado ao local;
- O perfil das emissões, onde o equipamento ficou a 70,0m da Avenida Paulo de Frontin, local com grande tráfego de veículos leves e pesados;
- A grande quantidade de estudantes e pedestres que são transeuntes da região do estudo.

2.2. EQUIPAMENTO DE AMOSTRAGEM DO MP

O nano Moudi, modelo 120 MOUDI II (Figura 10), é um impactador em cascata de ampla resolução, giratório e de alta resolução destina-se a amostragem de aerossóis de uso geral. Este instrumento pode ser usado em atmosferas para estudos de aerossóis industriais ou relacionados com a saúde, ou em qualquer outra aplicação. Possui dez estágios com pontos de corte nominais de:

- < 56 nm (depois do último filtro),
- 56-100 nm,
- 100-180 nm,
- 180- 320 nm,
- 320-560 nm,
- 560-1,0 µm,
- 1,0-1,8 µm,
- 1,8-3,2 µm,
- 3,2-5,6 µm,
- 5,6-10 µm,
- 10-18 µm e
- 18 µm (pré-filtro)

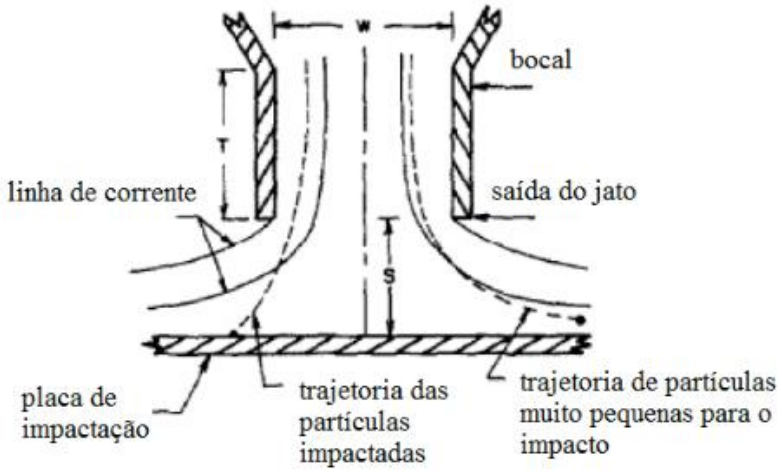
A operação do equipamento se dá a uma vazão de entrada de 30,0 L min^{-1}. A entrada fornece um estágio de impactação adicional com um ponto de corte nominal de 18 µm.

Figura 10: MSP MOUDI 120R

Fonte: Manual do MOUDI,2010.

O impactador em cascata de 10 estágios tem como princípio a impactação inercial (MARPLE, 2007). Em cada estágio jatos de partículas carregadas de ar saindo dos bicos colidem com uma placa de impacto. Partículas maiores que o tamanho do corte de cada estágio são coletadas na placa de impacto. As partículas menores, com menos inércia, não atravessam as linhas de corrente e seguem para a próxima fase onde os bicos são menores, a velocidade do ar através dos bicos é maior e as partículas mais finas são coletadas. Este continua em cascata até que as partículas menores sejam recolhidas no filtro posterior (Figura 11).

Figura 11: Trajetória das partículas em um típico impactador inercial



Fonte: SOUZA,2015

Este processo difere da filtração, pois a filtração é uma separação de misturas heterogêneas. No caso da impactação, as partículas são quimicamente iguais, mas fisicamente diferentes, com relação ao tamanho de partícula. Esta propriedade faz com que as partículas se separem uma das outras à medida que o fluxo de ar produzido pela bomba a vácuo junto as partículas incide em cada estágio (ROCHA, 2015).

Existem alguns estudos semelhantes a este, onde foi usado como equipamento de amostragem em ambiente urbano o impactador em cascata, MOUDI, para análise de metais/elementos traço associados ao MP fracionado pelo equipamento nos seus respectivos tamanhos. A Tabela 10 mostra os autores e locais dessas amostragens, que servirão de comparação para os resultados encontrados posteriormente.

Tabela 10 – Trabalhos que usaram MOUDI como equipamento de amostragem em ambiente urbano para análise de metais/elementos traço associados ao MP.

Trabalho	Localização da Amostragem
Rahim, Pal e Ariya, 2018	Aeroporto de Montreal - Canadá
Allen *et al*, 2001.	Comparação entre ambiente urbano e rural
Gielt *et al,* 2009.	Rodovia urbana
Fei e Yuan, 2011	Nova Jersey (ambiente urbano)
Chuang *et al.*, 2012.	Rodoviária, Central Taipei, Taiwan
Lin, *et al.*, 2012.	Xujiahui, Shangai, China (Terraço em local urbano)
Ntziachristos *et al.*, 2007.	South Gate, Califórnia, EUA (ambiente urbano)
Hughes *et al.*, 1998	Pasadena, Califórnia (ambiente urbano)
Cass *et al.*, 2000.	Los Angeles (ambiente urbano)

Fonte: AUTOR,2019

2.3. METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM DO MP

A amostragem foi realizada entre os meses de março de 2019 à maio de 2019, no sexto andar do bloco 2 do Colégio de Aplicação da UERJ. O acesso ao local de amostragem se dava pelo Departamento do LEDEN, Laboratório de Desenho da Instituição.

Um total de 08 (oito) amostras foram coletadas e analisadas. Cada amostragem durou um total de 120 horas, com a finalidade de obtenção de massa necessária para o processo analítico em laboratório.

A vazão nominal de amostragem para o equipamento é de 30,0 L min^{-1}. Esta vazão de amostragem é atingida com bomba especificada e uma válvula de controle de fluxo na porta de entrada da bomba. Um medidor de vazão externo conectado à entrada do equipamento foi necessário para definir a vazão de entrada para 30,0 L min^{-1} no início de cada período de amostragem.

O amostrador Nano Moudi foi colocado a 70,0 metros de distância do viaduto Engenheiro Freyssinet, como ilustrado nas Figuras 12 e 13.

Figura 12 :Mapa com o local exato da posição da amostragem.

Fonte: Google Maps, 2018

Figura 13 : Posição do Amostrador.

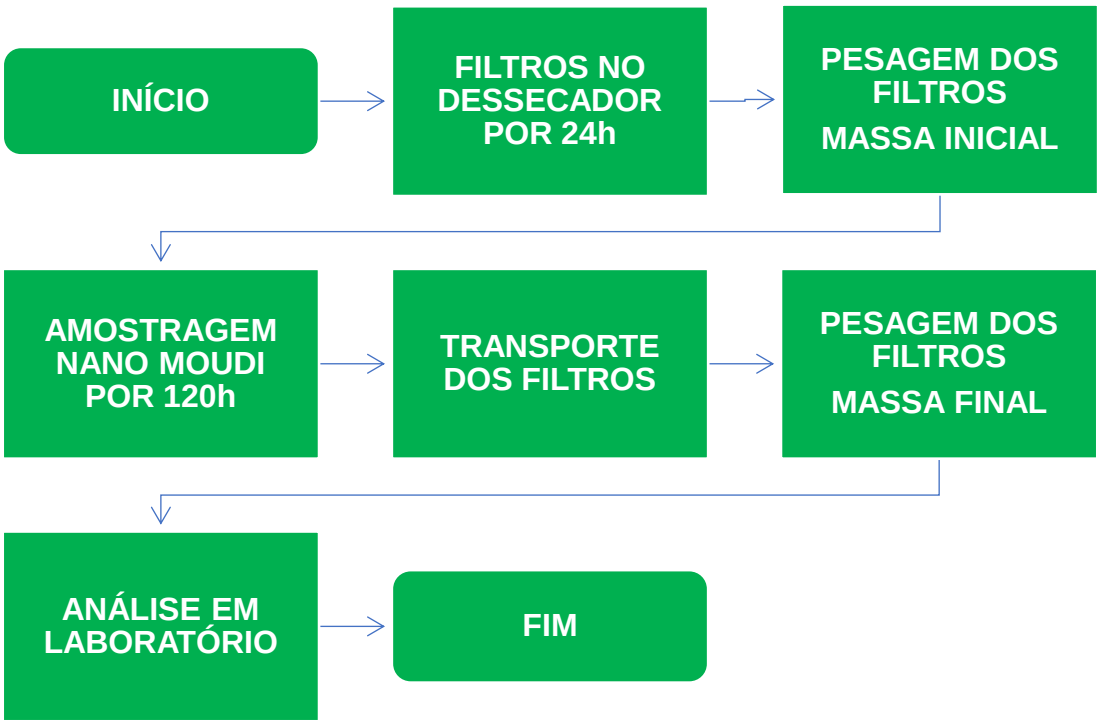
Fonte: AUTOR,2019

Foram utilizados microfiltros de fibra de vidro GF-6 de 47mm. Antes de cada pesagem inicial, os filtros foram colocados em dessecador com base de sílica por 24h. A massa de material particulado foi determinada por diferença gravimétrica, ou seja, por diferença entre a massa antes e após a amostragem, em uma balança analítica com 0,0001 g de sensibilidade devidamente calibrada, marca Sartorius e modelo TE 214S.

Posteriormente, os filtros foram transportados, armazenados e acondicionados no freezer (-4°C) até o momento de extração.

No fluxograma 1, tem-se o processo de amostragem descrito.

Fluxograma 1: Metodologia de amostragem do MP.

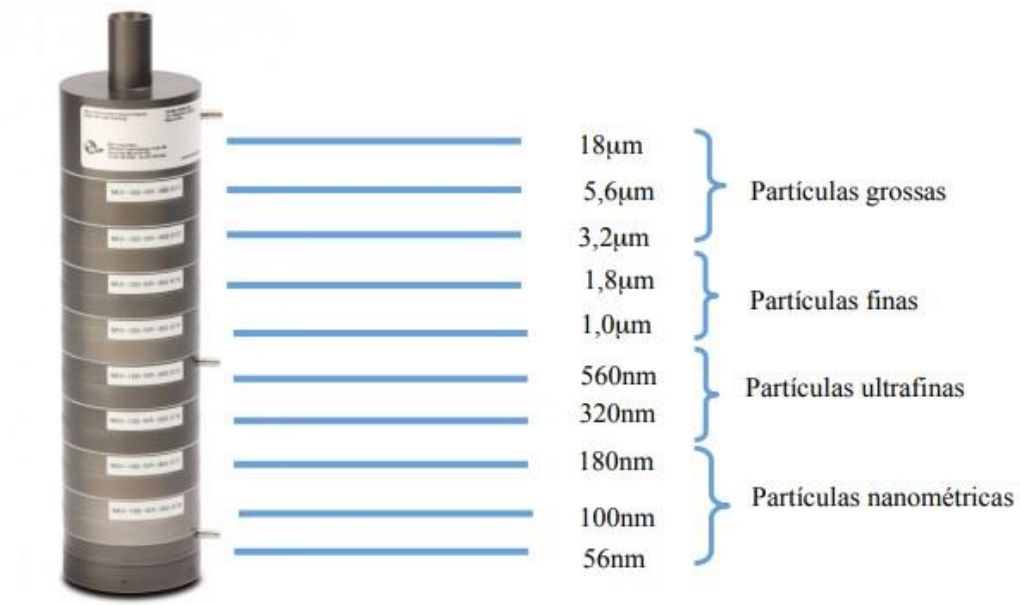


2.4. METODOLOGIA DE ANÁLISE DOS METAIS/ELEMENTOS TRAÇO ASSOCIADOS AO MP:

2.4.1. EXTRAÇÃO E PREPARO DAS AMOSTRAS

Visando uma maior concentração de massa de MP, para posterior análise em Laboratório, os tamanhos dos 10 estágios fornecidos pelo equipamento de amostragem nano Moudi, foram agrupados em 4 frações com os tamanhos referidos a seguir na Figura 14.

Figura 14: Agrupamento dos estágios do nano Moudi nas 4 frações referidas – Grosso/Fino/Ultrafino e Nano.



Fonte: ROCHA, 2015

Para cada filtro, foi realizado o seguinte procedimento de extração. Após coleta e transporte para o laboratório e acondicionamento, os filtros foram transferidos para bécheres de teflon, com cuidado para que não ocorressem perdas.

Para a determinação da concentração dos elementos traços/metais de interesse, foi necessário realizar uma digestão em meio ácido à quente. Para iniciar a extração, o filtro foi pesado (massa final) e em seguida foram adicionados 25,0 mL de solução de ácido nítrico 3,0 M e levado à digestão, até ebulição durante 30 minutos.

Após resfriamento à temperatura ambiente, o sobrenadante do bécher foi filtrado e transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL, com auxílio de funil e papel de filtro. Foram adicionados 40,0 mL de água ultrapura no bécher contendo o papel de filtro e deixado em repouso por 30 minutos e em seguida transferido para o balão volumétrico. Completou-se o volume do balão (100 mL) com água ultrapura e homogeneizou-se. O balão foi deixado em repouso por 1 hora e em seguida foi realizado o ensaio por ICP-OES, pelo método USEPA 6010D.

A contaminação da amostra e a degradação, durante esse processo, foram minimizadas por meio de um rigoroso controle da limpeza da vidraria e pela qualidade dos solventes utilizados. Todo material plástico e vidraria utilizados foram descontaminados (24 horas em solução de Extran a 5% (v v^{-1}) e 48 horas em solução de ácido nítrico 10% (v v^{-1})), e secos à 40 ºC. Para o preparo das soluções, os reagentes utilizados foram de grau analítico (PA). A eficiência dessa etapa analítica é fundamental para o resultado final da análise dos metais/elementos traço associados ao MP.

2.4.2. ANÁLISE INSTRUMENTAL DAS AMOSTRAS

O ICP-OES (Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado) é usado para analisar vários elementos simultaneamente e para níveis tão baixos quanto 1-10 ppb, que neste trabalho analisou 28 metais.

Os elementos analisados foram: Cd, Co, Cu, Ni, Ag, Tl, Bi, Pb, Cr, Sn, Sr, Mn, Ti, Li, Mo, Te, V, Fe, Mg, Zr, Se, P, S, Rh, Pt, W, As, Sb.

O preparo das amostras e as análises propriamente ditas foram realizadas em um laboratório acreditado pela ISO NBR 17025 localizado no bairro do Recreio dos Bandeirantes, na cidade do Rio de Janeiro. O laboratório é o local de atuação profissional do autor deste trabalho. O equipamento de análise para a determinação dos elementos traço/metais usado foi o Espectrômetro de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado – ICP – OES, AGILENT - Série 700 (Figura 15).

Foram utilizados materiais padrões de referência (MPR), de acordo com o anexo 1. Para a avaliação da ausência de contaminação dos ensaios, as amostras foram analisadas juntamente com um ensaio em branco de laboratório, onde não existiam os analitos desejados. Não foram realizados branco de campo. Os valores

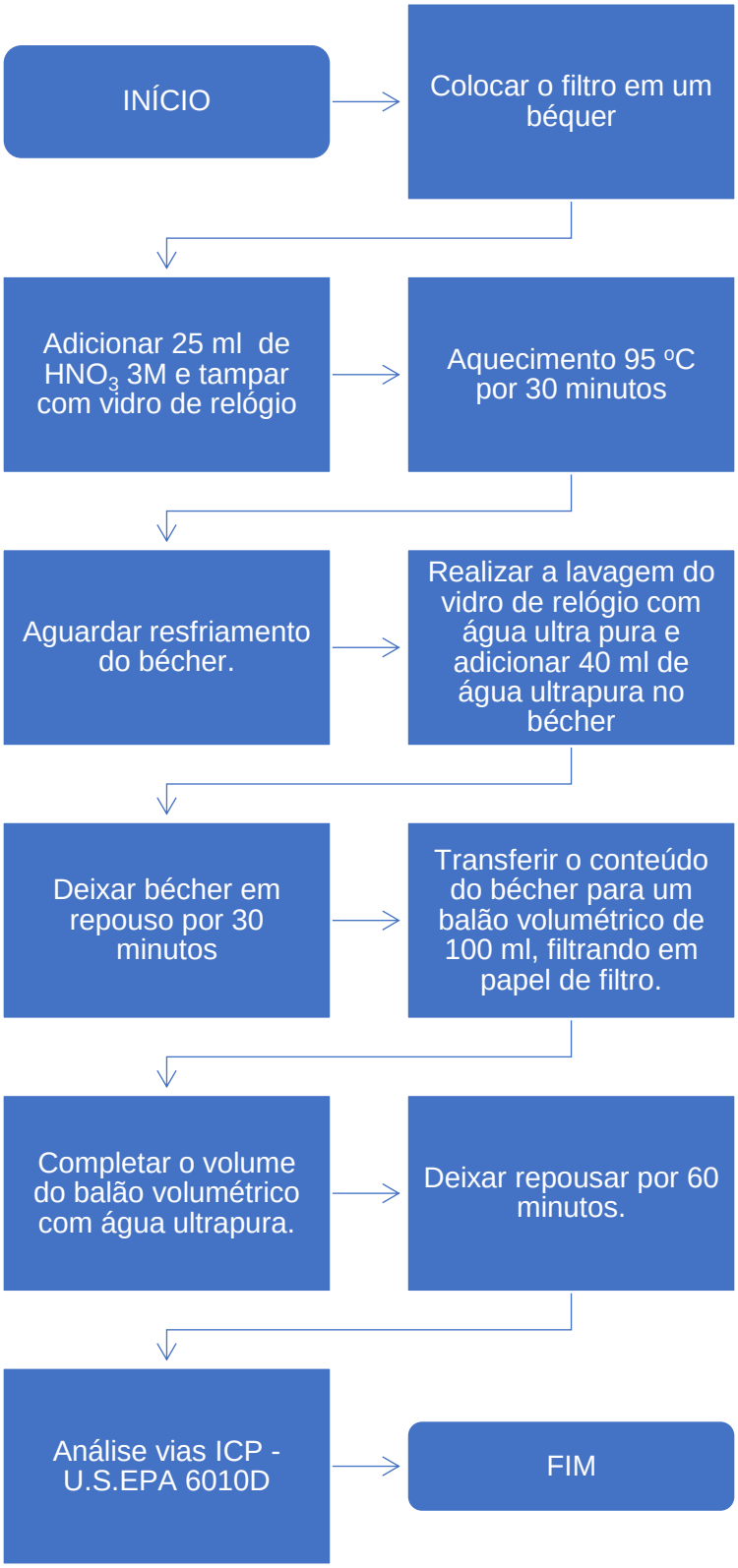
obtidos foram comparados com o ponto mais baixo da curva de calibração do método analítico e os valores abaixo do limite de quantificação, não foram utilizados nos cálculos dos resultados que serão apresentados a seguir.

Figura 15 - Espectrômetro de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado – ICP – OES, AGILENT - Série 700

Fonte: AUTOR,2019

A sequência das atividades analíticas que ocorreram, apresenta-se no Fluxograma 2, com o procedimento de extração e análise para determinação da concentração de metais/elementos traço associados ao MP.

Fluxograma 2 - Fluxograma do procedimento de extração e análise para determinação da concentração de metais/elementos traço associados ao MP.



Fonte: ASSED,2019

2.5. TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Para o tratamento dos dados estatisticamente (descritiva e multivariada) utilizou-se o software *STATISTICA* (*Copyright STATSOFT*). Este executa correlação entre os parâmetros, a fim de explicar as possíveis origens semelhantes para alguns elementos, através do emprego de uma combinação de técnicas de análise multivariada (análise de agrupamento e análise dos componentes principais).

Os resultados obtidos após o tratamento estatístico foram comparados com os obtidos em outras localidades e com a legislação internacional (EPA, NIOSH).

2.5.1. ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA

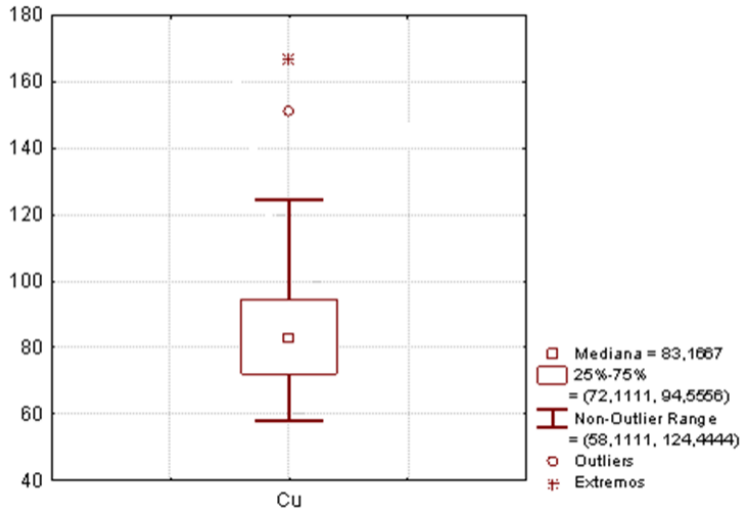
A análise estatística descritiva é a primeira etapa do tratamento dos dados experimentais, onde a organização e o resumo dos dados, qualitativos e/ou quantitativos, são avaliados.

Para melhor avaliação desses dados, utiliza-se a ferramenta gráfica *Box & Whiskers*, mais conhecido por *Box-Plot*. O *Box-Plot* é uma representação gráfica do resumo de dados de cinco valores (Figura 16), constituídos por: mínimo (menor valor), primeiro quartil (Q1), a mediana (Md), o terceiro quartil (Q3) e o máximo (maior valor). Esta técnica gráfica da estatística descritiva revela uma gama dos dados estruturais por meio da geração de características como:

- Tendência central (mediana[4], a média das juntas[5] e a média do intervalo[6]);
- Variabilidade (a amplitude interquartil[7] e a amplitude[8]);
- Assimetria;
- *Outliers* (valores discrepantes).

[4] Valor do meio de uma sequência ordenada de dados
[5] Média entre o 1º e o 2º quartil em um conjunto de dados. Os quartis são medidas descritivas que dividem os dados ordenados em quatro partes (conjuntos).
[6] Média entre o menor e o maior valor, dividida por dois.
[7] Diferença entre o primeiro e o terceiro quartil em conjunto de dados
[8] Diferença entre o maior e o menor valor num conjunto de dados.

Figura 16 - Representação gráfica de *Box-Plot*.



Na Figura 16, ilustra-se como exemplo os dados obtidos para o metal cobre em MP_{10}.

> O quadrado menor, dentro da caixa, representa a localização da mediana dos dados. A linha inferior da caixa representa a localização do primeiro quartil Q_1 e a linha superior da caixa representa o terceiro quartil Q_3. A linha vertical inferior representa os 25% dos dados inferiores e liga a localização do Q_1 com o valor mínimo representado pela linha horizontal inferior. Da mesma forma, os 25% dos dados superiores estão representados pela linha vertical superior e o valor máximo pela linha horizontal superior. Essas linhas são chamadas de *Whishers*. Os pontos indicados com círculo correspondem aos *outliers*, dados que diferem em $\pm$ 1,5 do desvio padrão e não foram considerados para o cálculo dos valores utilizados para construir o *box-plot* (LOYOLA, 2012a).

2.5.2. ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA

A Análise Estatística Multivariada objetiva o tratamento de variáveis simultaneamente, gerando como resposta a avaliação de fenômenos complexos que são de difícil interpretação somente com dados brutos. Tais técnicas são usadas para delimitar ou reduzir estruturalmente os dados, classificar, agrupar e explorar a dependência entre variáveis (LOYOLA, 2012a).

Através da Análise Estatística Multivariada é possível analisar diversas variáveis simultaneamente, proporcionando informações que não são obtidas através da estatística univariada (ROCHA, CORRÊA, 2018).

Abaixo tem-se as seguintes definições dentre as análises multivariadas:

- **CORRELAÇÃO:** A correlação tem o objetivo de verificar a semelhança entre grupos multivariados (HAIR et al, 2005).

- **ANÁLISE DE CLUSTER**: A AC é uma análise que identifica grupos em dados multivariados, com propriedades homogêneas de amostras que possuem grande heterogeneidade. A proposta é averiguar grupos mais homogêneos possíveis e que as diferenças entre os grupos sejam as maiores possíveis. Tais resultados são apresentados graficamente na forma de um dendograma ou fenograma. Esta objetiva reduzir a dimensionalidade dos dados ajudando na percepção das correlações (ROCHA,CORRÊA, 2018). A fim de realizar a formação dos agrupamentos vários métodos podem ser utilizados. Neste trabalho foi utilizado o "*Ward"*. Sendo este procedimento hierárquico considerado o mais eficiente para dados de origem ambiental (HAIR et al, 2005).

- **ANÁLISE DE COMPONENTE PRINCIPAL:** Um dos métodos estatísticos mais usados quando se pretendem analisar dados multivariados é a ACP. A análise de componentes principais (ACP) consiste na redução do tamanho do conjunto de variáveis originais sem perda de informação. Ela agrupa os componentes (variáveis) de acordo com às suas variações e comportamento dentro da população de dados, sem alterar as relações entre as amostras (ROCHA, CORRÊA, 2018). Essa redução na dimensão dos dados é representada pelos componentes principais (CP), que reproduzem o conjunto original usando uma combinação de variáveis que descrevem a tendência dos dados (FERRER-RIQUELME, 2009) Avalia-se a importância de um componente através de sua contribuição, isto é, pela proporção da variância total explicada por cada componente. Neste trabalho utilizou-se a opção *varimax raw*, pois simplifica a coluna e fornece o contraste máximo entre as variáveis dentro de cada fator.

2.6. FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE)

O Fator de Enriquecimento (FE) tem a finalidade de realizar a avaliação da origem dos metais/elementos traço associados ao MP. Esta origem pode ser natural ou antrópica, relativa ao material da crosta terrestre usando para tal um elemento como material de referência (Ref). A equação abaixo quantifica o FE:

$$FE_X = (X/Ref)_{MP} / (X/Ref)_{crosta}$$

Onde, o FE_X é o fator do enriquecimento de X; Ref é o metal/elemento de referência que é um elemento com a menor concentração encontrada durante a análise, sendo a razão efetuada entre o elemento encontrado no MP e na crosta terrestre (CHENG *et al.*, 2005).

Segundo Ure e Davidson (1995), o cálculo do FE baseia-se no fato que os metais oriundos de fontes naturais, como a crosta terrestre, podem ser distinguidos de outros metais derivados dos processos antrópicos, sendo desejado que o elemento de referência seja derivado de uma única fonte. Em geral, usa-se como referência: Na, K, Al, Mg, Ca e Fe. Geralmente, dentre esses, escolhe-se, o de menor concentração (FANG *et al.*, 2005). Contudo, nos locais de amostragem, as concentrações de Al, Mg, Ca e Fe, normalmente são altas quando comparadas com áreas não poluídas e uma fonte antrópica não pode ser desconsiderada. Sendo assim, segundo Cheng *et al.* (2005), o FE pode estar sujeito ao erro, sendo algumas vezes apontado como uma aproximação.

Ure e Davidson (1995) destacam que valores inferiores a 10, apontam, geralmente, que este metal não está expressivamente enriquecido de outra fonte, sendo apenas de origem natural.

Huang *et al.* (2007) definiu como “não enriquecido” quando seus fatores de enriquecimento são inferiores a 10, “moderadamente enriquecido” quando os FE ficam na faixa entre 10 e 200 ou “enriquecido”, quando o FE é superior a 200.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão apresentados os resultados obtidos na determinação de metais/elementos traço presentes no material particulado atmosférico grosso, fino, ultrafino e nano no entorno do Colégio Aplicação da UERJ, nas proximidades do Viaduto Engenheiro Freyssinet, o tratamento estatístico (descritiva e multivariada) referente a esses resultados e análise do fator de enriquecimento.

3.1. CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS NOS PERÍODOS DE AMOSTRAGEM

As médias obtidas no período de amostragem estão apresentadas na Tabela 11, de acordo com as normas climatológicas fornecidas pelo Sistema de Alerta Rio da Prefeitura do Rio de Janeiro na cidade do Rio de Janeiro.

Tabela 11: Dados meteorológicos no período de amostragem e os resultados da concentração de material particulado (µg m^{-3}).

Temp. (^{0}C)	Umidade (%)	Índice pluviométrico (mm)	Direção predominante dos ventos (^{0})	Velocidade dos ventos* (km/h)	Período de amostragem	Fração Nano (µg m^{-3})	Fração Ultrafino (µg m^{-3})	Fração Fino (µg m^{-3})	Fração Grosso (µg m^{-3})	Total (µg m^{-3})
25,4	68	0	123,4	4,3	29/03 à 03/04/19	10,2	4,6	6,0	7,4	28,2
26,1	80	0	157,4	3,3	06/04 à 11/04/19	13,9	10,6	10,6	8,8	44,0
26,4	68	0	216,5	4,5	14/04 à 19/04/19	10,2	8,8	7,4	5,6	31,9
27,4	72	0	153,5	2,5	22/04 à 27/04/19	16,7	10,2	9,3	8,3	44,4
26,8	73	0	148,1	3,4	29/04 à 04/05/19	14,4	11,1	10,2	8,8	44,4
25,6	66	0	158,6	4,0	07/05 à 12/05/19	9,7	6,2	5,6	5,4	26,9
23,0	80	0	155,0	3,4	15/05 à 20/05/19	9,9	8,3	6,5	6,3	30,9
22,9	80	0	155,0	3,4	23/05 à 28/05/19	9,7	5,6	5,6	6,5	27,3

Nota 1: Frações seguindo o exposto na Figura 14.

Nota 2: Valores médios retirados do Sistema Alerta Rio da Prefeitura do Rio de Janeiro – Dados São Cristóvão – RJ.

Fonte: Dados retirados do Sistema Alerta Rio da Prefeitura do Rio de Janeiro – Dados São Cristóvão – RJ.

3.2 - ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

A amostragem do material particulado foi realizada entre os dias 29 de março de 2019 e 28 de maio de 2019. Foram obtidas 8 amostras nesse período, destacando-se que cada amostragem foi efetuada num período de cinco dias.

Neste tópico são apresentados os resultados referentes à análise gravimétrica dos filtros coletados pelo nano Moudi no período do experimento.

A fim de se obter massa suficiente, os filtros de cada etapa do nano-Moudi foram ajuntados para obter massa suficiente de analitos para as análises. Foram assim agrupados, conforme Tabela 12:

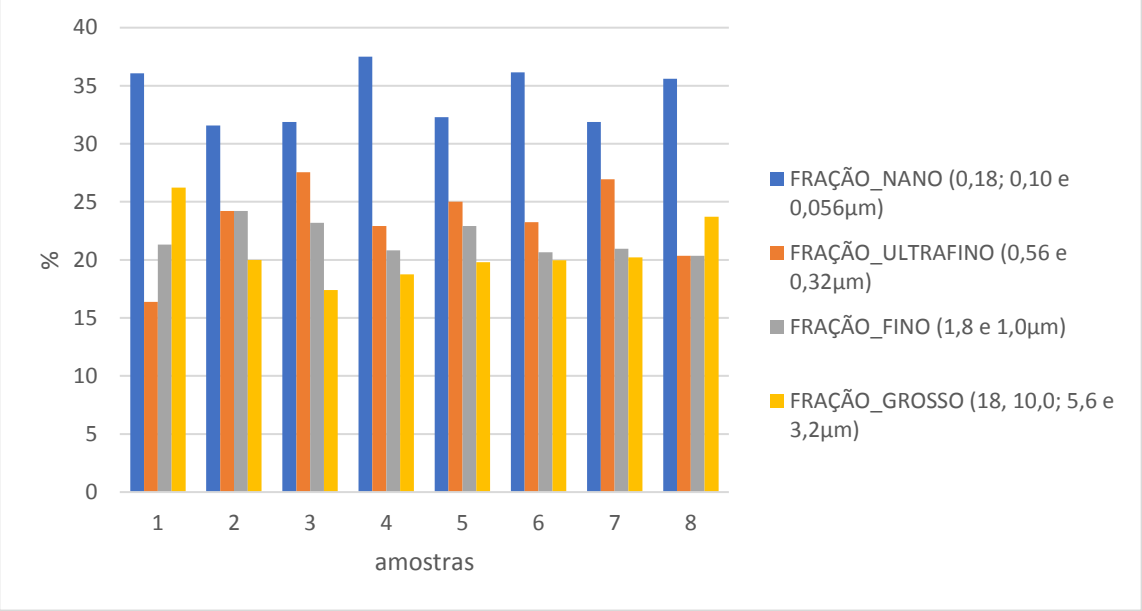
Tabela 12: Agrupamento efetuado para se obter massa suficiente para as análises.

Amostrador	Estágio	Frações
MOUDI	Entrada (18 µm)	GROSSO
MOUDI	01 (10 µm)	
MOUDI	02 (5,6 µm)	
MOUDI	03 (3,2 µm)	
MOUDI	04 (1,8 µm)	FINO
MOUDI	05 (1,0 µm)	
MOUDI	06 (0,56 µm)	ULTRAFINO
MOUDI	07 (0,32 µm)	
MOUDI	08 (0,18 µm)	NANO
MOUDI	09 (0,10 µm)	
MOUDI	10 (0,056 µm)	

Fonte: ROCHA,2015

A contribuição mássica é mostrada na Figura 17, e avaliando-se a contribuição mássica média, verifica-se que a fração nano representa 34% do total, seguida pela ultrafina (23%), fino (22%) e grosso (22%). Esse dado mostra a necessidade de se estudar e traçar planos de mitigação voltados para esse tamanho de partícula, visto que causam diversos impactos na saúde humana (RAHIM *et al.*, 2019).

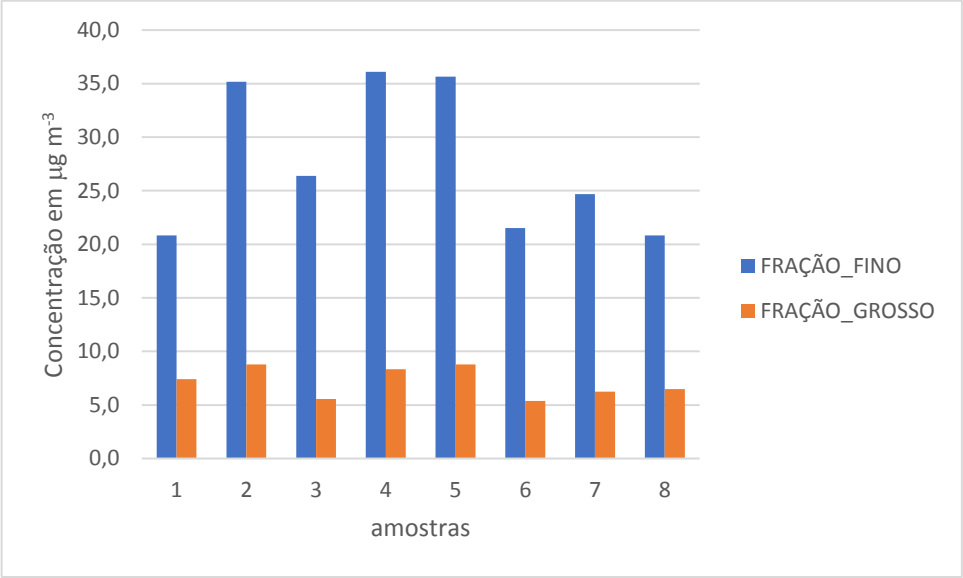
Figura 17 : Contribuição mássica de cada fração avaliada.



A Figura 18 apresenta os resultados da variação temporal do material particulado fino (MPF – fino, ultrafino e nano) e grosso (MPG) coletados durante o período do experimento. Observa-se que as concentrações em massa do MPF foram 3,9 vezes maiores do que o MPG.

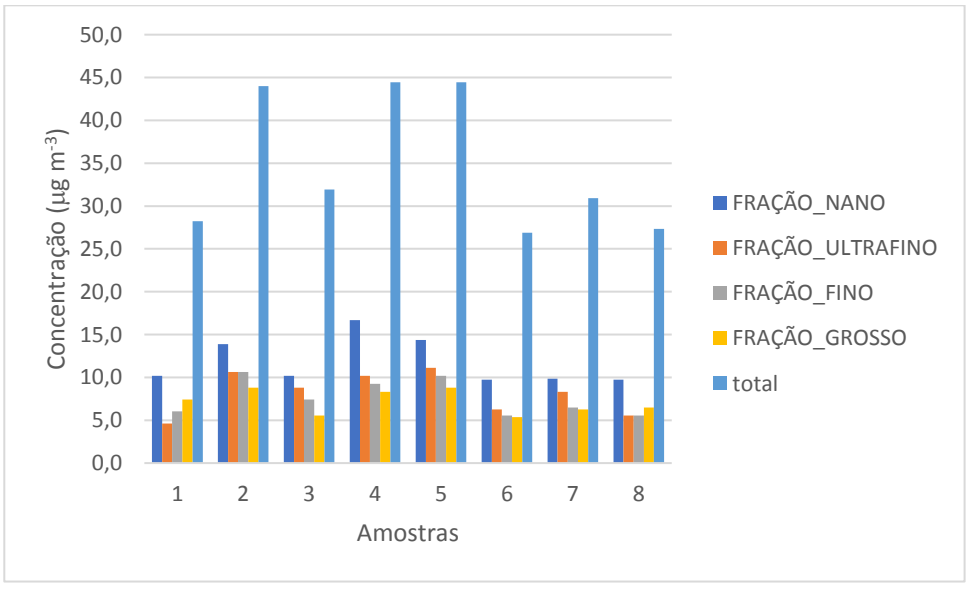
Tal fato corrobora com outros estudos de que as emissões veiculares, em geral, geram material particulado fino, especificamente nano (KUMAR *et al.*, 2013).

Figura 18: Variação da concentração do Material Particulado Fino (MPF) e Grosso (MPG) durante o experimento.



A Figura 19 apresenta que ao se avaliar as frações individualmente, como também apresentado na Figura 18, a fração nano tem as maiores concentrações quando relacionadas as demais frações.

Figura 19: Comparação das frações individualmente em relação ao material particulado total.



As concentrações médias das partículas nano, ultrafinas, finas, grossas foram: 11,8; 8,2; 7,6 e 7,1 μg m^{-3}, respectivamente. As partículas nano e ultrafinas tiveram a maior concentração média total (20,0 μg m^{-3}) em relação aos demais tamanhos, com características inaláveis que causam diversos problemas a saúde humana (ROCHA *et al.*, 2018; SANDERSON *et al.*, 2016; KUMAR *et al.*, 2013; VOUTSA e SAMARA, 2002; KITTELSON *et al.*,2004; FERNÁNDEZ *et al.*, 2001; SHI *et al.*, 2001).

A concentração média das partículas nano foi de 1,4 a 1,7 vezes superior as demais frações. Partículas nano, oriundas da emissão veicular, contribuem com mais que 90% na poluição da atmosfera urbana, segundo Kumar *et al.* (2013).

3.3 - DADOS DA VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS/ ELEMENTOS TRAÇOS

O método utilizado para a quantificação dos elementos traços associados ao MP, foram validados no local onde as análises foram realizadas.

Os dados de validação seguiram o documento orientativo sobre métodos analíticos do INMETRO DOQ-CGCRE-008, revisão 05, de agosto de 2016. A Tabela 13 apresenta o relatório de validação do referido método.

Tabela 13: Dados da validação do método de quantificação dos metais.

COMPOSTO	SELETIVIDADE	LINEARIDADE	FAIXA DE TRABALHO E FAIXA LINEAR (mg)		LIMITE DE DETECÇÃO (mg)	LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (mg)	TENDÊNCIA / RECUPERAÇÃO	REPETITIVIDADE (< 15%)	REPRODUTIVIDADE	ROBUSTEZ
Alumínio	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0050	1,0000	0,0011	0,0050	99,74 - 112,12%	OK	OK	OK
Antimônio	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0005	0,2000	0,0002	0,0005	93,41 - 114,31%	OK	OK	OK
Arsênio	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0005	0,2000	0,0000	0,0005	75,56 - 112,07%	OK	OK	OK
Bário	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0010	0,2000	0,0000	0,0010	94,78 - 105,09%	OK	OK	OK
Berílio	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0010	0,2000	0,0000	0,0010	98,45 - 100,82%	OK	OK	OK
Bismuto	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0010	0,2000	0,0006	0,0010	98,49 - 110,08%	OK	OK	OK
Boro	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0050	1,0000	0,0015	0,0050	96,48 - 108,54%	OK	OK	OK
Cádmio	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0001	0,0500	0,0001	0,0001	98,19 - 123,74%	OK	OK	OK
Cálcio	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0050	1,0000	0,0023	0,0050	82,43 - 117,91%	OK	OK	OK
Chumbo	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0010	0,2000	0,0013	0,0010	85,53 - 100,58%	OK	OK	OK
Cobalto	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0005	0,2000	0,0001	0,0005	96,48 - 102,05%	OK	OK	OK
Cobre	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0005	0,2000	0,0001	0,0005	95,84 - 111,92%	OK	OK	OK
Cromo	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0010	0,2000	0,0000	0,0010	96,72 - 106,60%	OK	OK	OK
Estanho	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0010	0,2000	0,0006	0,0010	79,32 - 106,46%	OK	OK	OK
Estrôncio	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0010	0,2000	0,0001	0,0010	97,78 - 102,20%	OK	OK	OK
Ferro	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0050	1,0000	0,0002	0,0050	83,99 - 110,02%	OK	OK	OK
Lítio	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0010	0,2000	0,0002	0,0010	79,93 - 99,68%	OK	OK	OK
Magnésio	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0050	1,0000	0,0005	0,0050	97,94 - 118,15%	OK	OK	OK
Manganês	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0010	0,2000	0,0001	0,0010	98,05 - 102,82%	OK	OK	OK

COMPOSTO	SELETIVIDADE	LINEARIDADE	FAIXA DE TRABALHO E FAIXA LINEAR (mg)		LIMITE DE DETECÇÃO (mg)	LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (mg)	TENDÊNCIA / RECUPERAÇÃO	REPETITIVIDADE (< 15%)	REPRODUTIVIDADE	ROBUSTEZ
Mercúrio	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,00002	0,00100	0,000003	0,00002	80,49 - 103,01%	OK	OK	OK
Molibdênio	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0010	0,2000	0,0004	0,0010	81,11 - 100,27%	OK	OK	OK
Níquel	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0005	0,2000	0,0001	0,0005	94,98 - 102,30%	OK	OK	OK
Potássio	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0050	2,0000	0,0006	0,0050	81,07 - 103,26%	OK	OK	OK
Prata	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0005	0,2000	0,0001	0,0005	91,34 - 120,74%	OK	OK	OK
Selênio	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0005	0,2000	0,0001	0,0005	97,25 - 108,40%	OK	OK	OK
Silício	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0050	1,0000	0,0019	0,0050	94,48 - 123,69%	OK	OK	OK
Sódio	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0050	1,0000	0,0002	0,0050	91,94 - 119,90%	OK	OK	OK
Tálio	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0005	0,2000	0,0004	0,0005	86,39 - 102,12%	OK	OK	OK
Telúrio	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0010	0,2000	0,0006	0,0010	98,69 - 110,15%	OK	OK	OK
Titânio	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0010	0,2000	0,0001	0,0010	93,96 - 102,41%	OK	OK	OK
Urânio	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0010	0,2000	0,0004	0,0010	82,03 - 100,49%	OK	OK	OK
Vanádio	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0010	0,2000	0,0001	0,0010	86,55 - 101,67%	OK	OK	OK
Zinco	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0010	0,2000	0,0000	0,0010	98,18 - 118,21%	OK	OK	OK
Zircônio	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0050	1,0000	0,0003	0,0050	97,39 - 103,41%	OK	OK	OK
Fósforo	Matriz Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0010	0,2000	0,0009	0,0010	87,46 - 104,81%	OK	OK	OK
Platina	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0005	0,2	0,00	0,001	89,43 - 102,10 %	OK	OK	OK
Paládio	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0005	0,2	0,00	0,001	92,61 - 101,67 %	OK	OK	OK
Ródio	Matriz Não Influencia	Linear em todas as concentrações	0,0005	0,2	0,00	0,001	100,54 - 107,41 %	OK	OK	OK

Fonte: Protocolo empresa responsável pelas análises.

As Tabelas 14, 15 e 16 mostram respectivamente os limites de quantificação, a faixa linear de trabalho e os valores da curva de calibração, por grupo de metais.

Tabela 14: Limites de quantificação do método por grupo de metal

Parâmetro	Valor	Unidade
Hg	0,00002	mg
Cd	0,0001	mg
As, Co, Cu, Ni, Ag, Se, Sb	0,0005	mg
Ba, Be, Bi, Pb, Cr, Sn, Sr, Mn, Ti, U, Li, Mo, Te, P, V e Zn	0,001	mg
Al, B, Fe, Mg, K, Na, S, Si e Ca	0,005	mg
Pt, Pd e Rh	0,0005	mg

Fonte: Protocolo empresa responsável pelas análises.

Tabela 15: Faixa linear de trabalho do método por grupo de metal

Parâmetro	ValorMínimo	ValorMáximo	Unidade
Hg	0,00002	0,001	mg
Cd	0,0001	0,05	mg
As, Co, Cu, Ni, Ag, Se, Sb	0,0005	0,2	mg
Ba, Be, Bi, Pb, Cr, Sn, Sr, Mn, Ti, U, Li, Mo, Te, P, V e Zn	0,001	0,1	mg
Al, B, Fe, Mg, Na, S, Si e Ca	0,005	1,0	mg
K	0,005	2	mg
Pt, Pd e Rh	0,0005	0,20	mg

Fonte: Protocolo empresa responsável pelas análises.

Tabela 16: Curva de calibração do método por grupo de metal

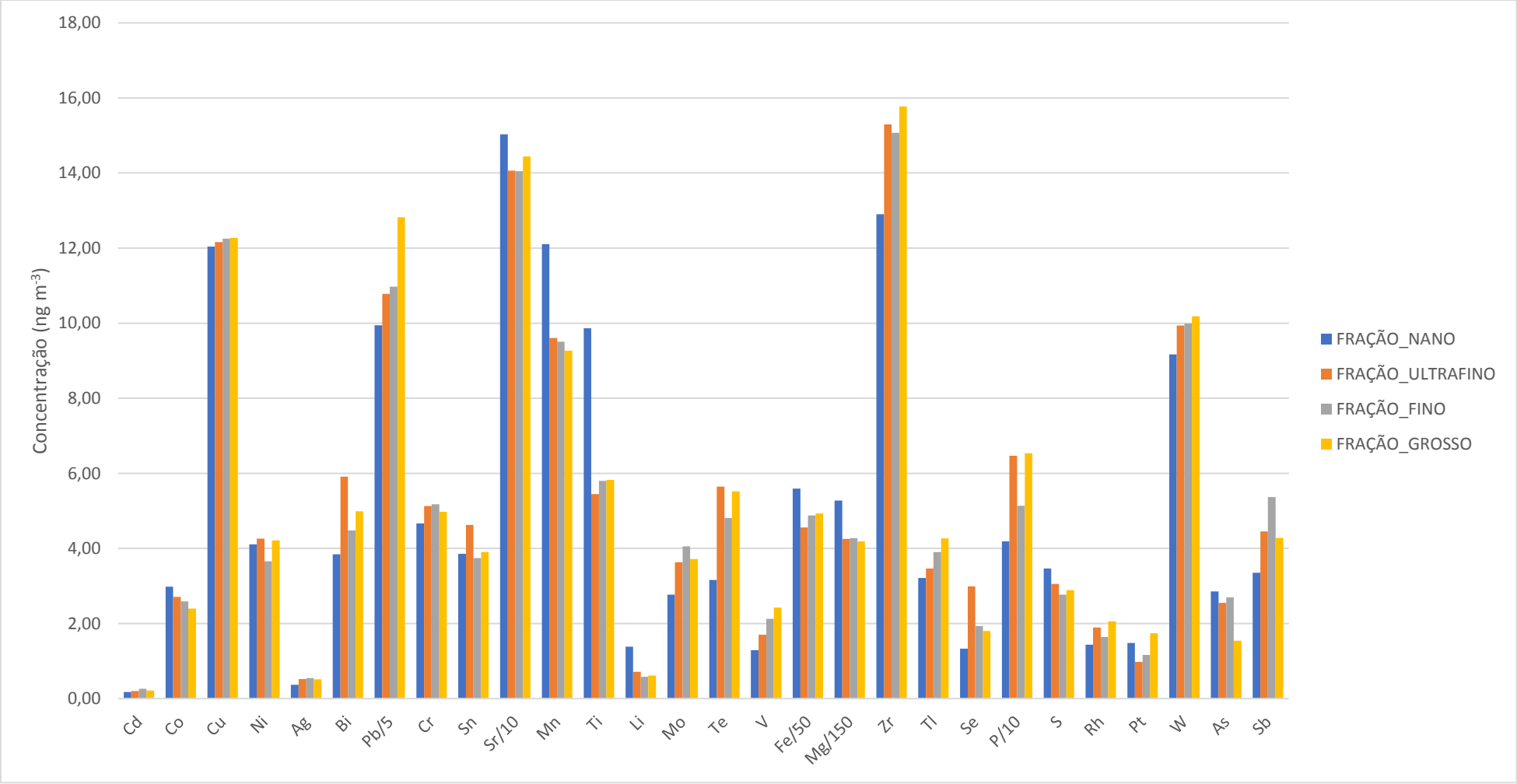
Analitos	P1	P2	P3	P4	P5
Hg	0,00002	0,00005	0,0001	0,0005	0,001
Cd	0,0001	0,002	0,01	0,025	0,05
As, Co, Cu, Ni, Ag, Se, Sb	0,0005	0,005	0,05	0,1	0,2
Ba, Be, Bi, Pb, Cr, Sn, Sr,Mn, Ti, U, Li, Mo, Te, P, V e Zn	0,001	0,01	0,05	0,1	0,2
Al, B, Fe, Mg, Na, S, Si, Ca	0,005	0,025	0,1	0,5	1
K	0,005	0,1	0,5	1	2
Pt, Pd, Rh	0,0005	0,005	0,05	0,1	0,2

Fonte: Protocolo empresa responsável pelas análises.

3.4 – ELEMENTOS TRAÇO ASSOCIADOS AO MP EM SUAS FRAÇÕES

A fim de se obter massa suficiente, os filtros de cada etapa do nano Moudi foram aglomerados para obter massa suficiente de analitos para as análises, como se segue: partículas grossas (18, 10, 5,6 e 3,2 μm), partículas finas (1,8 e 1,0 μm), partículas ultrafinas (560 e 320 nm) e nanopartículas (180, 100 e 56 nm). Os resultados são apresentados na Figura 20 (Apêndice B).

Figura 20 : Concentração dos elementos traço (ng m^{-3}) analisados nas frações nano, ultrafino, fino e grosso obtidos no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ, próximo ao viaduto Engenheiro Freyssinet.



Tendo como base a média dos resultados obtidos para os elementos traço analisados em cada fração, foi possível compará-los com os resultados de outros artigos de análise de elementos traço nas frações nano, ultrafino, fino e grosso do material particulado, em outras regiões.

Os elementos traço comparados com outras referências foram: Cádmio, Cobalto, Cobre, Níquel, Prata, Bismuto, Chumbo, Cromo, Estrôncio, Ferro, Arsênio, Selênio e Antimônio, pois nas referências utilizadas, os outros elementos (Estanho, Manganês, Titânio, Lítio, Telúrio, Molibdênio, Vanádio, Magnésio, Zircônio, Tálio, Fósforo, Enxofre, Ródio, Platina e Tungstênio) não foram avaliados.

Serão apresentados quadros onde foram colocadas as médias dos resultados obtidos neste trabalho em cada fração, comparando com outras referências. Tais quadros também apresentam uma razão, isto é, através dela pode-se constatar quantas vezes à média obtida neste trabalho é maior ou menor que os resultados de outras referências.

Ao comparar-se a concentração média do cádmio na fração nano 0,17 ng m^{-3} com o valor obtido em Lucknow (Índia), verifica-se que o valor obtido neste trabalho foi 1,57 vezes maior, com Vallila Helsink (Finlândia) foi 4,92 vezes maior. Comparando com a fração ultrafina obtida neste estudo com Lucknow (Índia) o valor obtido (0,20 ng m^{-3}) foi 0,74 vezes maior. E, finalmente comparando-se com a fração fina, o resultado deste estudo (0,26 ng m^{-3}) foi 0,49 vezes superior ao valor obtido em Lucknow (Índia).

A concentração média total de cádmio foi de 0,85 ng m^{-3} estando acima das concentrações permitidas pela EPA. Os valores podem ser observados na Tabela 17.

Tabela 17: Cádmio – Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos.

	FRAÇÃO_NANO (0,18 µm, 0,10 µm)	FRAÇÃO_ULTRAFINO (0,56 µm)	FRAÇÃO_FINO (1,0 µm - 1,8 µm)	FRAÇÃO_GROSSO (3,2 µm; 5,6 µm; 10µm; 18µm)	TOTAL	Outros resultados	Partícula	Local	Referência	Metodologia	Razão
Média Cd neste trabalho (ng m^{-3})	0,17	0,20	0,26	0,22	0,85	4,81	1,8 µm - 1,0 µm	Nova Jersey -Inverno	FEI, S.; YUAN, G., 2011	ICP-MS	0,04
						31,1	1,8 µm - 1,0 µm	Nova Jersey -Verão			0,01
						0,12	0,1 µm	Rodoviária, Central Taipei, Taiwan (setembro a novembro)	Sanderson, et al., 2014.	-	1,44
						0,035	0,1 µm	Área urbana: Vallila Helsink - Finlândia (média anual)		-	4,92
						0,024	0,1 µm	Área rural: Luuki Espoo - Finlândia		-	7,18
						0,19	0,56 µm	Centro de Los Angeles (Agosto à Setembro).		-	-1,05
						0,53	PM1,8 e 1,0 - Fino	Lucknow, Índia	Verma, et al., 2014.	-	0,49
						0,27	PM0,56 e 0,32 - Ultrafino			-	0,74
						0,11	PM0,18, 0,10 e 0,056			-	1,57
Legislação para Cd (ng m^{-3})											
EPA	**0,2**										
NIOSH	-										

Comparando-se a concentração média do cobalto na fração nano 2,98 ng m^{-3} com o valor obtido em Vallila Helsink (Finlândia) verifica-se um resultado 124,2 vezes superior e frente ao valor obtido em Montreal (Canadá), ele foi 74,52 vezes maior. Comparando com a fração ultrafina obtida neste estudo com Vallila Helsink (Finlândia) o valor obtido (2,71 ng m^{-3}) foi 135,42 vezes maior. E, finalmente comparando-se com a fração fina, o resultado deste estudo (2,59 ng m^{-3}) é maior de 21,57 a 258,82 vezes em relação a outros resultados.

A concentração média total de cobalto foi de 10,67 ng m^{-3} e não existem padrões de qualidade do ar para o parâmetro cobalto pela EPA e NIOSH. Os valores podem ser observados na Tabela 18.

Tabela 18: Cobalto – Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos.

	FRAÇÃO_NANO (0,18 µm, 0,10 µm)	FRAÇÃO_ULTRAFINO (0,56 µm - 0,32 µm)	FRAÇÃO_FINO (1,0 µm - 1,8 µm)	FRAÇÃO_GROSSO (3,2 µm; 5,6 µm; 10µm; 18µm)	TOTAL	Outros resultados	Partícula	Local	Referência	Metodologia	Razão
Média Co neste trabalho (ng m^{-3})	2,98	2,71	2,59	2,39	10,67	0,04	PM0,18	Aerooporto de Montreal - Canadá	RAHIM, M.F.; PAL, D.; ARIYA, P. A., 2018.	ICP-MS	74,52
						0,02	PM0,56 e 0,32				135,42
						0,01	PM1,8 e 1,0				258,82
						0,12	1,8 µm - 1,0 µm	Nova Jersey -Inverno	FEI, S.; YUAN, G., 2011	-	21,57
						0,05	1,8 µm - 1,0 µm	Nova Jersey -Verão		-	51,76
						0,07	0,1 µm	Rodoviária, Central Taipei, Taiwan (setembro a novembro)	Sanderson, et al., 2014.	-	42,58
						0,024	0,1 µm	Área urbana: Vallila Helsink - Finlândia (média		-	124,20
						0,023	0,1 µm	Área rural: Luuki Espoo - Finlândia		-	129,60
Legislação para Co (ng m^{-3})											
EPA	-										
NIOSH	-										

Confrontando-se a concentração média do cobre na fração nano 12,04 ng m^{-3} com o valor obtido em Lucknow (Índia), verifica-se que o valor obtido neste trabalho foi 7,72 vezes maior, com Rahim *et al.*(2018) foi 54,73 vezes maior, com o trabalho de Gielt *et al.*(2009) foi de 1,29 vezes maior e em área urbana estudada por Sanderson *et al.* (2014) chega a ser de 86 vezes superior. Na fração ultrafina, o valor obtido de 12,16 ng m^{-3} foi 76 vezes maior que o estudo de Montreal e 3,72 vezes maior que o estudo da Índia. Com relação a fração fina, o resultado do cobre (12,25 ng m^{-3}) apresentou uma variação de 2,02 a 61,25 vezes maior que os demais resultados dos estudos comparados.

A concentração média total de cobre foi de 48,72 ng m^{-3} estando ainda abaixo das concentrações permitidas pela NIOSH. Os valores podem ser observados na Tabela 19.

Tabela 19: Cobre – Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos.

	FRAÇÃO_NANO (0,18 µm, 0,10 µm)	FRAÇÃO_ULTRAFINO (0,56 µm - 0,32 µm)	FRAÇÃO_FINO (1,0 µm - 1,8 µm)	FRAÇÃO_GROSSO (3,2 µm; 5,6 µm; 10µm; 18µm)	TOTAL	Outros resultados	Partícula	Local	Referência	Metodologia	Razão
Média Cu neste trabalho (ng m^{-3})	12,04	12,16	12,25	12,27	48,72	0,22	PM0,18	Aerooporto de Montreal - Canadá	RAHIM, M.F.; PAL, D.; ARIYA, P. A., 2018.	ICP-MS	54,73
						0,16	PM0,56 e 0,32				76,00
						0,2	PM1,8 e 1,0				61,25
						0,13	PM3,2 e 18				94,38
						6,07	1,8 µm - 1,0 µm	Nova Jersey -Inverno	FEI, S.; YUAN, G., 2011	-	2,02
						5,88	1,8 µm - 1,0 µm	Nova Jersey -Verão		-	2,08
						9,31	PM0,1	Regent´s College	GIELT, K.F. et al, 2009.	ICP-MS	1,29
						53,2		Marylebone Road			0,23
						43,9		Roadside Increment			0,27
						7,24	0,1 µm	Rodoviária, Central Taipei, Taiwan (setembro a novembro)	Sanderson, et al., 2014.	-	1,66
						7,34	0,1 µm	Xujiahui, Shangai, China (Terraço em local urbano) (Dezembro à Janeiro)		-	1,64
						0,14	0,1 µm	Área urbana: Vallila Helsink - Finlândia (média		-	86,00
						0,17	0,1 µm	Área rural: Luuki Espoo - Finlândia		-	70,82
						1,62	PM1,8 e 1,0 - Fino	Lucknow, Índia	Verma, et al., 2014.	-	7,43
						3,72	PM0,56 e 0,32 - Ultrafino			-	3,72
						1,56	PM0,18, 0,10			-	7,72
Legislação para Cu (ng m^{-3})											
EPA	-										
NIOSH	**100**										

Ao comparar-se a concentração média do níquel na fração nano 4,11 ng m^{-3} com o valor obtido em Lucknow (Índia), verifica-se que o valor obtido neste trabalho foi 7,09 vezes maior, com Montreal (Canadá) foi 10,54 vezes maior e em área urbana estudada por Sanderson et.al (2014) chega a ser 17 vezes superior.

Na fração ultrafina, o valor obtido de 4,26 ng m^{-3} foi 1,73 vezes maior que o estudo de Montreal e 6,23 vezes maior que o estudo da Índia. Com relação a fração fina, o resultado do níquel (3,65 ng m^{-3}) apresentou uma variação de 1,80 a 9,86 vezes maior que os demais resultados dos estudos comparados.

A concentração média total de níquel foi de 16,24 ng m^{-3} estando ainda acima das concentrações permitidas pela EPA. Os valores podem ser observados na Tabela 20.

Tabela 20: Níquel – Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos.

	FRAÇÃO_NANO (0,18 µm, 0,10 µm)	FRAÇÃO_ULTRAFINO (0,56 µm - 0,32 µm)	FRAÇÃO_FINO (1,0 µm - 1,8 µm)	FRAÇÃO_GROSSO (3,2 µm; 5,6 µm; 10µm; 18µm)	TOTAL	Outros resultados	Partícula	Local	Referência	Metodologia	Razão
Média Ni neste trabalho (ng m^{-3})	4,11	4,26	3,65	4,21	16,24	0,39	PM0,18	Aerooporto de Montreal - Canadá	RAHIM, M.F.; PAL, D.; ARIYA, P. A., 2018.	ICP-MS	10,54
						2,46	PM0,56 e 0,32				1,73
						0,37	PM1,8 e 1,0				9,86
						0,16	PM3,2 e 18				26,31
						2,28	1,8 µm - 1,0 µm	Nova Jersey -Inverno	FEI, S.; YUAN, G., 2011	-	1,80
						1,21	1,8 µm - 1,0 µm	Nova Jersey -Verão		-	3,40
						4,57	0,1 µm	Rodoviária, Central Taipei, Taiwan (setembro a novembro)	Sanderson, et al., 2014.	-	0,90
						0,61	0,1 µm	Xujiahui, Shangai, China (Terraço em local urbano) (Dezembro à Janeiro)		-	6,74
						0,24	0,1 µm	Área urbana: Vallila Helsink - Finlândia (média		-	17,13
						0,24	0,1 µm	Área rural: Luuki Espoo - Finlândia		-	17,13
						0,87	PM1,8 e 1,0 - Fino	Lucknow, Índia	Verma, et al., 2014.	-	4,72
						0,66	PM0,56 e 0,32 - Ultrafino			-	6,23
						0,58	PM0,18, 0,10			-	7,09
Legislação para Ni (ng m^{-3})											
EPA	**0,24**										
NIOSH	-										

Comparando-se a concentração média da prata na fração nano 0,37 ng m^{-3} com o valor obtido em Montreal (Canadá), verifica-se que o valor obtido neste trabalho foi 18,50 vezes maior e com Vallila Helsink (Finlândia) foi 62,71 vezes maior. Na fração ultrafina, o valor obtido de 0,52 ng m^{-3} foi 52 vezes maior que o estudo de Montreal. Para comparação não se obteve resultados do metal prata para a fração fina.

A concentração média total de prata foi de 1,95 ng m^{-3} e não existem padrões de qualidade do ar para o parâmetro prata pela EPA e NIOSH. Os valores podem ser observados na Tabela 21.

Confrontando-se a concentração média do bismuto na fração nano 3,84 ng m^{-3} com o valor obtido em Vallila Helsink (Finlândia) tivemos um valor de mais de 2000 vezes superior. Para comparação não se obteve resultados do metal bismuto para as frações ultrafina e fina.

A concentração média total de bismuto foi de 19,23 ng m^{-3} e não existem padrões de qualidade do ar para o parâmetro bismuto pela EPA e NIOSH. Os valores podem ser observados na Tabela 22.

Tabela 21: Prata – Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos.

	FRAÇÃO_NANO (0,18 µm, 0,10 µm)	FRAÇÃO_ULTRAFINO (0,56 µm - 0,32 µm)	FRAÇÃO_FINO (1,0 µm - 1,8 µm)	FRAÇÃO_GROSSO (3,2 µm; 5,6 µm; 10µm; 18µm)	TOTAL	Outros resultados	Partícula	Local	Referência	Metodologia	Razão
Média Ag neste trabalho (ng m^{-3})	0,37	0,52	0,55	0,51	1,95	0,02	PM0,18	Aerooporto de Montreal - Canadá	RAHIM, M.F.; PAL, D.; ARYA, P. A., 2018.	ICP-MS	18,50
						0,01	PM0,56 e 0,32				52,00
						0,0059	0,1µm	Área urbana: Vallila Helsink - Finlândia (média	Sanderson, et al., 2014.	-	62,71
Legislação para Ag (ng m^{-3})											
EPA	-										
NIOSH	-										

Tabela 22: Bismuto– Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos.

	FRAÇÃO_NANO (0,18 µm, 0,10 µm)	FRAÇÃO_ULTRAFINO (0,56 µm - 0,32 µm)	FRAÇÃO_FINO (1,0 µm - 1,8 µm)	FRAÇÃO_GROSSO (3,2 µm; 5,6 µm; 10µm; 18µm)	TOTAL	Outros resultados	Partícula	Local	Referência	Metodologia	Razão
Média Bi neste trabalho (ng m^{-3})	3,84	5,91	4,48	4,99	19,23	0,0019	0,1µm	Área urbana: Vallila Helsink - Finlândia (média	nderson, et al., 20	-	2021,05
						0,0017	0,1µm	Área rural: Luuki Espoo - Finlândia			2258,82
Legislação para Bi (ng m^{-3})											
EPA	-										
NIOSH	-										

Ao comparar-se a concentração média do chumbo na fração nano 49,71 ng m^{-3} com o valor obtido em Lucknow (Índia), verifica-se que o valor obtido neste trabalho foi 3,25 vezes maior, com Montreal (Canadá) foi 1242,75 vezes maior e em área urbana estudada por Sanderson *et al.* (2014) chega a 11,24 vezes superior.

Na fração ultrafina, o valor obtido de 53,90 ng m^{-3} foi 898,33 vezes maior que o estudo de Montreal e 1,79 vezes maior que o estudo da Índia. Com relação a fração fina, o resultado do chumbo (54,87 ng m^{-3}) apresentou uma variação de 2,77 a 1829 vezes maior que os demais resultados dos estudos comparados.

A concentração média total de chumbo foi de 222,60 ng m^{-3} estando ainda acima das concentrações permitidas pela EPA. Os valores podem ser observados na Tabela 23.

Tabela 23: Chumbo– Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos.

	FRAÇÃO_NANO (0,18 µm, 0,10 µm)	FRAÇÃO_ULTRAFINO (0,56 µm - 0,32 µm)	FRAÇÃO_FINO (1,0 µm - 1,8 µm)	FRAÇÃO_GROSSO (3,2 µm; 5,6 µm; 10µm; 18µm)	TOTAL	Outros resultados	Partícula	Local	Referência	Metodologia	Razão
Média Pb neste trabalho (ng m^{-3})	49,71	53,90	54,87	64,13	222,60	0,04	PM0,18	Aerooporto de Montreal - Canadá	RAHIM, M.F.; PAL, D.; ARIYA, P. A., 2018.	ICP-MS	1242,75
						0,06	PM0,56 e 0,32				898,33
						0,03	PM1,8 e 1,0				1829,00
						2,82	1,8 µm - 1,0 µm	Nova Jersey -Inverno	FEI, S.; YUAN, G., 2011	-	19,46
						1,27	1,8 µm - 1,0 µm	Nova Jersey -Verão		-	43,20
						7,89	0,1 µm	Rodoviária, Central Taipei, Taiwan (setembro a novembro)	Sanderson, et al., 2014.	-	6,30
						4,88	0,1 µm	Xujiahui, Shangai, China (Terraço em local urbano) (Dezembro à Janeiro)		-	11,24
						19,78	PM1,8 e 1,0 - Fino	Lucknow, Índia	Verma, et al., 2014.	-	2,77
						35,9	PM0,56 e 0,32 - Ultrafino			-	1,79
						16,9	PM0,18, 0,10			-	3,25
Legislação para Pb (ng m^{-3})											
EPA	**150**										
NIOSH	-										

Comparando-se a concentração média do cromo na fração nano 4,67 ng m^{-3} com o valor obtido em Lucknow (Índia), verifica-se que o valor obtido neste trabalho foi 3,92 vezes maior, com Montreal (Canadá) foi 16,68 vezes maior e em área urbana estudada por Sanderson *et al.* (2014) chega a 8,98 vezes superior.

Na fração ultrafina, o valor obtido de 5,13 ng m^{-3} foi 2,26 vezes maior que o estudo de Montreal e quase semelhantemente 2,30 vezes maior que o estudo da Índia. Com relação a fração fina, o resultado do cromo (5,18 ng m^{-3}) apresentou uma variação de 3,41 a 22,24 vezes maior que os demais resultados dos estudos comparados.

A concentração média total de cromo foi de 19,96 ng m^{-3} estando ainda acima das concentrações permitidas pela EPA. Os valores podem ser observados na Tabela 24.

Tabela 24: Cromo– Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos.

	FRAÇÃO_NANO (0,18 µm, 0,10 µm)	FRAÇÃO_ULTRAFINO (0,56 µm - 0,32 µm)	FRAÇÃO_FINO (1,0 µm - 1,8 µm)	FRAÇÃO_GROSSO (3,2 µm; 5,6 µm; 10µm; 18µm)	TOTAL	Outros resultados	Partícula	Local	Referência	Metodologia	Razão
Média Cr neste trabalho (ng m^{-3})	4,67	5,13	5,18	4,98	19,96	0,28	PM0,18	Aerooporto de Montreal - Canadá	RAHIM, M.F.; PAL, D.; ARIYA, P. A., 2018.	ICP-MS	16,68
						2,27	PM0,56 e 0,32				2,26
						0,47	1,8 µm - 1,0 µm	Nova Jersey -Inverno	FEI, S.; YUAN, G., 2011	ICP-MS	9,94
						0,21	1,8 µm - 1,0 µm	Nova Jersey -Verão			22,24
						0,52	0,1 µm	Rodoviária, Central Taipei, Taiwan (setembro a novembro)	Sanderson, et al., 2014.	-	8,98
						0,69	0,1 µm	Xujiahui, Shangai, China (Terraço em local urbano) (Dezembro à Janeiro)		-	6,77
						1,52	PM1,8 e 1,0 - Fino	Lucknow, Índia	Verma, et al., 2014.	-	3,41
						2,23	PM0,56 e 0,32 - Ultrafino			-	2,30
						1,19	PM0,18, 0,10			-	3,92
Legislação para Cr (ng m^{-3})											
EPA	12										
NIOSH	-										

Confrontando-se a concentração média do estrôncio na fração nano 150,34 ng m^{-3} com o valor obtido por Sanderson *et al.* (2014) temos uma variação de 102,27 a 15033,65 vezes maior nas áreas urbanas. Na fração ultrafina, o valor obtido de 140,61ng m^{-3} foi 14060,96 vezes maior que o estudo de Montreal e com relação a fração fina, o resultado do estrôncio (140,50 ng m^{-3}) apresentou um valor 1170,86 vezes maior que o deste estudo.

A concentração média total de estrôncio foi de 575,85 ng m^{-3} e não existem padrões de qualidade do ar para o parâmetro estrôncio pela EPA e NIOSH. Os valores podem ser observados na Tabela 25.

Tabela 25: Estrôncio – Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos.

	FRAÇÃO_NANO (0,18 µm, 0,10 µm)	FRAÇÃO_ULTRAFINO (0,56 µm - 0,32 µm)	FRAÇÃO_FINO (1,0 µm - 1,8 µm)	FRAÇÃO_GROSSO (3,2 µm; 5,6 µm; 10µm; 18µm)	TOTAL	Outros resultados	Partícula	Local	Referência	Metodologia	Razão
Média Sr neste trabalho (ng m^{-3})	150,34	140,61	140,50	144,40	575,85	0,03	PM0,18	Aerooporto de Montreal - Canadá	RAHIM, M.F.; PAL, D.; ARIYA, P. A., 2018.	ICP-MS	5011,22
						0,010	PM0,56 e 0,32				14060,96
						0,12	PM1,8 e 1,0				1170,86
						0,17	PM3,2 e 18				849,41
						1,47	0,1µm	Rodoviária, Central Taipei, Taiwan (setembro a novembro)	Sanderson, et al., 2014.	-	102,27
						0,03	0,1µm	Xujiahui, Shangai, China (Terraço em local urbano) (Dezembro à Janeiro)		-	5011,22
						0,01	0,1µm	Área urbana: Vallila Helsink - Finlândia (média		-	15033,65
						0,009	0,1µm	Área rural: Luuki Espoo - Finlândia		-	16704,05
Legislação para Sr (ng m^{-3})											
EPA	-										

Ao comparar-se a concentração média do ferro na fração nano 279,81 ng m^{-3} com o valor obtido em Lucknow (Índia), verifica-se que o valor obtido neste trabalho foi 1,19 vezes maior, com Montreal (Canadá) foi 112,37 vezes maior. No estudo de Gielt et. al. (2009) temos uma variação de 0,29 a 118,56 vezes superior ao valor deste estudo e confrontando com Sanderson et. al. (2014), esta variação foi de 7,99 a 155,45 vezes maior nas áreas urbanas. Na fração ultrafina, o valor obtido neste estudo de 227,97 ng m^{-3} foi 35,96 vezes maior que o estudo de Montreal e 2,04 vezes maior que o estudo da Índia.

Com relação a fração fina, o resultado do ferro (243,74 ng m^{-3}) apresentou uma variação de 0,63 a 290,17 vezes maior que os demais resultados dos estudos comparados.

A concentração média total de ferro foi de 998,09 ng m^{-3} estando ainda muito acima das concentrações permitidas pela EPA. Os valores podem ser observados na Tabela 26.

Tabela 26: Ferro – Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos.

	FRAÇÃO_NANO (0,18 µm, 0,10 µm)	FRAÇÃO_ULTRAFINO (0,56 µm - 0,32 µm)	FRAÇÃO_FINO (1,0 µm - 1,8 µm)	FRAÇÃO_GROSSO (3,2 µm; 5,6 µm; 10µm; 18µm)	TOTAL	Outros resultados	Partícula	Local	Referência	Metodologia	Razão
Média Fe neste trabalho (ng m⁻³)	279,81	227,97	243,74	246,56	998,09	2,49	PM0,18	Aerooporto de Montreal - Canadá	RAHIM, M.F.; PAL, D.; ARIYA, P. A., 2018.	ICP-MS	112,37
						6,340	PM0,56 e 0,32				35,96
						0,84	PM1,8 e 1,0				290,17
						6,22	PM3,2 e 18				39,64
						2,36	PM0,1	Regent´s College	GIELT, K.F. et al, 2009.	ICP-MS	118,56
						1214		Marylebone Road			0,23
						978		Roadside Increment			0,29
						27,3	1,8 µm - 1,0 µm	Nova Jersey -Inverno	FEI, S.; YUAN, G., 2011	ICP-MS	10,25
						21,5	1,8 µm - 1,0 µm	Nova Jersey -Verão			13,01
						9,49	0,1 µm	Rodoviaria, Central Taipei, Taiwan	Sanderson, et al., 2014.	-	29,48
						14,38	0,1 µm	Xujiahui, Shangai, China (Terraço em		-	19,46
						35	0,18 µm	NR1-710, South Gate, Califórnia, EUA		-	7,99
						1,8	0,1 µm	Área urbana: Vallila Helsink - Finlândia		-	155,45
						0,73	0,1 µm	Área rural: Luuki Espoo - Finlândia		-	383,30
						444	PM1,8 e 1,0 - Fino	Lucknow, Índia	Verma, et al., 2014.		0,63
						111,48	PM0,56 e 0,32 - Ultrafino				2,04
						204,31	PM0,18, 0,10				1,19
Legislação para Fe (ng m-³)											
EPA	**10**										
NIOSH	-										

Comparando-se a concentração média do arsênio na fração nano 2,86 ng m^{-3} com o valor obtido em Montreal (Canadá) temos uma superioridade de 286 vezes. Confrontando com Sanderson et. al. (2014), esta variação foi de 1,32 a 178,75 vezes maior nas áreas urbanas. Na fração ultrafina, o valor obtido neste estudo para o arsênio de 2,55 ng m^{-3} foi 127,50 vezes maior que o estudo de Montreal. Para comparação não se obteve resultados do metal arsênio para a fração fina.

A concentração média total de arsênio foi de 9,65 ng m^{-3} e não existem padrões de qualidade do ar para o parâmetro arsênio pela EPA e NIOSH. Os valores podem ser observados na Tabela 27.

Tabela 27: Arsênio – Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos.

	FRAÇÃO_NANO (0,18 µm, 0,10 µm)	FRAÇÃO_ULTRAFINO (0,56 µm - 0,32 µm)	FRAÇÃO_FINO (1,0 µm - 1,8 µm)	FRAÇÃO_GROSSO (3,2 µm; 5,6 µm; 10µm; 18µm)	TOTAL	Outros resultados	Partícula	Local	Referência	Metodologia	Razão
Média As neste trabalho (ng m^{-3})	2,86	2,55	2,70	1,54	9,65	0,01	PM0,18	Aerooporto de Montreal - Canadá	RAHIM, M.F.; PAL, D.; ARIYA, P. A., 2018.	ICP-MS	286,00
						0,020	PM0,56 e 0,32				127,50
						0,01	PM3,2 e 18				154,00
						0,76	0,1µm	Rodoviária, Central Taipei, Taiwan (setembro a novembro)	Sanderson, et al., 2014.	-	3,76
						2,16	0,1µm	Xujiahui, Shangai, China (Terraço em local urbano) (Dezembro à Janeiro)		-	1,32
						0,016	0,1µm	Área urbana: Vallila Helsink - Finlândia (média anual)		-	178,75
						0,01	0,1µm	Área rural: Luuki Espoo - Finlândia		-	286,00
Legislação para As (ng m^{-3})											
EPA	–										
NIOSH	–										

Confrontando-se a concentração média do antimônio na fração nano 3,35 ng m^{-3} com o valor obtido em Sanderson et. al. (2014), temos um resultado 152,27 vezes maior nas áreas urbanas. Na fração ultrafina, o valor obtido neste estudo para o antimônio de 4,46 ng m^{-3} foi de uma pequena variação de 4,79 a 6,84 vezes superior nas estações inverno e verão de Nova Jersey (EUA), respectivamente, e 537 vezes maior que o estudo de Montreal.

Com relação a fração fina, o resultado do antimônio (5,37 ng m^{-3}) apresentou um valor 223 vezes maior que o estudo feito por RAHIM et.al,2018 em Montreal (Canadá).

A concentração média total de antimônio foi de 17,46 ng m^{-3} e não existem padrões de qualidade do ar para o parâmetro antimônio pela EPA e NIOSH. Os valores podem ser observados na Tabela 28.

Comparando-se o resultado obtido deste estudo referente a fração nano do metal selênio, temos que seu valor encontrado de 1,33 ng m^{-3} é maior 190 vezes que o resultado encontrado por Gielt et. al. (2009) em área urbana e 41,53 vezes maior que o valor encontrado por Sanderson et. al. (2014), também em área urbana. Para comparação não se obteve resultados do metal selênio para as frações ultrafina e fina.

A concentração média total de selênio foi de 8,04 ng m^{-3} e não existem padrões de qualidade do ar para o parâmetro selênio pela EPA e NIOSH. Os valores podem ser observados na Tabela 29.

Tabela 28: Antimônio – Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos.

	FRAÇÃO_NANO (0,18 µm, 0,10 µm)	FRAÇÃO_ULTRAFINO (0,56 µm - 0,32 µm)	FRAÇÃO_FINO (1,0 µm - 1,8 µm)	FRAÇÃO_GROSSO (3,2 µm; 5,6 µm; 10µm; 18µm)	TOTAL	Outros resultados	Partícula	Local	Referência	Metodologia	Razão
Média Sb neste trabalho (ng m^{-3})	3,35	4,46	5,37	4,28	17,46	0,020	PM0,56 e 0,32	Aerooporto de Montreal - Canadá	RAHIM, M.F.; PAL, D.; ARNYA, P. A., 2018.	ICP-MS	223,00
						0,010	PM1,8 e 1,0				537,00
						0,02	PM3,2 e 18				214,00
						0,7	1,8 µm - 1,0 µm	Nova Jersey -Inverno	FEI, S.; YUAN, G., 2011	ICP-MS	4,79
						0,49	1,8 µm - 1,0 µm	Nova Jersey -Verão			6,84
						0,022	0,1 µm	Área urbana: Vallila Helsink - Finlândia (média anual)	Sanderson, et al., 2014.	-	152,27
						0,006	0,1 µm	Área rural: Luuki Espoo - Finlândia		-	558,33
Legislação para Sb (ng m^{-3})											
EPA	-										
NIOSH	-										

Tabela 29: Selênio – Comparativo entre os valores obtidos neste estudo e outros trabalhos.

	FRAÇÃO_NANO (0,18 µm, 0,10 µm)	FRAÇÃO_ULTRAFINO (0,56 µm - 0,32 µm)	FRAÇÃO_FINO (1,0 µm - 1,8 µm)	FRAÇÃO_GROSSO (3,2 µm; 5,6 µm; 10µm; 18µm)	TOTAL	Outros resultados	Partícula	Local	Referência	Metodologia	Razão
Média Se neste trabalho (ng m^{-3})	1,33	2,98	1,93	1,80	8,04	0,620	PM0,1	Rodoviária, Central Taipei, Xujiahui, Shangai, China (Terraço em local urbano) (Dezembro à Janeiro)	GIELT, K.F. et al, 2009.	ICP-MS	2,15
						0,007					190,00
						0,032	0,1 µm	Área urbana: Vallila Helsink - Finlândia (média anual)	Sanderson, et al., 2014.	-	41,56
						0,035	0,1 µm	Área rural: Luuki Espoo - Finlândia		-	38,00
Legislação para Se (ng m^{-3})											
EPA	-										
NIOSH	-										

3.5. FATOR DE ENRIQUECIMENTO

Por apresentar menor concentração média dentre os metais que podem ser utilizados para o cálculo dos fatores do enriquecimento (FE) aplicou-se o metal ferro como referência. O ferro é tradicionalmente considerado um traçador do solo (NA, 2009).

Na Tabela 30 (e Apêndice C) são apresentados os resultados do FE para os elementos traço, bem como suas possíveis fontes, baseadas em diversos trabalhos realizados com o objetivo de determinar as possíveis fontes de metais/elementos traço oriundos das fontes antrópicas (LIN *et al.*, 2005; ALLEN *et al.*, 2001; MAIA *et al.*2014; BRANDÃO *et al.*2008; SONG *et al.*,2011; TAIWO *et al.*,2014; ROCHA,CÔRREA, 2018; ROCHA *et al.*, 2015; SANDERSON *et al.*, 2014, 2016; PAULINO *et al.*,2014; LOYOLA et al, 2012b; MELAKU *et al.*, 2008; LOYOLA *et al.*, 2009a; LOYOLA *et al.*, 2009b; TOLEDO *et al.*, 2008; QUITERIO *et al.*, 2006, 2005, 2004; HUANG *et al.*, 2005 e RANGEL e CARVALHO, 2003).

Os elementos que apresentam FE>10 são frequentemente considerados com um enriquecimento, uma possível contribuição antrópica (CHENG *et al.*, 2005).

Na Figura 21 apresenta-se visualmente o fator de enriquecimento, destaca-se Co, Cr, Ni, Sr, Li, Zr e P estão moderadamente enriquecidos (FE entre 10 e 200).

Tabela 30: Cálculo do Fator de Enriquecimento dos elementos traço analisados nas frações nano, ultrafino, fino e grosso obtidos no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ, próximo ao viaduto Engenheiro Freyssinet, usando o Fe como metal de referência.

Elementos traço	**fração nano**	**CFE**	**fração ultrafino**	**CFE**	**fração fino**	**CFE**	**fração grosso**	**CFE**	**Possíveis fontes[*1]**
Cádmio	**258,7**	E	**368,1**	E	**450,2**	E	**369,6**	E	pneus
Cobalto	**22,4**	ME	**24,9**	ME	**22,3**	ME	**20,4**	ME	pneus
Cobre	**39,9**	ME	**49,4**	ME	**46,6**	ME	**46,1**	ME	diesel, gasolina, pneus, pastilha de freios
Níquel	**10,3**	ME	**13,1**	ME	**10,5**	ME	**12,0**	ME	diesel, aditivos de combustível, catalisador para minimizar emissão de H_2S
Prata	**1033,2**	E	**1805,9**	E	**1765,5**	E	**1634,8**	E	catalisador
Tálio	**1363,6**	E	**1804,1**	E	**1901,9**	E	**2053,8**	E	catalisador
Bismuto	**34616,5**	E	**65358,2**	E	**46343,7**	E	**51022,1**	E	-
Chumbo	**1119,2**	E	**1489,7**	E	**1418,1**	E	**1638,5**	E	pneus, incineração de pneus. (Desde 1989 Pb banido da gasolina)
Cromo	7,5		10,1		9,6		9,1		gasolina, em óleo, lubrificantes e aditivos

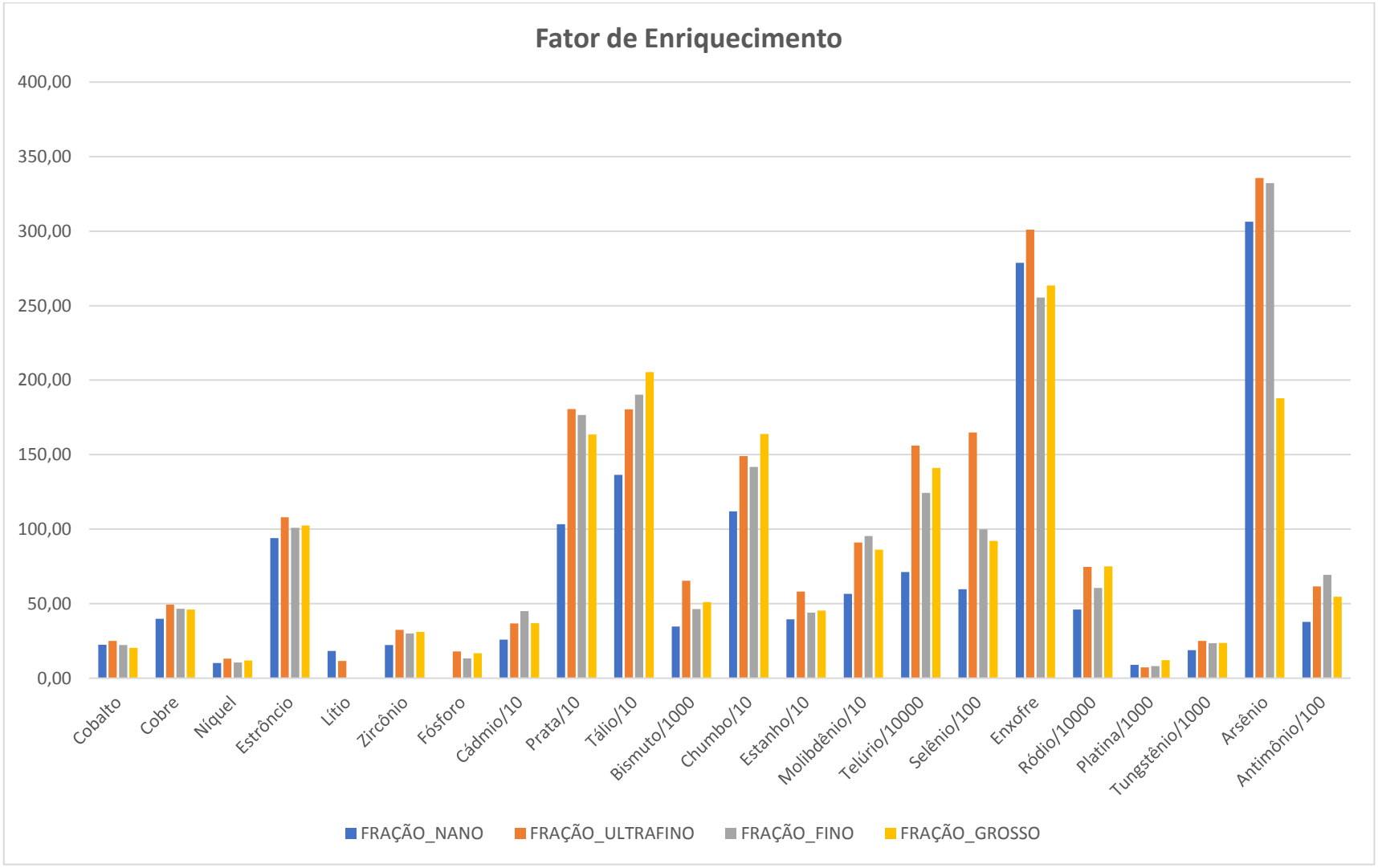
Elementos traço	fração nano	CFE	fração ultrafino	CFE	fração fino	CFE	fração grosso	CFE	Possíveis fontes[*1]
Estanho	**394,4**	E	**581,3**	E	**439,9**	E	**453,5**	E	freios
Estrôncio	**94,0**	ME	**107,9**	ME	**100,9**	ME	**102,5**	ME	gasolina
Manganês	2,5		2,4		2,2		2,2		poeira de estrada, diesel
Titânio	0,3		0,2		0,2		0,2		catalisador
Lítio	**18,3**	ME	**11,6**	ME	8,8		9,2		catalisador
Molibdênio	**566,4**	E	**911,5**	E	**953,5**	E	**863,1**	E	catalisadores (Pd/Mo para movido a etanol)
Telúrio	**711636,9**	E	**1560217,3**	E	**1243328,1**	E	**1411118,6**	E	-
Vanádio	1,5		2,5		2,9		3,3		catalisador
Ferro	1,0	**referência**	1,0	**referência**	1,0	**referência**	1,0	**referência**	diesel, óleo lubrificante, catalisadores, freios, pneus, poeira de estrada
Magnésio	6,1		6,1		5,7		5,5		-
Zircônio	**22,3**	ME	**32,5**	ME	**30,0**	ME	**31,0**	ME	catalisador
Selênio	**5973,25**	E	**16497,5**	E	**9981,4**	E	**9208,0**	E	-
Fósforo	9,43		**17,9**	ME	**13,3**	ME	**16,7**	ME	óleo lubrificante
Enxofre	**278,69**	E	**301,0**	E	**255,4**	E	**263,5**	E	diesel

Elementos traço	fração nano	CFE	fração ultrafino	CFE	fração fino	CFE	fração grosso	CFE	Possíveis fontes[*1]
Ródio	**460636,51**	E	**747173,0**	E	**605758,8**	E	**750927,6**	E	catalisadores (Pd/Rh para movido a gasolina)
Platina	**9011,05**	E	**7289,4**	E	**8117,4**	E	**12037,7**	E	catalisadores
Tungstênio	**18762,23**	E	**24963,0**	E	**23468,3**	E	**23656,8**	E	-
Arsênio	**306,36**	E	**335,6**	E	**332,1**	E	**187,8**	ME	pneus
Antimônio	**3775,33**	E	**6156,3**	E	**6934,5**	E	**5470,9**	E	pastilha de freios

Nota: CFE - Categorias do fator de enriquecimento

[*1]Referências: LIN *et al.*, 2005; ALLEN *et al.*, 2001; MAIA *et al.*2014; BRANDÃO *et al.*2008; SONG *et al.*,2011; TAIWO *et al.*,2014; ROCHA,CÔRREA, 2018; ROCHA *et al.*, 2015; SANDERSON *et al.*, 2014, 2016; PAULINO *et al.*,2014; LOYOLA et al, 2012b; MELAKU *et al.*, 2008; LOYOLA *et al.*, 2009a; LOYOLA *et al.*, 2009b; TOLEDO *et al.*, 2008; QUITERIO *et al.*, 2006, 2005, 2004; HUANG *et al.*, 2005 e RANGEL e CARVALHO, 2003.

Figura 21 - Fator de Enriquecimento dos elementos traço analisados nas frações nano, ultrafino, fino e grosso obtidos no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ, próximo ao viaduto Engenheiro Freyssinet, usando o Fe como metal de referência.



Verificou-se que utilizando-se o ferro como elemento de referência, os elementos Cr, Mn, Ti, V e W, apresentaram o fator de enriquecimento < 10 em todas as frações de MP, desta forma, não foram enriquecidos por outras fontes, podendo-se atribuir que são possivelmente de origem natural. Destaca-se que P não está enriquecido na fração nano e Li também nas frações fino e grosso. Ao se calcular os fatores de enriquecimento a partir das concentrações médias obtidas de Cd, Ag, Tl, Bi, Pb, Sn, Mo, Te, Se, S, Rh, Pt, W, As e Sb obteve-se que estes encontram-se na faixa de 258,7 – 7,1 x 10^5, para a fração nano, 301,0 – 1,5 x 10^6 fração ultrafina, 255,4 – 1,2 x 10^6, fração fina e 263,5 – 1,4 x 10^6, fração grossa, confirmando que, provavelmente estes elementos estão enriquecidos por fontes de origem antrópica nas respectivas frações e que prevalecem as fontes antrópicas em relação às fontes naturais. Os valores de Co, Cu, Ni, Sr, Li, Zr e P, apresentam valores na faixa de 10,3 – 94,0 na fração nano; 11,6 – 107,9 na ultrafina, 10,5 – 100,9 na fração fina e de 12 – 187,7 na fração grossa, podendo-se sugerir que a fonte de origem natural está moderadamente enriquecida de outra fonte, de origem provavelmente veicular. Destaca-se que o As está moderadamente enriquecido apenas na fração grossa (HUANG *et al.*, 2007).

3.6. ESTATÍSTICA DESCRITIVA

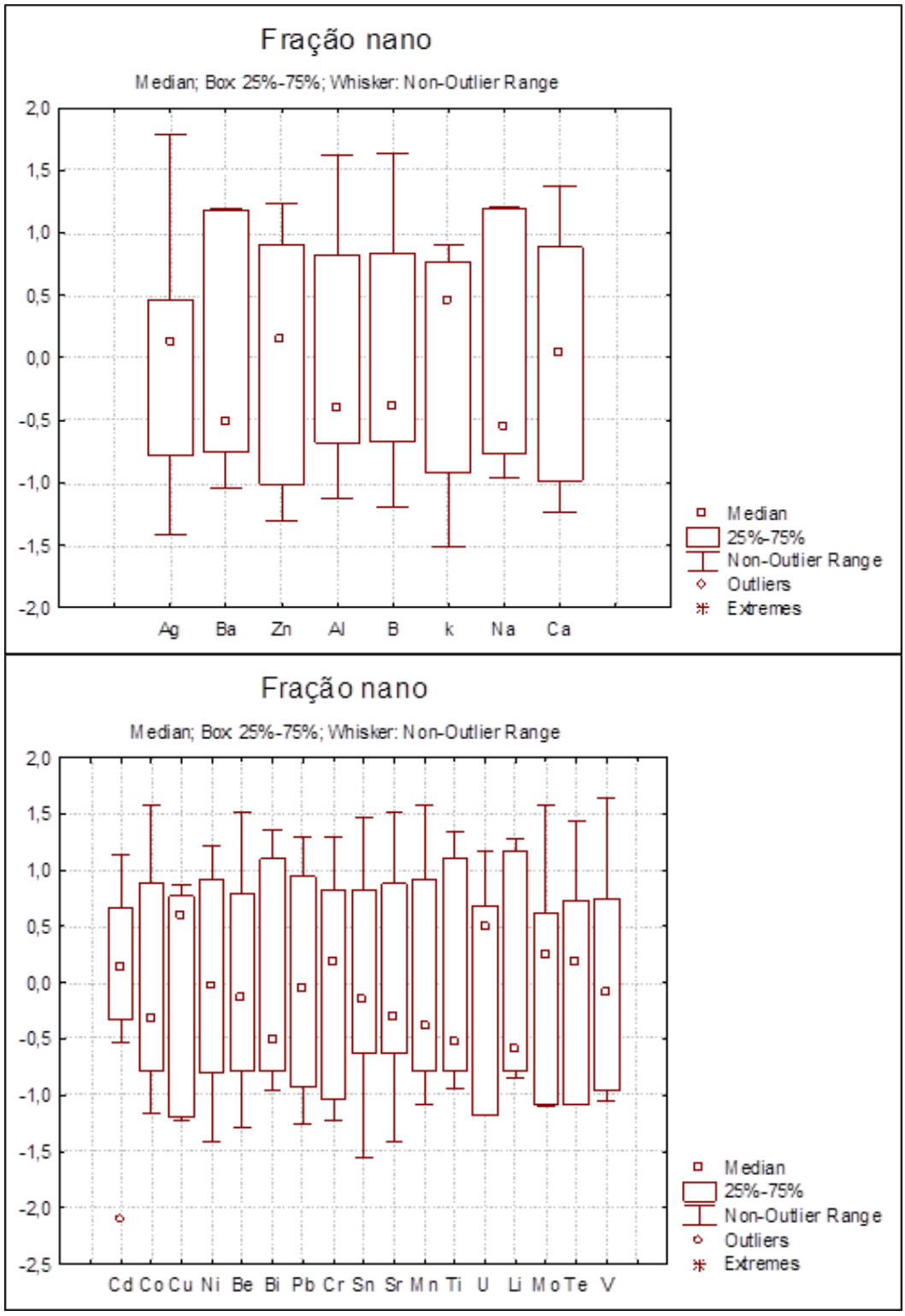
Com o objetivo de indicar as características básicas das concentrações de elementos traço obtidas proveniente de emissão veiculares no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ, realizou-se a análise estatística descritiva dos dados. Na Tabela 31 apresentam-se médias, medianas, amplitudes e desvio padrão dos elementos traço (ng m^{-3}).

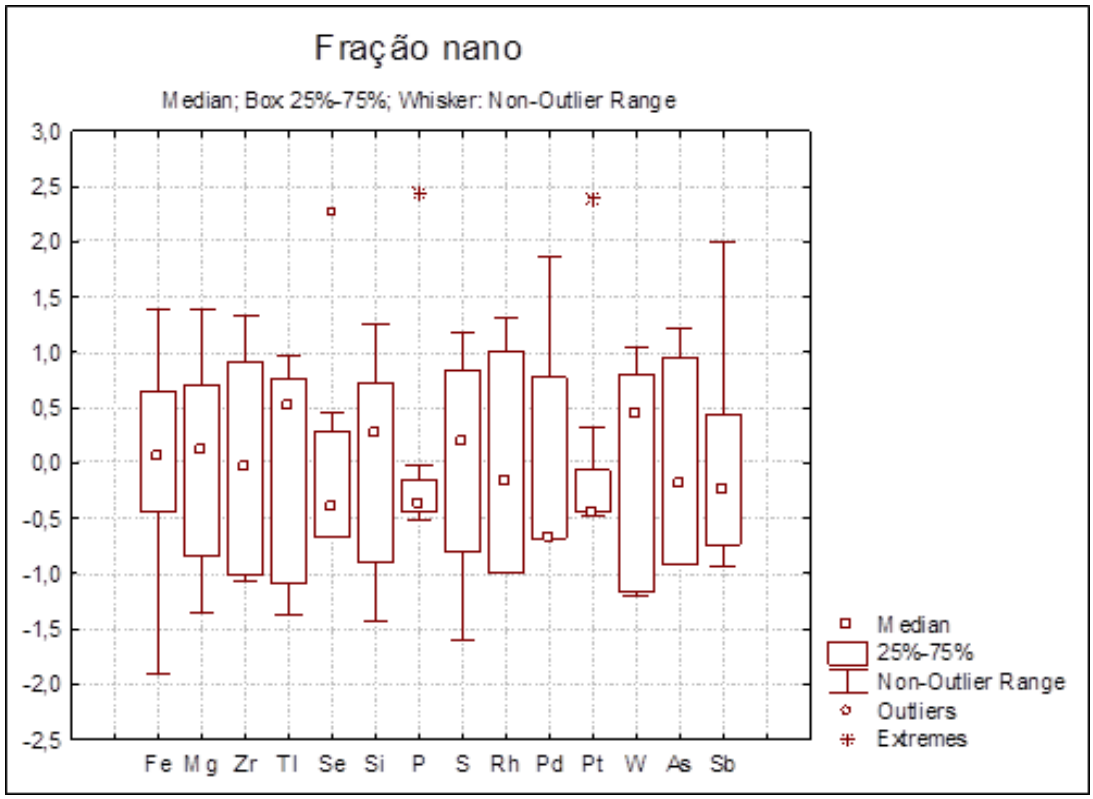
Na Figura 22 , são apresentados os resultados obtidos na determinação das concentrações dos elementos traço, nas frações nano, ultrafina, fina e grossa, representados na forma de *Box-plot.* Nestes é possível verificar as médias e desvios padrões, assim como os intervalos de confiança, *outliers* e extremos.

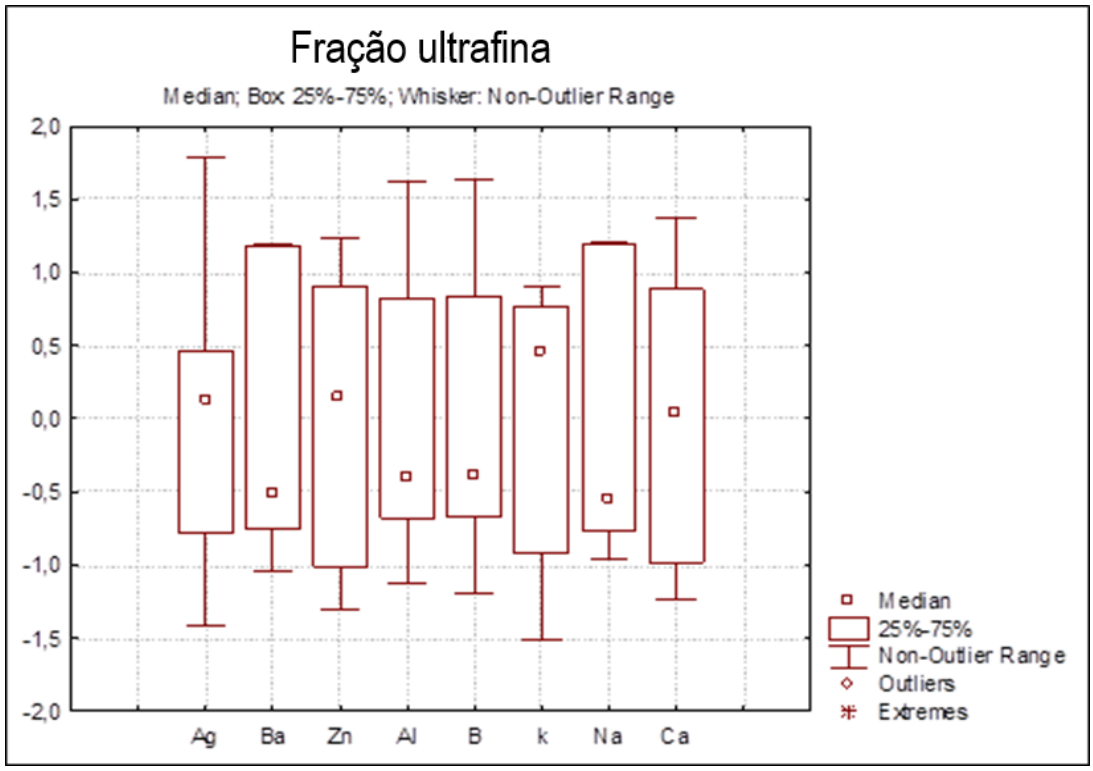
Tabela 31 - Médias, medianas, amplitudes e desvio padrão dos elementos traço (ng m^{-3}) obtidos no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ.

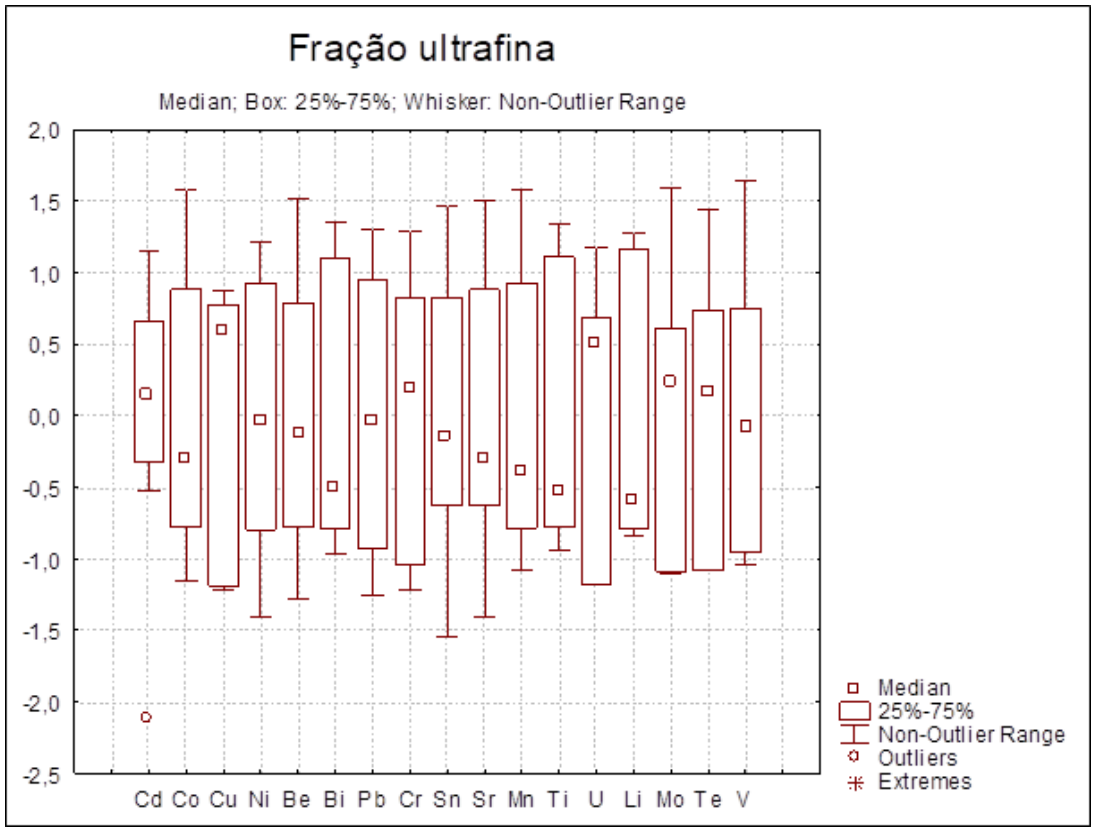
	FRAÇÃO_NANO					FRAÇÃO_ULTRAFINO					FRAÇÃO_FINO					FRAÇÃO_GROSSO				
			Amplitude					Amplitude					Amplitude					Amplitude		
ngm-3	Médias	Medianas	Máximo	Mínimo	DP	Médias	Medianas	Máximo	Mínimo	DP	Médias	Medianas	Máximo	Mínimo	DP	Médias	Medianas	Máximo	Mínimo	DP
Cd	0,2	0,2	0,2	0,1	0,0	0,2	0,2	0,3	0,1	0,0	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,4	0,1	0,1
Co	3,0	2,8	4,0	2,2	0,6	2,7	3,5	3,9	0,3	1,4	2,6	3,4	3,8	0,3	1,5	2,4	3,2	3,7	0,2	1,4
Cu	12,0	15,4	17,0	5,0	5,4	12,2	17,1	19,2	2,1	7,7	12,2	16,8	18,8	3,0	7,0	12,3	16,9	19,7	2,4	7,5
Ni	4,1	4,0	6,8	1,0	2,1	4,3	4,8	8,2	0,1	2,9	3,7	4,3	8,2	0,1	3,1	4,2	5,4	6,9	0,0	2,7
Ag	0,4	0,4	0,8	0,0	0,2	0,5	0,6	0,6	0,4	0,1	0,5	0,6	0,7	0,4	0,1	0,5	0,5	0,6	0,5	0,1
Bi	3,8	1,6	8,1	0,2	3,2	5,9	2,1	18,3	0,4	7,5	4,5	0,7	13,2	0,1	5,7	5,0	2,9	14,0	0,1	5,6
Pb	49,7	49,0	70,3	29,8	14,8	53,9	53,8	64,7	39,3	8,6	54,9	57,3	78,1	31,7	15,6	64,1	57,5	82,2	46,4	13,5
Cr	4,7	5,0	7,2	2,2	1,9	5,1	6,1	7,2	2,2	2,0	5,2	5,6	7,7	2,4	2,0	5,0	5,8	7,1	2,4	1,8
Sn	3,9	3,7	5,7	1,9	1,2	4,6	3,9	8,4	3,0	1,7	3,7	3,6	5,5	2,5	0,9	3,9	4,6	5,2	2,1	1,3
Sr	150,3	142,4	190,1	113,2	24,7	140,6	181,7	194,8	55,8	61,0	140,5	178,9	193,0	56,6	60,3	144,4	180,5	194,1	67,0	54,3
Mn	12,1	10,8	17,3	8,6	3,0	9,6	10,5	11,9	6,1	2,2	9,5	10,6	11,3	6,8	1,7	9,3	10,4	12,1	5,4	2,6
Ti	9,9	6,7	17,8	4,3	5,5	5,4	6,1	7,4	2,2	1,9	5,8	6,0	7,0	4,7	0,7	5,8	6,1	7,4	4,0	1,2
Li	1,4	0,7	2,7	0,5	1,0	0,7	0,7	0,8	0,6	0,1	0,6	0,5	0,8	0,4	0,1	0,6	0,6	0,9	0,4	0,2
Mo	2,8	3,0	5,1	0,0	1,5	3,6	3,4	6,0	1,2	1,6	4,1	4,0	6,8	2,3	1,5	3,7	3,5	5,1	1,6	1,3
Te	3,2	2,7	4,6	2,1	0,9	5,6	5,1	8,5	2,8	2,1	4,8	4,1	8,6	3,0	2,1	5,5	5,2	8,6	3,2	1,8
V	1,3	1,2	3,1	0,2	1,0	1,7	2,3	2,9	0,2	1,1	2,1	2,2	2,4	1,8	0,2	2,4	2,4	2,9	2,1	0,3
Fe	279,8	281,2	318,1	226,8	25,9	228,0	288,0	334,5	71,1	108,0	243,7	285,5	323,5	137,4	72,9	246,6	286,2	344,4	127,2	84,9
Mg	791,1	800,9	922,3	663,9	88,4	638,1	828,8	885,7	246,6	283,1	641,0	820,8	872,7	263,5	272,4	628,1	822,2	889,1	236,5	285,8
Zr	12,9	12,5	23,5	4,5	7,4	15,3	18,8	25,3	3,5	9,4	15,1	19,9	24,0	4,1	8,4	15,8	20,9	24,3	3,6	9,4
Tl	3,2	2,3	6,0	0,3	2,1	3,5	4,2	4,8	0,7	1,5	3,9	4,1	5,6	2,1	1,1	4,3	3,3	6,6	2,5	1,6
Se	1,3	1,0	3,6	0,3	1,2	3,0	3,0	6,2	0,2	2,4	1,9	1,3	6,8	0,0	2,1	1,8	1,6	3,1	1,0	0,9
P	41,9	28,1	134,2	22,4	35,3	64,7	41,2	241,9	5,6	75,3	51,4	23,0	276,3	5,6	85,6	65,4	22,8	279,4	4,2	88,0
S	519,9	540,0	655,8	336,2	107,0	457,5	603,0	698,0	126,5	245,9	415,0	577,7	660,7	66,3	268,6	433,2	603,1	726,7	48,5	291,9
Rh	1,4	1,6	2,1	0,5	0,6	1,9	1,9	2,4	1,4	0,4	1,6	1,6	2,2	1,0	0,4	2,1	2,1	2,1	1,9	0,1
Pt	1,5	1,5	2,3	0,6	0,9	1,0	0,6	2,6	0,2	0,9	1,2	1,4	1,7	0,4	0,5	1,7	1,8	2,7	0,6	0,8
W	91,7	120,7	159,0	14,1	60,5	99,4	148,4	163,7	4,6	73,2	99,9	148,1	164,5	4,9	73,4	101,8	153,3	169,3	4,4	75,3
As	2,9	3,4	4,1	0,0	1,5	2,6	2,3	4,2	1,1	1,3	2,7	2,7	3,9	1,4	0,9	1,5	1,8	2,5	0,1	0,9
Sb	3,4	2,4	7,9	1,1	2,3	4,5	4,7	7,1	2,3	1,6	5,4	6,0	7,2	1,8	2,0	4,3	4,8	6,1	0,1	2,2

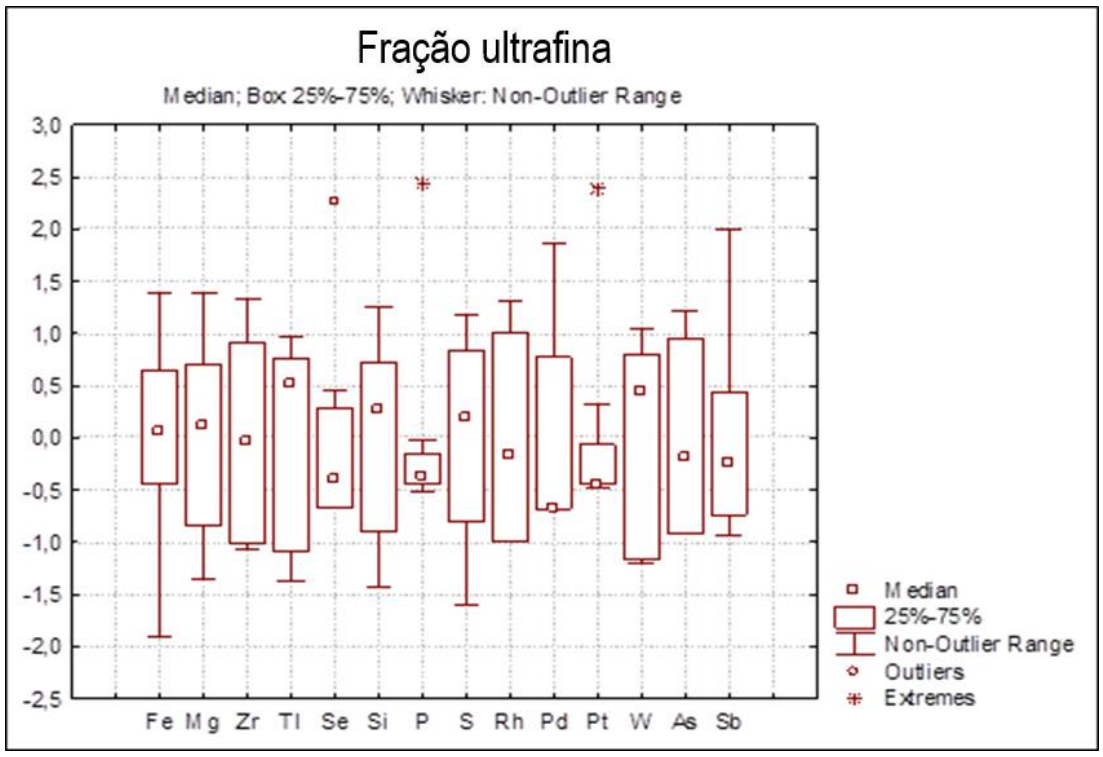
Figura 22 - Gráficos de *Box – Plot* dos elementos traço associados as frações nano, ultrafina, fina e grossa no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ.

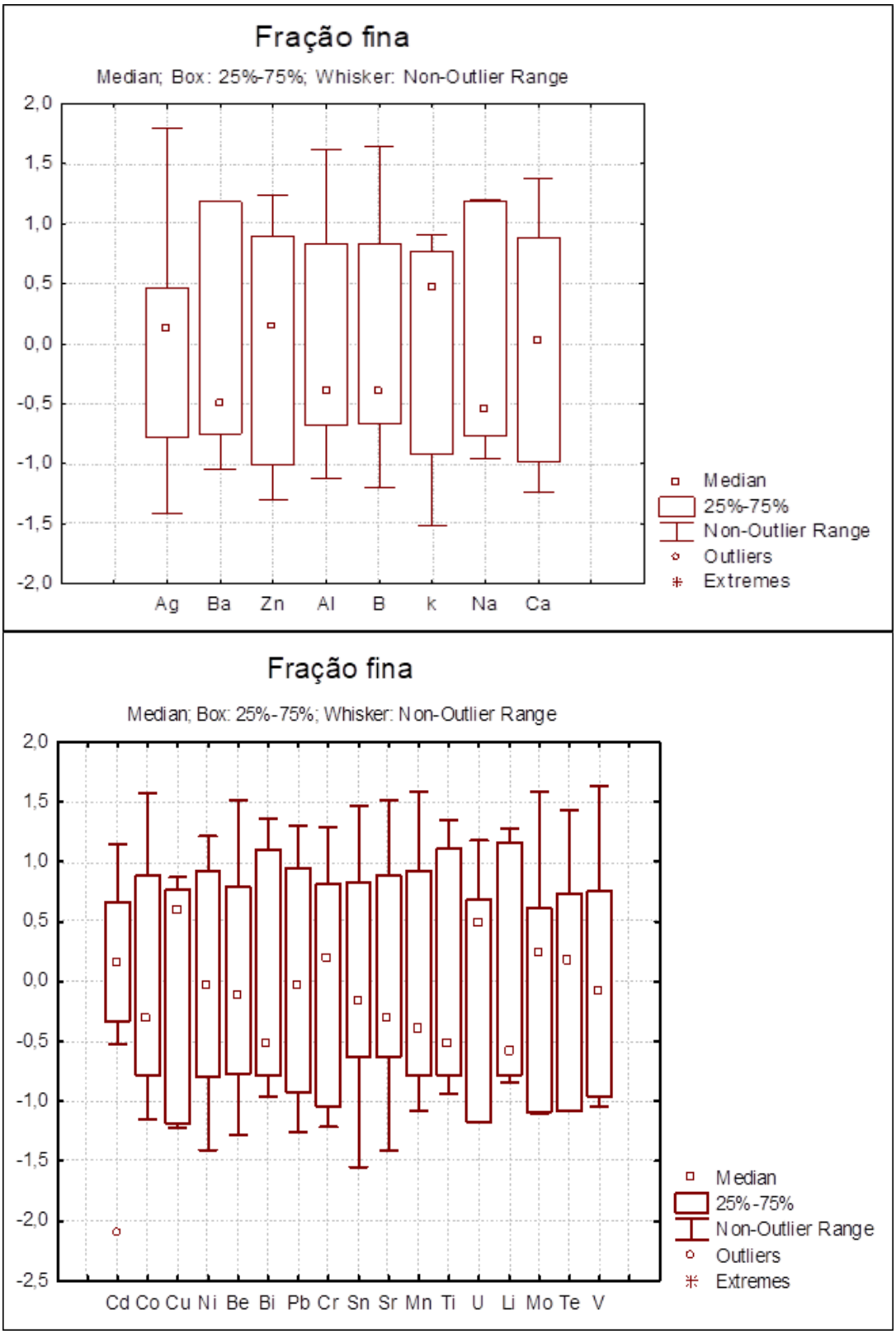


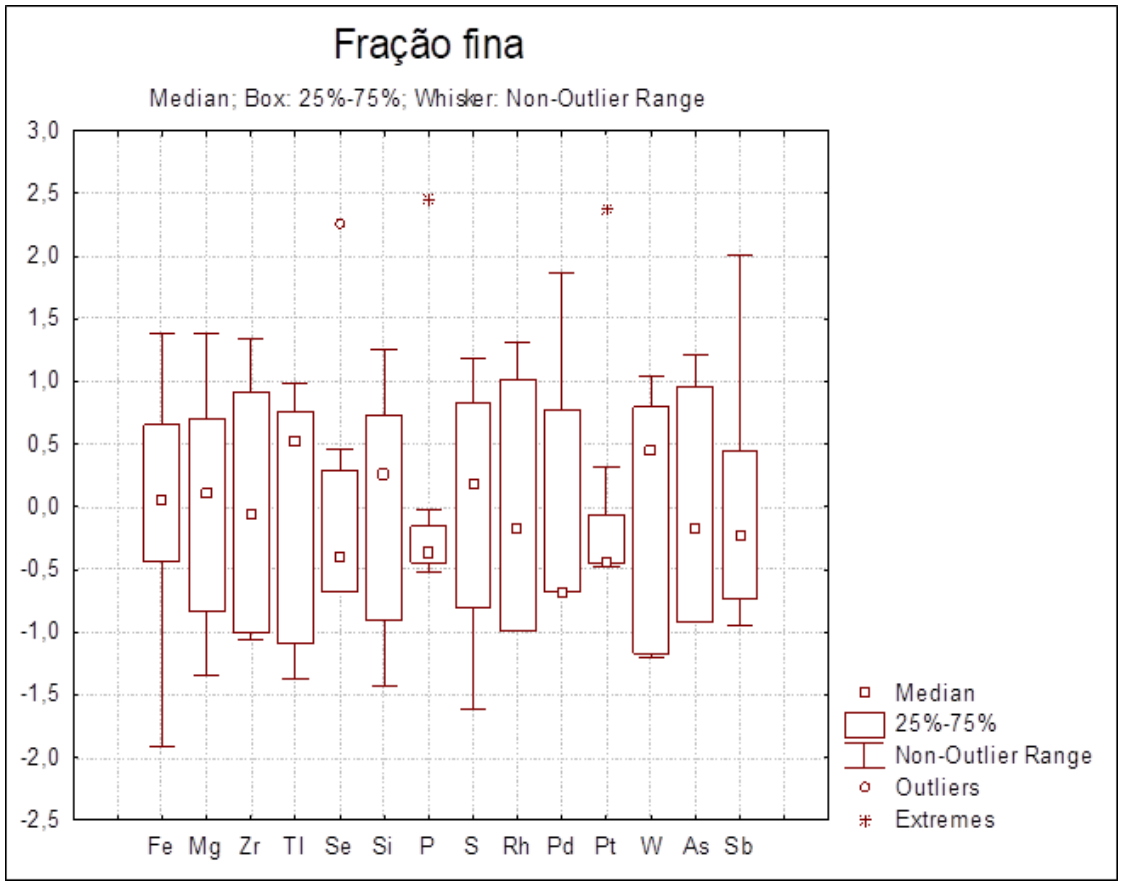

Fração nano
Median; Box 25%-75%; Whisker: Non-Outlier Range
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
-0,5
-1,0
-1,5
-2,0
-2,5
Fe Mg Zr Tl Se Si P S Rh Pd Pt W As Sb
Median
25%-75%
Non-Outlier Range
Outliers
Extremes

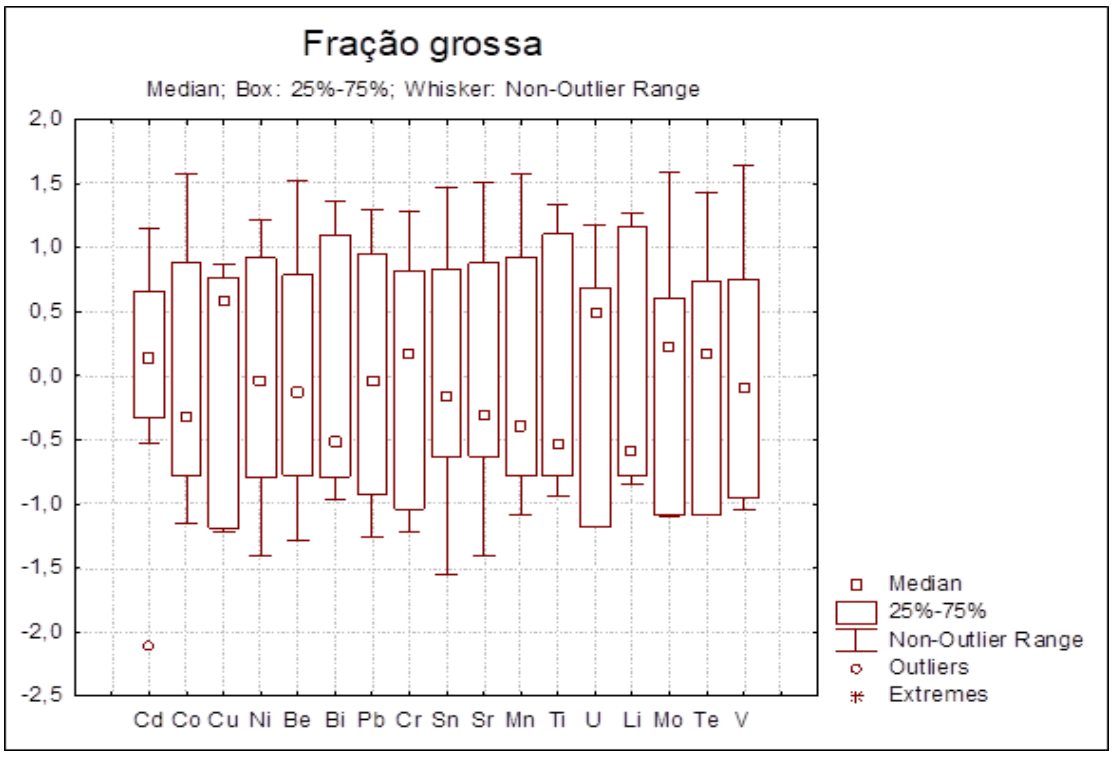

Fração ultrafina
Median; Box 25%-75%; Whisker: Non-Outlier Range
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
-0,5
-1,0
-1,5
-2,0
Ag Ba Zn Al B k Na Ca
Median
25%-75%
Non-Outlier Range
Outliers
Extremes

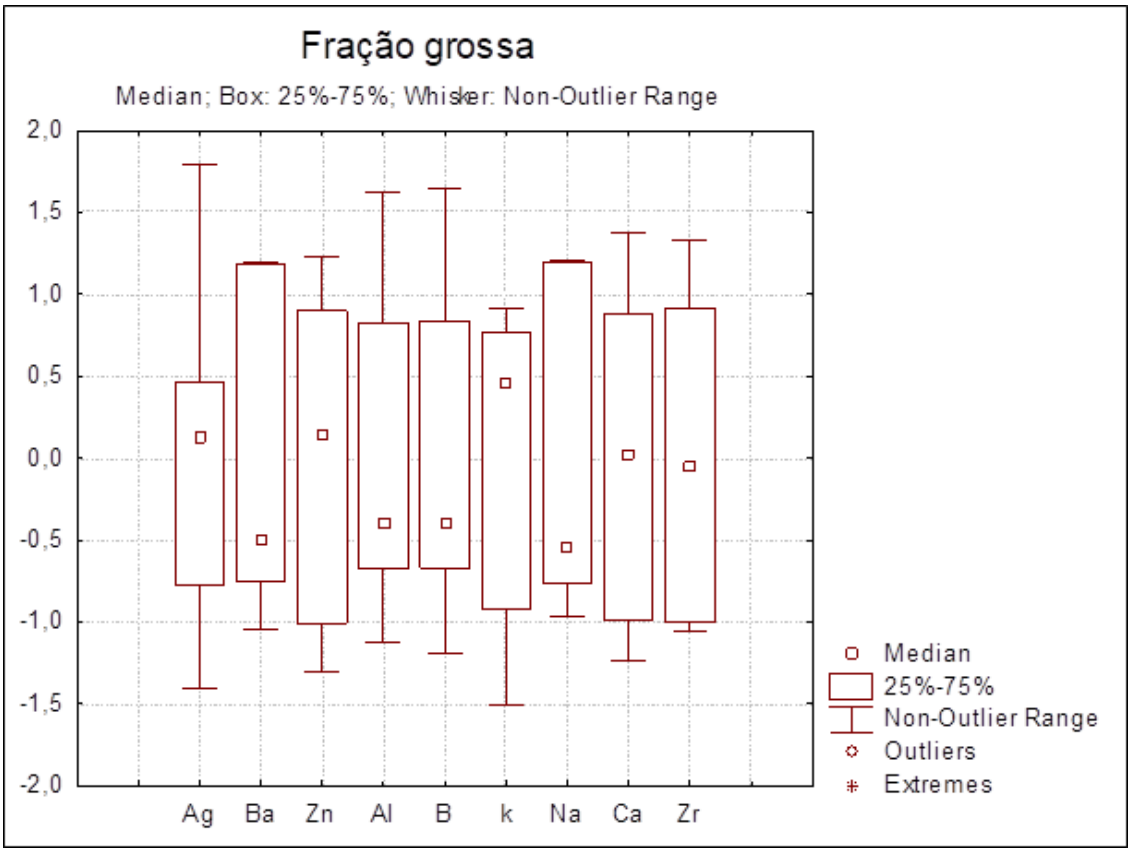

Fração ultrafina
Median; Box: 25%-75%; Whisker: Non-Outlier Range
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
-0,5
-1,0
-1,5
-2,0
-2,5
Cd Co Cu Ni Be Bi Pb Cr Sn Sr Mn Ti U Li Mo Te V
Median
25%-75%
Non-Outlier Range
Outliers
Extremes

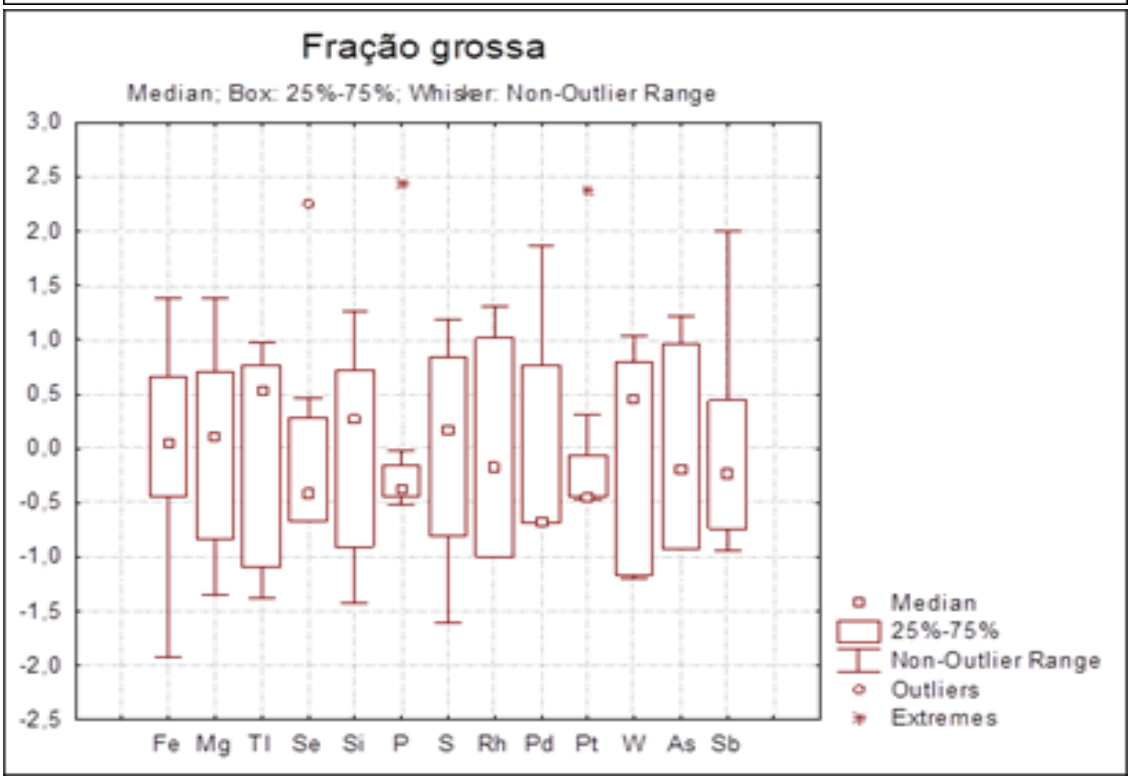

Fração ultrafina
Median; Box: 25%-75%; Whisker: Non-Outlier Range
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
-0,5
-1,0
-1,5
-2,0
-2,5
Fe Mg Zr Tl Se Si P S Rh Pd Pt W As Sb
Median
25%-75%
Non-Outlier Range
Outliers
Extremes


Fração fina
Median; Box: 25%-75%; Whisker: Non-Outlier Range
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
-0,5
-1,0
-1,5
-2,0
Ag Ba Zn Al B k Na Ca
Median
25%-75%
Non-Outlier Range
Outliers
Extremes
Fração fina
Median; Box: 25%-75%; Whisker: Non-Outlier Range
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
-0,5
-1,0
-1,5
-2,0
-2,5
Cd Co Cu Ni Be Bi Pb Cr Sn Sr Mn Ti U Li Mo Te V
Median
25%-75%
Non-Outlier Range
Outliers
Extremes


Fração fina
Median; Box: 25%-75%; Whisker: Non-Outlier Range
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
-0,5
-1,0
-1,5
-2,0
-2,5
Fe Mg Zr Tl Se Si P S Rh Pd Pt W As Sb
Median
25%-75%
Non-Outlier Range
Outliers
Extremes


Fração grossa
Median; Box: 25%-75%; Whisker: Non-Outlier Range
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
-0,5
-1,0
-1,5
-2,0
-2,5
Cd Co Cu Ni Be Bi Pb Cr Sn Sr Mn Ti U Li Mo Te V
Median
25%-75%
Non-Outlier Range
Outliers
Extremes


Fração grossa
Median; Box: 25%-75%; Whisker: Non-Outlier Range
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
-0,5
-1,0
-1,5
-2,0
Ag
Ba
Zn
Al
B
k
Na
Ca
Zr
Median
25%-75%
Non-Outlier Range
Outliers
Extremes


Fração grossa
Median; Box: 25%-75%; Whisker: Non-Outlier Range
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
-0,5
-1,0
-1,5
-2,0
-2,5
Fe
Mg
Tl
Se
Si
P
S
Rh
Pd
Pt
W
As
Sb
Median
25%-75%
Non-Outlier Range
Outliers
Extremes

3.7. ESTATÍSTICA MULTIVARIADA

Foram calculados os coeficientes de correlação com o intuito de obter um conhecimento inicial sobre as principais correlações entre os elementos traço nas respectivas frações de MP, como mostram as Tabelas 32,33,34 e 35.

Observa-se na matriz correlação que de forma geral, existe uma alta correlação ($r \geq 0,7$) entre os elementos traço. Tal fato indica que provavelmente possuem uma mesma fonte, o que era esperado, visto que a maior fonte de emissão no local estudado é a veicular.

Tabela 32: Matriz correlação entre as concentrações de elementos traço encontrados na fração nano coletado no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ.

	Cd	Co	Cu	Ni	Ag	Be	Bi	Pb	Cr	Sn	Sr	Mn	Ti	Li	Mo	Te	V	Fe	Mg	Zr	Tl	Se	P	S	Rh	Pd	Pt	W	As	Sb
Cd	1,00																													
Co	-0,05	1,00																												
Cu	-0,48	0,21	1,00																											
Ni	-0,63	0,37	0,82	1,00																										
Ag	-0,31	0,49	0,83	0,86	1,00																									
Be	0,40	0,63	-0,17	0,08	0,28	1,00																								
Bi	0,34	0,04	0,53	0,10	0,44	0,17	1,00																							
Pb	-0,28	0,50	0,43	0,68	0,59	0,60	0,21	1,00																						
Cr	-0,26	0,28	0,94	0,76	0,83	0,10	0,69	0,58	1,00																					
Sn	-0,13	-0,35	0,73	0,51	0,50	-0,36	0,49	0,06	0,71	1,00																				
Sr	-0,46	0,61	0,78	0,88	0,86	0,38	0,35	0,86	0,83	0,30	1,00																			
Mn	0,44	0,13	-0,92	-0,71	-0,69	0,41	-0,45	-0,16	-0,81	-0,91	-0,52	1,00																		
Ti	0,42	-0,06	-0,96	-0,81	-0,79	0,27	-0,45	-0,34	-0,88	-0,85	-0,67	0,96	1,00																	
Li	0,47	-0,22	-1,00	-0,84	-0,85	0,14	-0,51	-0,45	-0,94	-0,75	-0,79	0,92	0,97	1,00																
Mo	-0,35	0,10	0,92	0,56	0,62	-0,35	0,64	0,22	0,85	0,67	0,58	-0,84	-0,88	-0,90	1,00															
Te	-0,71	0,35	0,92	0,93	0,83	-0,03	0,27	0,63	0,84	0,50	0,90	-0,77	-0,84	-0,91	0,75	1,00														
V	-0,75	0,44	0,85	0,83	0,76	-0,07	0,23	0,58	0,74	0,30	0,86	-0,64	-0,73	-0,83	0,74	0,96	1,00													
Fe	0,09	0,65	-0,31	-0,24	-0,13	0,57	-0,02	0,32	-0,19	-0,81	0,17	0,65	0,53	0,34	-0,25	-0,12	0,08	1,00												
Mg	0,13	0,64	-0,40	-0,04	-0,05	0,82	-0,24	0,55	-0,23	-0,75	0,24	0,70	0,53	0,39	-0,52	-0,12	-0,05	0,82	1,00											
Zr	-0,57	0,42	0,90	0,78	0,81	0,05	0,50	0,63	0,87	0,39	0,90	-0,68	-0,76	-0,88	0,82	0,94	0,96	0,10	-0,06	1,00										
Tl	-0,55	0,15	0,96	0,85	0,77	-0,31	0,32	0,34	0,84	0,76	0,70	-0,93	-0,98	-0,97	0,86	0,88	0,80	-0,46	-0,48	0,79	1,00									
Se	-0,04	0,17	0,08	0,23	0,47	0,55	0,23	0,44	0,15	-0,12	0,36	0,02	0,02	-0,06	-0,12	0,21	0,22	0,23	0,36	0,29	-0,08	1,00								
P	-0,16	0,51	0,38	0,46	0,73	0,58	0,38	0,57	0,45	-0,04	0,66	-0,17	-0,23	-0,37	0,20	0,50	0,54	0,35	0,37	0,61	0,21	0,89	1,00							
S	-0,58	0,23	0,91	0,80	0,75	-0,20	0,38	0,52	0,80	0,51	0,78	-0,76	-0,86	-0,89	0,87	0,89	0,90	-0,16	-0,25	0,90	0,89	0,11	0,38	1,00						
Rh	0,00	0,16	0,85	0,58	0,80	0,12	0,84	0,39	0,93	0,75	0,66	-0,79	-0,81	-0,85	0,79	0,66	0,55	-0,28	-0,34	0,73	0,72	0,26	0,49	0,66	1,00					
Pd	-0,57	0,10	0,59	0,41	0,16	-0,39	0,17	0,34	0,52	0,28	0,47	-0,45	-0,51	-0,57	0,69	0,61	0,66	0,05	-0,18	0,63	0,59	-0,45	-0,17	0,66	0,26	1,00				
Pt	-0,77	0,24	0,39	0,54	0,14	-0,16	-0,26	0,53	0,32	0,02	0,54	-0,22	-0,31	-0,39	0,31	0,62	0,64	0,17	0,17	0,52	0,43	-0,26	-0,06	0,49	-0,03	0,83	1,00			
W	-0,57	0,28	0,99	0,88	0,87	-0,10	0,45	0,53	0,93	0,65	0,85	-0,87	-0,93	-0,98	0,87	0,97	0,91	-0,24	-0,29	0,93	0,94	0,16	0,46	0,91	0,80	0,59	0,46	1,00		
As	-0,34	-0,20	0,70	0,46	0,31	-0,67	0,20	-0,12	0,55	0,79	0,21	-0,82	-0,81	-0,71	0,76	0,50	0,41	-0,68	-0,77	0,38	0,82	-0,57	-0,36	0,60	0,47	0,60	0,30	0,62	1,00	
Sb	-0,33	0,27	0,67	0,74	0,90	0,25	0,32	0,42	0,65	0,47	0,68	-0,63	-0,63	-0,68	0,40	0,70	0,61	-0,23	-0,11	0,64	0,60	0,66	0,79	0,52	0,69	-0,11	-0,03	0,71	0,14	1,00

Legenda: Valores de correlação com r >0,95 em verde; ≥ 0,70 em rosa e na faixa de 0,50 a 0,69 em laranja.

Tabela 33: Matriz correlação entre as concentrações de elementos traço encontrados na fração ultrafina coletado no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ.

	Cd	Co	Cu	Ni	Ag	Be	Bi	Pb	Cr	Sn	Sr	Mn	Ti	Li	Mo	Te	V	Fe	Mg	Zr	Tl	Se	P	S	Rh	Pd	Pt	W	As	Sb
Cd	1,00																													
Co	0,94	1,00																												
Cu	0,95	0,99	1,00																											
Ni	0,86	0,93	0,90	1,00																										
Ag	0,85	0,94	0,93	0,98	1,00																									
Be	0,93	0,99	0,99	0,93	0,94	1,00																								
Bi	0,54	0,48	0,52	0,22	0,20	0,52	1,00																							
Pb	0,93	0,96	0,97	0,95	0,97	0,96	0,33	1,00																						
Cr	0,91	0,97	0,99	0,84	0,88	0,97	0,59	0,93	1,00																					
Sn	0,45	0,48	0,57	0,31	0,45	0,50	0,33	0,55	0,62	1,00																				
Sr	0,94	1,00	0,99	0,93	0,95	0,99	0,47	0,97	0,98	0,51	1,00																			
Mn	0,95	0,98	0,97	0,89	0,92	0,96	0,43	0,96	0,96	0,56	0,98	1,00																		
Ti	0,80	0,79	0,80	0,76	0,78	0,76	0,26	0,82	0,77	0,53	0,80	0,84	1,00																	
Li	0,96	0,99	0,99	0,89	0,92	0,97	0,52	0,95	0,98	0,50	0,99	0,97	0,80	1,00																
Mo	0,71	0,77	0,81	0,84	0,83	0,84	0,31	0,86	0,75	0,55	0,79	0,76	0,62	0,72	1,00															
Te	0,82	0,84	0,88	0,61	0,66	0,85	0,83	0,74	0,93	0,61	0,84	0,81	0,61	0,87	0,59	1,00														
V	0,94	0,93	0,92	0,93	0,93	0,90	0,24	0,96	0,86	0,40	0,94	0,95	0,85	0,94	0,69	0,66	1,00													
Fe	0,96	0,98	0,99	0,90	0,93	0,98	0,48	0,97	0,97	0,58	0,99	0,98	0,86	0,99	0,78	0,85	0,94	1,00												
Mg	0,94	1,00	0,99	0,93	0,95	0,99	0,47	0,97	0,98	0,51	1,00	0,98	0,81	0,99	0,79	0,84	0,94	0,99	1,00											
Zr	0,95	0,95	0,95	0,94	0,95	0,94	0,30	0,99	0,90	0,49	0,96	0,97	0,84	0,95	0,77	0,72	0,99	0,97	0,96	1,00										
Tl	0,80	0,80	0,79	0,73	0,65	0,84	0,77	0,69	0,78	0,16	0,79	0,71	0,52	0,79	0,66	0,80	0,64	0,76	0,79	0,67	1,00									
Se	0,59	0,54	0,62	0,25	0,33	0,56	0,76	0,50	0,69	0,81	0,55	0,60	0,40	0,59	0,42	0,83	0,39	0,60	0,55	0,47	0,46	1,00								
P	0,44	0,57	0,62	0,62	0,74	0,58	-0,16	0,71	0,59	0,74	0,61	0,62	0,57	0,54	0,70	0,35	0,60	0,62	0,61	0,66	0,08	0,33	1,00							
S	0,97	0,99	1,00	0,92	0,94	0,99	0,48	0,98	0,97	0,54	0,99	0,98	0,82	0,99	0,80	0,84	0,95	1,00	1,00	0,98	0,78	0,59	0,61	1,00						
Rh	0,97	0,96	0,96	0,82	0,83	0,94	0,64	0,89	0,96	0,45	0,95	0,94	0,77	0,98	0,63	0,91	0,89	0,96	0,95	0,90	0,84	0,63	0,40	0,96	1,00					
Pd	0,41	0,62	0,66	0,65	0,75	0,65	0,04	0,70	0,66	0,69	0,64	0,59	0,49	0,57	0,79	0,48	0,51	0,62	0,65	0,60	0,28	0,35	0,92	0,62	0,43	1,00				
Pt	0,70	0,47	0,50	0,29	0,22	0,47	0,72	0,40	0,49	0,18	0,46	0,52	0,42	0,54	0,20	0,61	0,48	0,52	0,46	0,47	0,63	0,61	-0,21	0,52	0,66	-0,27	1,00			
W	0,95	0,99	1,00	0,93	0,95	0,99	0,49	0,98	0,97	0,54	1,00	0,97	0,80	0,99	0,83	0,85	0,93	0,99	1,00	0,96	0,80	0,57	0,61	1,00	0,95	0,65	0,48	1,00		
As	0,76	0,54	0,52	0,46	0,37	0,51	0,47	0,50	0,47	-0,01	0,52	0,58	0,51	0,59	0,21	0,47	0,64	0,56	0,52	0,59	0,60	0,35	-0,16	0,57	0,68	-0,27	0,92	0,53	1,00	
Sb	0,65	0,84	0,82	0,78	0,79	0,85	0,52	0,74	0,84	0,30	0,83	0,71	0,53	0,80	0,69	0,78	0,63	0,77	0,83	0,67	0,81	0,36	0,44	0,78	0,77	0,67	0,15	0,82	0,16	1,00

Legenda: Valores de correlação com r >0,95 em verde; $\geq$ 0,70 em rosa e na faixa de 0,50 a 0,69 em laranja.

Tabela 34: Matriz correlação entre as concentrações de elementos traço encontrados na fração fina coletado no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ.

	Cd	Co	Cu	Ni	Ag	Be	Bi	Pb	Cr	Sn	Sr	Mn	Ti	Li	Mo	Te	V	Fe	Mg	Zr	Tl	Se	P	S	Rh	Pd	Pt	W	As	Sb
Cd	1,00																													
Co	0,92	1,00																												
Cu	0,94	1,00	1,00																											
Ni	0,88	0,88	0,87	1,00																										
Ag	0,86	0,98	0,98	0,81	1,00																									
Be	0,91	0,99	0,99	0,92	0,96	1,00																								
Bi	0,36	0,38	0,41	0,49	0,36	0,43	1,00																							
Pb	0,98	0,89	0,92	0,81	0,87	0,87	0,33	1,00																						
Cr	0,86	0,94	0,95	0,70	0,94	0,91	0,41	0,85	1,00																					
Sn	0,83	0,73	0,78	0,59	0,66	0,72	0,45	0,78	0,82	1,00																				
Sr	0,93	1,00	1,00	0,86	0,98	0,99	0,41	0,90	0,96	0,77	1,00																			
Mn	0,92	0,98	0,98	0,85	0,97	0,97	0,39	0,91	0,94	0,70	0,99	1,00																		
Ti	0,84	0,88	0,88	0,72	0,90	0,84	0,17	0,89	0,82	0,51	0,88	0,93	1,00																	
Li	0,94	0,93	0,92	0,92	0,85	0,93	0,21	0,87	0,80	0,71	0,91	0,89	0,79	1,00																
Mo	0,78	0,84	0,87	0,62	0,84	0,82	0,60	0,77	0,96	0,87	0,88	0,85	0,67	0,66	1,00															
Te	0,88	0,79	0,79	0,82	0,66	0,81	0,22	0,77	0,70	0,80	0,79	0,75	0,58	0,93	0,62	1,00														
V	0,94	0,99	0,99	0,91	0,97	0,98	0,34	0,93	0,90	0,70	0,98	0,97	0,90	0,95	0,78	0,79	1,00													
Fe	0,93	0,99	0,99	0,84	0,98	0,97	0,38	0,93	0,96	0,75	0,99	0,99	0,92	0,90	0,87	0,76	0,98	1,00												
Mg	0,93	1,00	1,00	0,87	0,97	0,99	0,42	0,90	0,96	0,77	1,00	0,99	0,88	0,92	0,88	0,79	0,98	0,99	1,00											
Zr	0,96	0,98	0,99	0,91	0,96	0,97	0,44	0,95	0,91	0,74	0,98	0,98	0,90	0,92	0,83	0,78	0,99	0,98	0,98	1,00										
Tl	0,85	0,88	0,87	0,93	0,79	0,92	0,36	0,74	0,75	0,68	0,87	0,83	0,64	0,95	0,65	0,93	0,88	0,83	0,87	0,86	1,00									
Se	0,53	0,38	0,37	0,63	0,22	0,44	-0,02	0,38	0,20	0,38	0,36	0,33	0,19	0,69	0,08	0,82	0,43	0,32	0,37	0,39	0,74	1,00								
P	0,42	0,34	0,41	0,22	0,29	0,34	0,71	0,39	0,55	0,79	0,41	0,36	0,12	0,22	0,75	0,38	0,27	0,39	0,41	0,37	0,28	0,01	1,00							
S	0,95	0,99	0,99	0,92	0,96	0,99	0,39	0,93	0,90	0,73	0,98	0,97	0,88	0,95	0,80	0,81	1,00	0,98	0,99	0,99	0,90	0,45	0,32	1,00						
Rh	0,76	0,93	0,90	0,86	0,92	0,95	0,28	0,70	0,80	0,49	0,90	0,88	0,78	0,87	0,66	0,69	0,92	0,88	0,90	0,87	0,88	0,42	0,08	0,91	1,00					
Pd	0,68	0,67	0,66	0,54	0,71	0,61	-0,24	0,76	0,55	0,29	0,64	0,68	0,86	0,68	0,34	0,43	0,74	0,69	0,64	0,69	0,44	0,19	-0,25	0,70	0,61	1,00				
Pt	0,33	0,51	0,53	0,27	0,50	0,52	0,57	0,27	0,70	0,63	0,55	0,48	0,21	0,30	0,81	0,35	0,39	0,51	0,55	0,42	0,43	-0,06	0,75	0,42	0,44	-0,18	1,00			
W	0,93	0,99	1,00	0,87	0,97	0,99	0,43	0,90	0,96	0,78	1,00	0,98	0,86	0,92	0,88	0,80	0,98	0,99	1,00	0,98	0,88	0,38	0,43	0,99	0,90	0,63	0,56	1,00		
As	0,79	0,90	0,87	0,76	0,86	0,89	-0,02	0,73	0,80	0,56	0,87	0,85	0,78	0,92	0,61	0,79	0,89	0,85	0,87	0,82	0,86	0,53	0,03	0,88	0,92	0,72	0,35	0,87	1,00	
Sb	0,70	0,87	0,88	0,60	0,91	0,84	0,52	0,72	0,95	0,70	0,89	0,86	0,74	0,63	0,95	0,48	0,81	0,88	0,88	0,83	0,61	-0,06	0,54	0,81	0,77	0,45	0,77	0,89	0,67	1,00

Legenda: Valores de correlação com r >0,95 em verde; $\geq$ 0,70 em rosa e na faixa de 0,50 a 0,69 em laranja.

Tabela 35: Matriz correlação entre as concentrações de elementos traço encontrados na fração grossa coletado no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ.

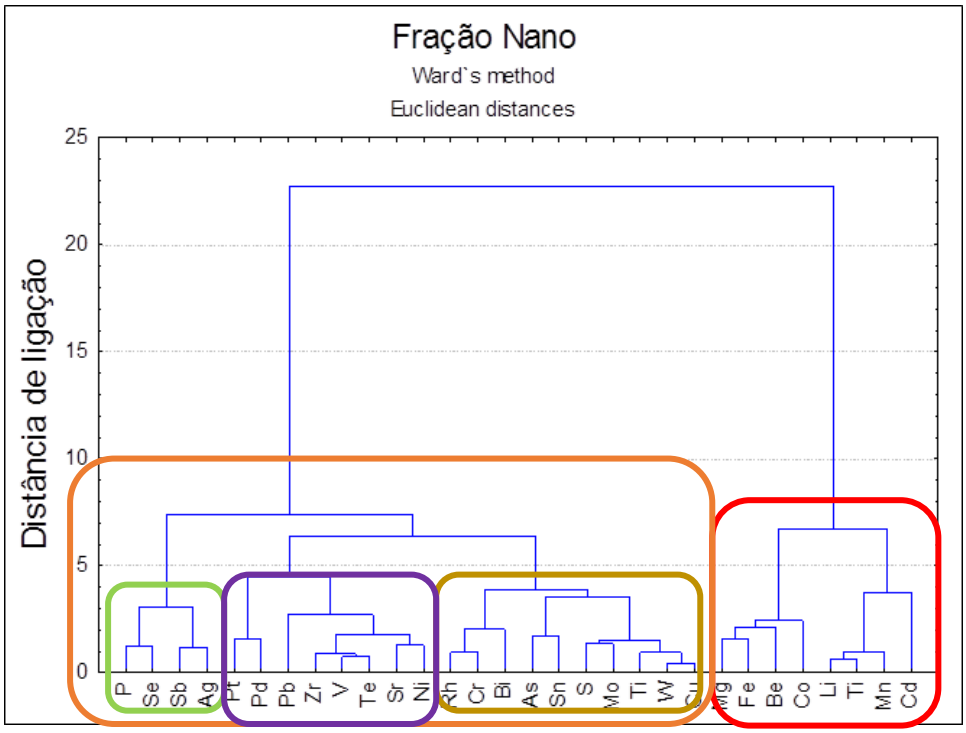
	Cd	Co	Cu	Ni	Ag	Be	Bi	Pb	Cr	Sn	Sr	Mn	Ti	Li	Mo	Te	V	Fe	Mg	Zr	Tl	Se	P	S	Rh	Pd	Pt	W	As	Sb
Cd	1																													
Co	0,81	1																												
Cu	0,84	0,98	1																											
Ni	0,69	0,96	0,97	1																										
Ag	0,75	0,96	0,97	0,94	1																									
Be	0,66	0,91	0,94	0,94	0,93	1																								
Bi	0,8	0,45	0,46	0,34	0,3	0,18	1																							
Pb	0,91	0,94	0,97	0,89	0,92	0,91	0,53	1																						
Cr	0,89	0,98	0,99	0,92	0,95	0,91	0,52	0,98	1																					
Sn	0,8	0,96	0,99	0,98	0,93	0,94	0,47	0,95	0,96	1																				
Sr	0,8	0,99	0,99	0,97	0,98	0,94	0,41	0,95	0,98	0,97	1																			
Mn	0,86	0,99	0,99	0,94	0,93	0,92	0,53	0,97	0,99	0,97	0,98	1																		
Ti	0,89	0,96	0,96	0,89	0,89	0,87	0,61	0,96	0,99	0,94	0,96	0,99	1																	
Li	0,94	0,93	0,96	0,88	0,87	0,86	0,66	0,98	0,97	0,95	0,93	0,97	0,98	1																
Mo	0,43	0,81	0,83	0,9	0,86	0,94	-0,07	0,75	0,76	0,84	0,84	0,78	0,69	0,68	1															
Te	0,97	0,9	0,92	0,8	0,88	0,77	0,68	0,96	0,95	0,87	0,9	0,92	0,94	0,96	0,58	1														
V	0,8	0,98	0,98	0,97	0,96	0,92	0,46	0,94	0,97	0,98	0,99	0,98	0,96	0,94	0,8	0,9	1													
Fe	0,87	0,98	0,99	0,94	0,94	0,92	0,53	0,98	1	0,98	0,98	1	0,99	0,98	0,78	0,94	0,98	1												
Mg	0,8	0,99	0,99	0,97	0,98	0,94	0,42	0,95	0,98	0,98	1	0,98	0,95	0,94	0,85	0,9	0,99	0,99	1											
Zr	0,83	0,98	1	0,96	0,97	0,95	0,45	0,97	0,99	0,98	0,99	0,99	0,97	0,96	0,82	0,92	0,99	0,99	0,99	1										
Tl	0,5	0,77	0,82	0,87	0,8	0,89	0,04	0,77	0,74	0,83	0,8	0,76	0,67	0,7	0,95	0,61	0,75	0,77	0,81	0,79	1									
Se	0,59	0,44	0,42	0,39	0,33	0,17	0,62	0,42	0,41	0,38	0,38	0,43	0,42	0,47	0,13	0,54	0,36	0,44	0,39	0,35	0,35	1								
P	0,37	0,57	0,53	0,61	0,45	0,47	0,47	0,44	0,53	0,62	0,57	0,59	0,61	0,55	0,36	0,41	0,65	0,56	0,58	0,56	0,22	0,05	1							
S	0,83	0,98	1	0,98	0,95	0,93	0,48	0,96	0,98	0,99	0,99	0,99	0,96	0,96	0,83	0,91	0,99	0,99	0,99	0,99	0,82	0,43	0,59	1						
Rh	0,75	0,98	0,99	0,98	0,99	0,96	0,33	0,93	0,96	0,97	0,99	0,96	0,92	0,91	0,89	0,86	0,98	0,97	0,99	0,99	0,84	0,34	0,54	0,98	1					
Pd	0,35	0,45	0,46	0,34	0,62	0,55	-0,21	0,51	0,5	0,34	0,47	0,4	0,38	0,35	0,51	0,48	0,4	0,43	0,46	0,49	0,44	-0,1	-0,29	0,39	0,51	1				
Pt	0,74	0,68	0,68	0,67	0,51	0,51	0,84	0,67	0,69	0,75	0,66	0,74	0,77	0,79	0,33	0,69	0,72	0,73	0,67	0,68	0,37	0,51	0,81	0,73	0,61	-0,27	1			
W	0,78	0,98	0,99	0,98	0,98	0,96	0,38	0,95	0,97	0,98	1	0,97	0,94	0,93	0,87	0,88	0,99	0,98	1	0,99	0,83	0,35	0,56	0,99	1	0,48	0,64	1		
As	0,29	0,61	0,56	0,55	0,67	0,65	-0,05	0,51	0,6	0,54	0,63	0,56	0,58	0,46	0,56	0,45	0,65	0,55	0,62	0,63	0,3	-0,38	0,54	0,55	0,64	0,56	0,2	0,63	1	
Sb	0,85	0,81	0,81	0,65	0,83	0,71	0,52	0,86	0,88	0,74	0,81	0,82	0,86	0,83	0,49	0,91	0,81	0,83	0,8	0,84	0,41	0,21	0,37	0,78	0,78	0,66	0,49	0,79	0,69	1

Legenda: Valores de correlação com r >0,95 em verde; ≥ 0,70 em rosa e na faixa de 0,50 a 0,69 em laranja.

Com o objetivo de esclarecer a representação gráfica apresentada na Figura 22, para posterior discussão dos resultados, pode-se aferir que quanto maior a distância de ligação, menor a correlação entre as variáveis. Então, por exemplo, na fração grossa: Mn – Fe, apresentaram um maior valor de correlação entre si (r=1,00), Se - Bi (no mesmo grupo) apresentaram uma correlação média (r=0,62) e P – Se, uma correlação baixa (r=0,05), observando-se no gráfico uma maior distância de ligação entre as variáveis.

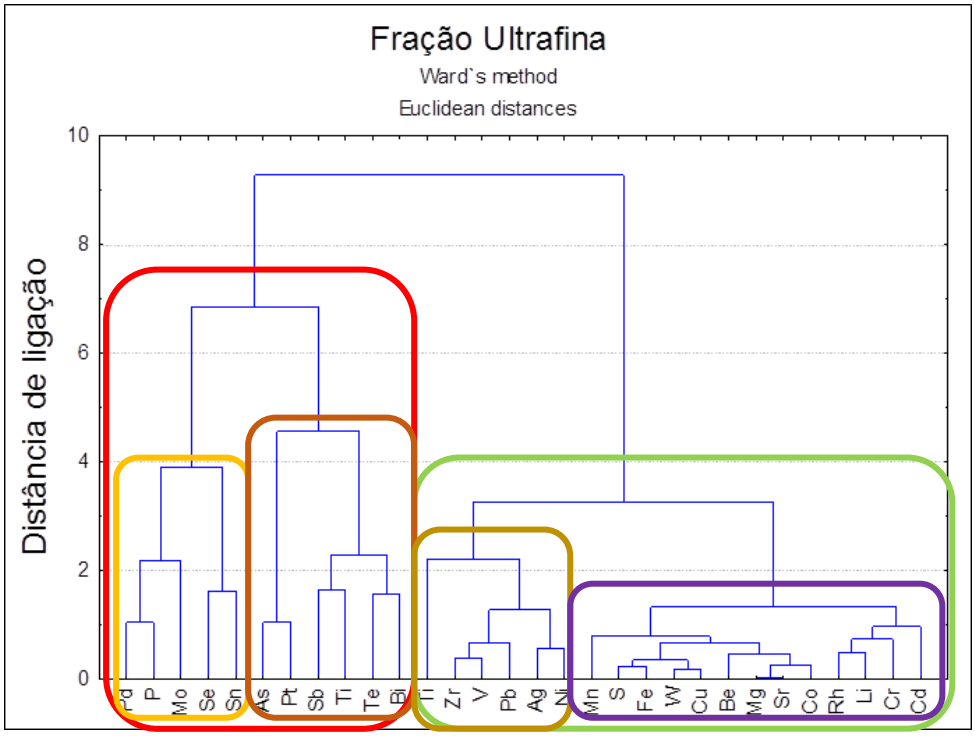
Nas Figuras 23,24,25 e 26 são mostrados os dendogramas (agrupamento hierárquico) para as concentrações de elementos traço, nas quatro frações avaliadas neste estudo, a saber, nano, ultrafina, fina e grossa, respectivamente, determinadas no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ, próximo ao viaduto Engenheiro Freyssinet. Verificou-se que os resultados obtidos se compatibilizam com os coeficientes calculados anteriormente, ratificando as conclusões já obtidas.

Figura 23: Dendograma obtido na análise de conglomerados (AC) da fração nano das 8 amostras obtidas no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ.



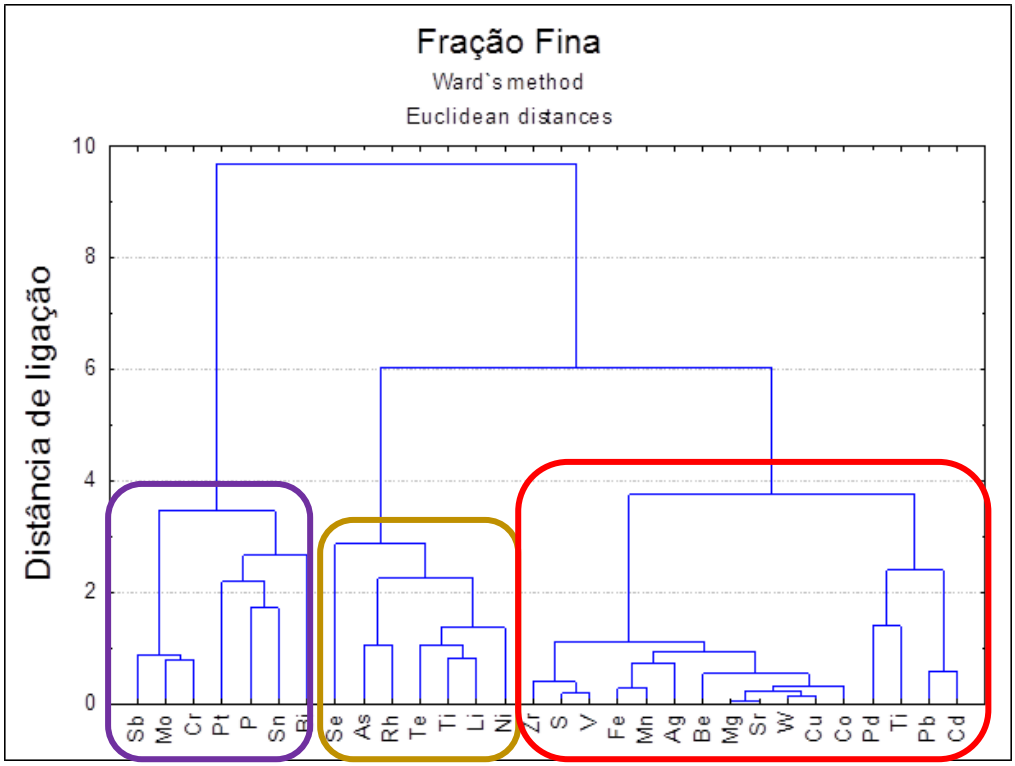
O primeiro grupo é formado por três subgrupos, a saber: P, Se, Sb e Ag, com correlação alta (Sb – Ag = 0,90); Pt, Pd, Zr, V, Te, Sr e Ni e Rh, Cr, Bi, As, Sn, S, Mo, Tl, W e Cu, com correlação de alta (por exemplo, V – Te = 0,96) a média (Ni – Mo = 0,56). E, o segundo grupo é formado por Mg, Fe, Be, Co, Li, Ti, Mn e Cd, com correlação de alta (Fe – Mg = 0,88) a média (Be – Fe = 0,57). Verifica-se, de forma geral, uma pequena distância de ligação entre as variáveis, que demonstra uma alta similaridade.

Figura 24: Dendograma obtido na análise de conglomerados (AC) da fração ultrafina das 8 amostras obtidas no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ.



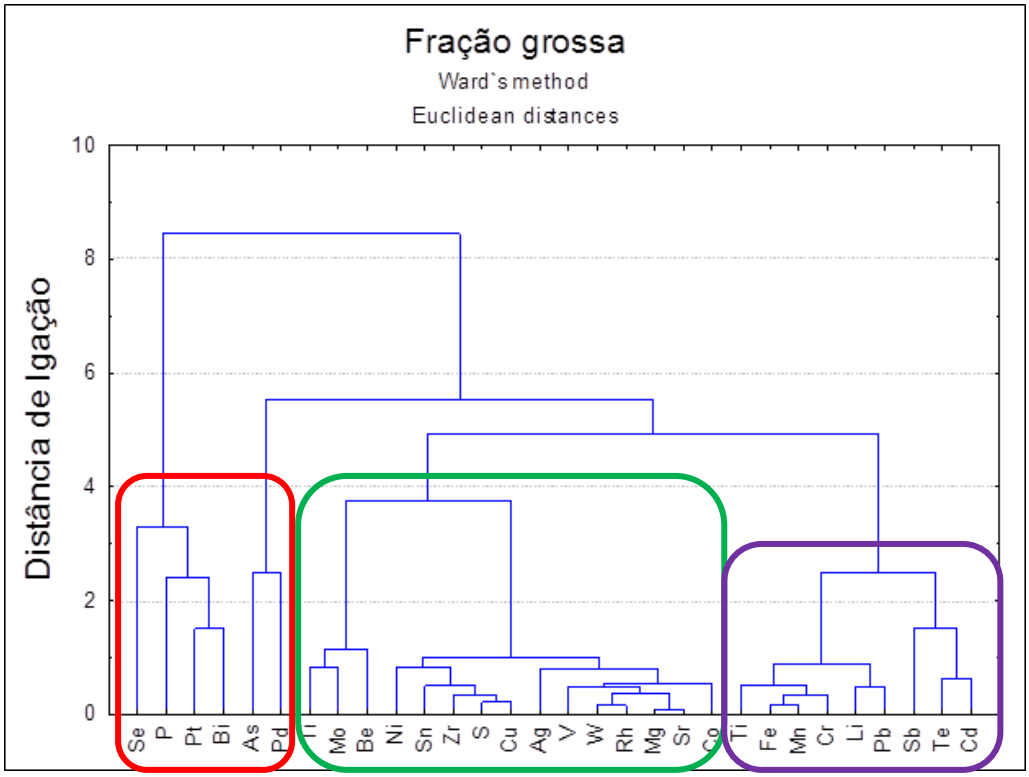
O primeiro grupo é formado por dois subgrupos, a saber: Pd, P, Mo, Se e Sn; As, Pt, Sb, Tl, Te e Bi, com correlação alta (por exemplo, Pt – As = 0,92; Sn – Se = 0,81). O segundo grupo também é formado por dois subgrupos: Ti, Zr, V, Pb, Ag e Ni; Mn, S, Fe, W, Cu, Be, Mg, Sr, Co, Rh, Li, Cr e Cd, com altas correlações (Sr – Mg = 1,00). Verifica-se, especialmente no segundo grupo pequena distância de ligação entre as variáveis, que demonstra uma alta similaridade.

Figura 25: Dendograma obtido na análise de conglomerados (AC) da fração fina das 8 amostras obtidas no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ.



A análise de conglomerados (AC) mostrou três grupos. O primeiro grupo é formado: Sb, Mo, Cr, Pt, P, Sn e Bi, com correlação de média, como exemplo Bi – Mo = 0,60, que expõe uma grande diferença de ligação entre as variáveis, logo uma baixa similaridade; a alta correlação, como Mo – Cr = 0,96. O segundo grupo é formado por Se, As, Rh, Te, Tl, Li, Ni, com correlação de alta (Tl – Li = 0,95) a média (Se – Ni = 0,63) e o terceiro grupo apresenta as seguintes variáveis: Zr, S, v, Fe, Mn, Ag, Be, Mg, Sr, W, Cu, Co, Pd, Ti, Pb e Cd, com altas correlações (por exemplo, Cd – Pb = 0,98). No grupo três, observa-se pequena distância de ligação entre as variáveis, tal fato demonstra uma alta similaridade.

Figura 26: Dendograma obtido na análise de conglomerados (AC) da fração grossa das 8 amostras obtidas no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ.



O primeiro formado por Se, P, Pt, Bi, As e Pd, apresentando, de forma geral, uma baixa correlação entre as suas variáveis (P – Se = 0,05), sendo confirmado pela baixa similaridade, visto a maior distância de ligação entre as variáveis. O segundo grupo formado por Tl, Mo, Be, Ni, Sn, Zr, S, Cu, Ag, V, W, Rh, Mg, Sr e Co, com altas correlações (W – Rh = 1,00). E, o terceiro grupo formado por Ti, Fe, Mn, Cr, Li, Pb, Sb, Te e Cd com altos coeficientes de correlação, como por exemplo Te – Cd = 0,97, sendo claramente identificado pela menor distância de ligação entre as variáveis, fato que demonstra uma alta similaridade.

Na análise de componente principal (ACP) foram obtidos quatro componentes principais (CPs) que recuperam 93,2; 97,5 e 98,7 % da variância total nas frações nano, ultrafina e grossa, respectivamente e na fração fina foram obtidos três CPs que recuperam 93,9% da variância total. Na Tabela 36 são apresentados os resultados da ACP, assim como possíveis fontes de cada CP nas respectivas frações.

Tabela 36: Resultado da análise dos CPs da matriz de correlação considerando as concentrações de elementos traço nas frações de MP coletado no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ.

	Nano				Ultrafina				Fina			Grossa			
	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
Cd	-0,52	0,08	-0,81	0,05	**0,84**	0,40	0,21	0,28	**0,78**	0,26	0,50	0,46	**0,88**	0,02	-0,06
Co	0,34	**0,74**	0,00	0,08	**0,90**	0,11	0,19	0,35	**0,90**	0,28	0,33	**0,83**	0,51	0,10	0,13
Cu	**0,98**	-0,19	-0,06	0,02	**0,88**	0,11	0,29	0,36	**0,89**	0,33	0,32	**0,85**	0,51	0,07	0,09
Ni	**0,86**	0,00	0,33	0,25	**0,98**	-0,02	-0,03	0,15	**0,69**	0,17	0,61	**0,93**	0,31	0,19	0,06
Ag	**0,85**	0,06	-0,08	0,48	**0,98**	-0,09	0,12	0,12	**0,95**	0,25	0,15	**0,86**	0,43	-0,08	0,21
Be	-0,04	**0,76**	-0,29	0,47	**0,89**	0,07	0,20	0,40	**0,86**	0,30	0,40	**0,93**	0,26	-0,01	0,22
Bi	0,49	0,00	-0,82	0,04	0,10	0,36	0,27	**0,88**	0,14	**0,79**	0,08	0,00	**0,88**	0,41	-0,21
Pb	0,59	0,59	0,11	0,19	**0,95**	0,06	0,26	0,16	**0,84**	0,21	0,34	**0,76**	0,62	-0,02	0,08
Cr	**0,94**	-0,02	-0,28	0,05	**0,81**	0,08	0,36	0,44	**0,84**	0,48	0,15	**0,77**	0,61	0,04	0,16
Sn	0,61	-0,69	-0,26	0,04	0,32	-0,12	**0,93**	0,10	0,48	0,64	0,41	**0,86**	0,45	0,20	0,09
Sr	**0,89**	0,39	0,08	0,19	**0,91**	0,10	0,22	0,33	**0,89**	0,34	0,31	**0,86**	0,47	0,08	0,16
Mn	**-0,82**	0,56	0,05	-0,06	**0,89**	0,20	0,31	0,22	**0,91**	0,28	0,26	**0,80**	0,56	0,14	0,11
Ti	**-0,91**	0,39	0,05	-0,02	**0,80**	0,23	0,30	-0,02	**0,96**	0,00	0,09	**0,71**	0,65	0,16	0,16
Li	**-0,97**	0,20	0,06	-0,03	**0,88**	0,20	0,23	0,35	**0,77**	0,10	0,63	**0,71**	0,68	0,14	0,04
Mo	**0,88**	-0,24	-0,22	-0,25	**0,77**	-0,22	0,25	0,25	0,69	**0,71**	0,09	**0,99**	-0,03	-0,06	0,12
Te	**0,96**	0,04	0,25	0,10	0,55	0,19	0,42	**0,68**	0,52	0,24	**0,80**	0,60	**0,79**	-0,03	0,04
V	**0,91**	0,16	0,30	0,02	**0,95**	0,25	0,14	0,03	**0,91**	0,18	0,37	**0,82**	0,50	0,18	0,20
Fe	-0,15	**0,94**	-0,02	-0,11	**0,89**	0,16	0,30	0,29	**0,91**	0,30	0,26	**0,80**	0,58	0,10	0,10
Mg	-0,21	**0,93**	0,13	0,17	**0,91**	0,10	0,22	0,33	**0,88**	0,34	0,33	**0,86**	0,47	0,09	0,15
Zr	**0,95**	0,19	0,03	0,05	**0,95**	0,19	0,22	0,09	**0,88**	0,28	0,35	**0,83**	0,52	0,07	0,18
Tl	**0,92**	-0,33	0,10	-0,04	0,61	0,24	-0,10	**0,72**	0,63	0,24	**0,71**	**0,97**	0,03	-0,10	-0,18
Se	0,13	0,31	-0,04	**0,86**	0,20	0,27	**0,79**	0,49	0,10	-0,11	**0,98**	0,26	0,53	0,06	**-0,74**
P	0,45	0,44	-0,09	**0,71**	0,67	-0,45	0,53	-0,23	0,07	**0,95**	0,10	0,38	0,24	**0,82**	0,35

	Nano				Ultrafina				Fina			Grossa			
	Fator 1	**Fator 2**	**Fator 3**	**Fator 4**	**Fator 1**	**Fator 2**	**Fator 3**	**Fator 4**	**Fator 1**	**Fator 2**	**Fator 3**	**Fator 1**	**Fator 2**	**Fator 3**	**Fator 4**
S	**0,93**	-0,05	0,11	-0,06	**0,90**	0,16	0,27	0,30	**0,88**	0,23	0,40	**0,85**	0,50	0,15	0,08
Rh	**0,80**	-0,15	-0,53	0,22	**0,79**	0,33	0,21	0,44	**0,84**	0,11	0,35	**0,90**	0,39	0,05	0,17
Pd	0,65	0,06	0,20	**-0,70**	0,64	-0,63	0,43	0,10	**0,87**	-0,41	0,07	0,44	0,21	**-0,79**	0,38
Pt	0,51	0,27	0,62	-0,46	0,25	**0,87**	0,18	0,37	0,29	**0,85**	-0,02	0,40	0,60	0,68	-0,10
W	**0,99**	-0,10	0,05	0,08	**0,90**	0,10	0,25	0,34	**0,87**	0,36	0,33	**0,88**	0,43	0,08	0,17
As	0,59	-0,65	0,01	-0,42	0,45	**0,87**	-0,07	0,14	**0,83**	-0,03	0,43	0,48	0,15	0,02	**0,85**
Sb	0,65	-0,09	0,02	**0,74**	**0,71**	-0,27	-0,02	0,63	**0,81**	0,56	-0,08	0,46	**0,76**	-0,17	0,42
Auto-valores	16,66	6,02	3,48	1,79	22,72	3,35	1,91	1,28	23,13	3,16	1,86	23,66	2,94	1,59	1,42
% total de variância	55,54	20,08	11,60	5,97	75,73	11,15	6,37	4,28	77,11	10,54	6,21	78,87	9,80	5,32	4,72
% cumulativo de variância	55,54	75,62	87,22	93,19	75,73	86,88	93,25	97,53	77,11	87,65	93,87	78,87	88,66	93,98	98,70
Tipo de fonte	diesel, catalisador, diesel, gasolina, poeira de estrada, freio, pneus	combustível fóssil, diesel, pneus, freio, óleo lubrificante		catalisador, freio, diesel, combustível fóssil	diesel, catalisador, diesel, gasolina, poeira de estrada, freio, pneus	queima de carvão, catalisador	queima de combustível fóssil, carvão, freio		diesel, catalisador, diesel, gasolina, poeira de estrada, freio, pneus	diesel, gasolina, catalisador	queima de combustível fóssil, carvão	diesel, catalisador, diesel, gasolina, poeira de estrada, freio, pneus	pneus e freios	catalisador	queima de carvão

O fator 1 de todas as frações apresentou características bem semelhantes, desta forma correspondem provavelmente as mesmas fontes, a saber: diesel, catalisador, diesel, gasolina, poeira de estrada, freio, pneus.

Os outros CPs da fração nano (CP2 e CP4) correspondem possivelmente as seguintes fontes, respectivamente: combustível fóssil, diesel, pneus, freio, óleo lubrificante e catalisador, freio, diesel, combustível fóssil.

A fração ultrafina também apresentou quatro CPs. Sugere-se as possíveis fontes para cada CP são: queima de carvão, catalisador (CP2) e queima de combustível fóssil, carvão, freio (CP3).

Três fatores foram obtidos na fração fina, sendo as seguintes as possíveis fontes: diesel, gasolina, catalisador (CP2) e queima de combustível fóssil, carvão (CP3).

E, os CPs da fração grossa apresentam as prováveis fontes: pneus e freios (CP2), catalisador (CP3) e queima de carvão (CP4).

A correlação entre grupos de elementos traço sugere fontes de emissão em comum para membros de cada grupo. Todos de forma geral estão associados as diversas fontes de emissão veicular, sendo difícil atribuir o elemento traço a sua respectiva fonte específica. Entretanto, a AC e ACP corroboram com os resultados obtidos na matriz correlação.

Os elementos traço podem ser oriundos de diversas fontes de origem veicular. Cd, Co, Cu, Pb e Fe, em geral tem sua origem no desgaste de pneus; Cu, Sn, Fe e Sb em desgaste de pastilhas de freio; Cu, Ni, Mn, Fe e S oriundos da emissão do diesel e Cu, Cr e Sr da emissão da gasolina; Cr, Ni, Fe e P provenientes de lubrificantes e aditivos para combustíveis; Ni, Ag, Bi, Ti, Li, Mo, V, Fe, Zr, Rh, Pt, podem ser resultantes da deterioração e desgaste de catalisadores (LIN *et al.*, 2005; ALLEN *et al.*, 2001; SONG *et al.*,2011; TAIWO *et al.*,2014; ROCHA E CÔRREA, 2018; ROCHA *et al.*, 2015; SANDERSON *et al.*, 2014, 2016; PAULINO *et al.*,2014; LOYOLA *et al*., 2012b; MELAKU *et al.*, 2008; BRANDÃO *et al.*, 2008; LOYOLA *et al.*, 2009a; LOYOLA *et al.*, 2009b; TOLEDO *et al.*, 2008; QUITERIO *et al.*, 2006, 2005, 2004; HUANG *et al.*, 2005).

Rangel e Carvalho (2003) confirmaram que o catalisador de três vias típico é composto por um óxido refratário e estabilizadores a base de Zr, Mg, Ca, Sn, Y, Ti, Zn, B, P, Sn, Bi e Si, estes podem ou não abarcar promotores de óxidos alcalinos de Li, Na, K e Cs, continuamente carregam ao menos um metal nobre, como: Pt, Pd, Rh

e Ir, aditivos metálicos básicos como Cu, V, Cr, Fe, Co e Ni e óxidos de Lantânio ou Cério cujo objetivo é aumentar a estabilidade térmica. Diante disso, segundo Rangel e Carvalho (2003), a presença de alguns metais no MP representa uma fonte suplementar de poluição causada pela deterioração e erosão dos catalisadores.

Tais resultados confirmam que o tráfego no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ é o principal responsável pelas emissões das partículas nano, ultrafinas, finas e grossas coletadas no local que é próximo, cerca de 70m, do Viaduto Engenheiro Freyssinet, que apresenta tráfego intenso.

4. CONCLUSÃO

O presente trabalho objetivou a quantificação de elementos traço em material particulado agrupado nas frações nano, ultrafino, fino e grosso das emissões veiculares no entorno do Instituto de Aplicação da UERJ, que foi devidamente caracterizado e definido como um local adequado para a realização das amostragens que almejaram o grande tráfego veicular da região, embora ocorresse a necessidade de serem realizadas longas amostragens , do ponto de vista temporal, para se alcançar massa de MP suficiente para realizar as análises em laboratório.

O equipamento utilizado para as amostragens, mostrou-se de grande valia para o desenvolvimento do trabalho, pois trata-se de um amostrador moderno e de poucas evidências em trabalhos científicos, em comparação aos demais amostradores utilizados principalmente no Brasil. Sua capacidade de dividir o MP em 10 diferentes tamanhos e estes serem agrupados nas 4 frações já mencionadas, justificam o número pequeno de amostragens que foram realizadas (8). A partir dessas frações, pode-se realizar um bom tratamento dos dados e posterior discussão deles.

Os fatores meteorológicos não tiveram variação entre os períodos de amostragens, devido ao fato delas terem sido realizadas em um período curto dentro de uma mesma estação do ano (outono).

A análise gravimétrica das frações de MP, mostraram em sua totalidade concentrações superiores para as nanopartículas. As contribuições mássicas mostraram que as frações correspondentes ao MPF (fino, ultrafino e nano) apresentaram 79% da massa do MP total amostrado e também foram superiores ao serem confrontadas individualmente (fração/MP total),reafirmando experimentalmente através do local de amostragem (CAp UERJ) , próximo a grandes tráfegos de veículos automotores, que as emissões de MP desta fonte antrópica é formada basicamente de MPF, com destaque para as nanopartículas altamente nocivas à saúde humana.

A quantificação analítica dos elementos traços/metais apresentou valores de concentração que foram confrontados com os outros valores de trabalhos semelhantes e a duas legislações internacionais (EPA e NIOSH). Os elementos traço analisados e comparados foram: Cádmio, Cobalto, Cobre, Níquel, Prata, Bismuto, Chumbo, Cromo, Estrôncio, Ferro, Arsênio, Selênio e Antimônio, pois nas referências utilizadas, os outros elementos (Estanho, Manganês, Titânio, Lítio, Telúrio, Molibdênio, Vanádio, Magnésio, Zircônio, Tálio, Fósforo, Enxofre, Ródio, Platina e

Tungstênio) não foram comparados. Todos os metais confrontados apresentaram concentrações superiores as referências e as legislações, com exceção do Cu, que apesar de apresentar concentração superior as referências, não estava acima da legislação a qual foi comparado (EPA). Co, Ag, Bi, Sr, As, Sb e Se não tiveram seus valores de concentração confrontados com legislações, pois estas não tinham limite definido para tal.

Os cálculos obtidos de FE revelaram que a grande maioria das emissões de elementos traços/metais, possuem origem em fontes antrópicas (FE >10) e de perfil de emissões veiculares, inerentes do local de amostragem.

O tratamento estatístico dos dados através de estatísticas descritiva (amplitude, médias, desvios padrões, intervalos de confiança, outliers e extremos dos resultados e representados nos gráficos *Box Plot*) e a multivariada (coeficiente de correlação com os resultados, análise de conglomerado e componente principal) foram utilizadas como excelentes instrumentos que ajudaram no esclarecimento dos valores numéricos obtidos. Elas demonstraram a similaridade entre os dados que corroboraram com a definição da principal fonte emissora de MP nas suas frações, que foi a emissão veicular. Este fato era o esperado para o referido trabalho, pois o local de amostragem foi escolhido por ser uma região de tráfego intenso e constante de veículos automotores, sem a presença de indústrias.

No entanto as emissões de metais provenientes de veículos automotores podem ser oriundas de fontes específicas como catalisadores, pneus, freios, combustíveis, porém não foi possível a identificação dessas emissões, pois as emissões veiculares apresentam várias fontes que interagem entre si.

Recomenda-se para trabalhos futuros, a análise dos elementos traços/metais associados ao MP fracionado em grosso, fino, ultrafino e nano com amostrador nano Moudi, nas diferentes fontes de emissões específicas de veículos automotores como catalisadores veiculares, pastilhas de freio e pneus. Estudos com o uso de microscopia e balanço iônico também são recomendados. Tais estudos poderiam fornecer valores de referência para estas fontes emissoras de MP e auxiliar a pesquisa científica no ramo da poluição atmosférica e da saúde pública.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ALLEN, A.G., *et al. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom*. Atmospheric Environment. v.35, p. 4581–4591,2001.

ANDERSON, H. R. *Air pollution and mortality: A history.* Atmospheric Environment, v. 43, p. 142-152, 2009.

APEAGYEI, E., *et al. Distribution of heavy metals in road dust along an urban-rural gradient in Massachusetts*. Atmospheric Environment, v.45, p.2310-2323,2010.

ARBEX, MARCOS ABDO *et al. A poluição do ar e o sistema respiratório. Jornal Brasileiro de Pneumologia*, v.38, n.5, pp.643-655, 2012.

ARIYA, P.A., *et al. Mercury physicochemical and biogeochemical Transformation in the atmosphere and at atmospheric interfaces: a review and future directions*. Chemosphere. Rev. v.115, n. 10, p. 3760-3802, 2015.

ASSED, F. de S. *Elementos traço presentes no material particulado atmosférico menor que 2,5µm no entorno do Viaduto Engenheiro Freyssinet*. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso Superior de Tecnologia em Gestão Ambiental, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ), Campus Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2019.

B.R. GURJAR, *et al. Human health risks in megacities due to air pollution* . Atmospheric Environment Journal, Elsevier, v.44, p. 4606-4613, 2010.

BAIRD, C.; CANN, M. *Química Ambiental*. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BALES, M. P. *Proposta metodológica para o desenvolvimento de índice que reflita o impacto das emissões de poluentes de veículos do ciclo Otto na qualidade do ar da Região Metropolitana de São Paulo*. 2015.

BARROS, L. V. L. DE. *Avaliação da relação entre parâmetros meteorológicos e concentrações de material particulado inalável (MP10) no Campus da UFSC*. Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental. 2014.

BEATTY, T. K. M.; SHIMSHACK, J. P.; *Air pollution and children's respiratory health: A cohort analysis*. Journal of Environmental Economics and Management, v. 67, p. 39-57, 2014.

BELL, M. L. *et al. Environmental health indicators and a case study of air pollution in Latin American cities*. Environmental Research, v. 111, n. 1, p. 57–66, 2011.

BELL, M. L. *et al. The avoidable health effects of air pollution in three Latin American cities: Santiago, São Paulo, and Mexico City*. Environmental Research, v. 100, n. 3, p. 431–440, 2006.

BOOGAARD, H. *et al. Contrast in air pollution components between major streets and background locations: particulate matter mass. black carbon. elemental e composition. nitrogen oxide and ultrafine particle number*. Atmospheric Environment. v.45, p.650-658, 2011.

BRAGA, B. *et al. Introdução à engenharia ambiental: o desafio do desenvolvimento sustentável.* 2 ed. São Paulo: Pearson Prencite Hall, 2005.

BRANDÃO, G. P. *et al. Determination of manganese in diesel, gasoline and naphtha by graphite atomic absorption spectrometry using microemulsion medium for sample stabilization.Spectrochim*. Acta, Part B, v 63, p 880,2008.

BZDEK. B.R. *et al*. *Single particle chemical analysis of ambient ultrafine aerosol: a review.* J. Aerosol Sei. v. 52, p. 109-120, 2012.

CAMARGO, C. A. *et al. Avaliação do impacto da poluição atmosférica no Estado de São Paulo sob a visão da saúde*. Instituto Saúde e Sustentabilidade, 2014.

CARDOSO, M. L. *Metais pesados*. 2008. Disponível em: <http://www.infoescola.com/quimica/metais-pesados/>. Acesso em: 12 ago. 2019.

CARVALHO, F. A. M.; RANGEL, M.C.; *Impacto de catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar*. Química Nova, v.26 n.2, p.265-277,2003.

CASS. G.R. *et al. The chemical composition of atmospherie ultrafine particles*. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, v.358, p.2581-2592,2000.

CESARI, D. *et al. Seasonal variability of PM2.5 and PM10 composition and sources in an urban background site in Southern Italy*. Science of the Total Environment, v. 612, p. 202–213,2018.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Qualidade do ar. Disponível em: < https://cetesb.sp.gov.br/ >. Acesso em: 24 jan. 2018.

CHENG, M.T., LIN, Y.C., CHIO, C.P., WANG, C.F., KUO, C.Y. *Characteristics of aerosols collected in central Taiwan during an Asian dust event in spring 2000*. Chemosphere. v. 61, n. 10, p 1439-1450,2005.

CHIARELLI, P. S. *et al. The association between air pollution and blood pressure in traffic controllers in Santo André, São Paulo, Brazil*. Environmental Research, v. 111, p. 650-655, 2011.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). Resolução CONAMA nº 491, de 21 de novembro de 2018. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 21 nov. 2018.

Da SILVA, L. P. Hidrologia: *Engenharia e Meio Ambiente*. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015.

DONGORRÁ, G. *et al. Metal distribution in road dust samples collected in an urban area close to a petrochemical plant at Gela, Sicily*. Science Direct – Elsevier - Atmospheric Environment, n.40 , 5929–5941, 2006.

DRUMM F. *et al*. *Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores*. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, v.18, n.1 , 2014.

ELSER, J.J. *Phosphorus: a limiting nutrient for humanity?* Current opinion in biotechnology. v.23, n. 6, p. 833-838, 2012.

FANG, G.C. *et al*. *Review of atmospheric metallic elements in Asia during 2000–2004.* Atmospheric Environment. v. 39, p. 3003–3013,2005.

FARIAS, H. S. DE. Bacias aéras: *Uma proposta metodológica para o estudo da qualidade do ar em áreas influenciadas pelo relevo*. v. 21, p. 295–312, 2013.

FEI, S.; YUAN, G., *Size distributions of trace elements associated with ambient particular matter in the affinity of a major highway in the New Jersey–New York metropolitan área.* Atmospheric Environment. v.45, n.37, p.6714-6723, 2011.

FENG, H. *et al*. *Dominants variable of global air pollution-climate interaction: Geographic insight*. Ecological indicators. v. 99, p.251-260,2019.

FERNANDEZ, A. J*. et al*. *Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain)*. Atmospheric Environment. v.35, p.2595-260, 2001.

FERRER-RIQUELME, A*. Comprehensive Chemometrics*. Elsevier, p.97–126, 2009.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS Jr., J. N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. 1st. ed. Amsterdam: Academic Press, 2000

.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, Jr., J. N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications.* Elsevier Science & Technology, Flórida, 1999.

FRANCO *et,al*. *Simultaneous evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds in the atmosphere of Niteroi City, RJ, Brazil*. Atmospheric Environment, v. 106, n. 1, p. 24–33, 2015.

GAFFNEY, J. S.; MARLEY, N. A. *The impacts of combustion emissions on air quality and climate - From coal to biofuels and beyond.* Atmospheric Environment, v. 43, n. 1, p. 23–36, 2009.

GIETL, J.K*. et al. Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road*. Atmospheric Environment. v. 44, p. 141-146, 2010.

GREATER LONDON AUTHORITY. *50 years on: The struggle for air quality in London since the great smog of December 1952*. Londres: 2002.

HAIR J. F. *et al*. *Análise multivariada de dados*. Bookman. 5. ed. Porto Alegre, 2005.

HAO, Y., *et al*, *Chemical characterization of MP 2,5 emitted from motor vehicles powered by diesel, gasoline, natural gas and methanol fuel* – Science of the total Environment. v.674, p. 128-139,2019.

HEAL, M.R. *et al*. *Particles, air quality, policy and health*. Chemical Society Reviews. v. 41, p. 6606-6630, 2012.

HOLGATE, S. (Ed.) *et al. Air Pollution and Health*. 1st. ed. Amsterdam: Academic Press, 1999.

HOU, D., *et al. Integrated GIS and multivariate statistical analysis for regional scale assessment of heavy metal soil contamination: a critical review*. Environmental Pollution. p. 1188-1200,2017.

HUANG. H. *et al. Characteristics of indoor/outdoor PM2,5 and elemental components in generic urban, roadside and industrial plant areas of Guangzhou City, China*. Science Direct Journal of enviromental Science. v. 19, p.35-43, 2007.

HUGHES, L.S. *et al. Physical and chemical characterization of atmospheric ultrafine particles in the Los Angeles area*. Environ. Sei. Techno L 32. 1153-1161,1998.

IBPT – INSTITUTO BRASILEIRO DE PLANEJAMENTO E TRIBUTAÇÃO. Apresenta informações sobre a forta brasileira de veículos em circulação. Disponível em: <http://www.automotivebusiness.com.br >. Acesso em: 14 ago. 2019.

INEA. *Inventário de emissões de fontes veiculares: região metropolitana do Rio de Janeiro*. p. 350, 2016.

INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial) DOQ-CGCRE-008. Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. Rio de Janeiro: INMETRO, 2016. Rev 05. 19p.

INSTITUTO DE APLICAÇÃO FERNANDO RODRIGUES DA SILVEIRA (IAFRS) - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO. Web Site do CAp - UERJ. Disponível em: <http://www.cap.uerj.br/>. Acesso em: 03 de Jan. de 2019.

JANDACKA DUSAN *et al. The contribution of road traffic to particulate matter and metals in air pollution in the vicinity of an urban road. Transportation Research Part D Transport and Environment*. v.50, p.397-408,2017.

KIM, I.S. *et al. Long-term exposure of fine particulate matter air pollution and incident atrial fibrillation in the general population: A nationwide cohort study*. International Journal of Cardiology – Elsevier, 283 – 178-183,2019.

KITTELSON, D. B*. et al*. *Nanoparticle emissions on Minnesota highways*. Atmospheric Environment. v.38, p.9-19,2004.

KUMAR ,PRASHANT *et al. Nanoparticle emissions from 11 non-vehicle exhaust sources – A review*. Atmospheric Environment. v. 67, p. 252-277, 2013.

LANDRIGAN, P. J. *et al. The Lancet Commission on pollution and health.* The Lancet, v. 6736, n. 17, 2017.

LEITE, E. M. A.; AMORIM, L. C. A. *Toxicologia geral*. Nota de aula, Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2003. Disponível em: . Acesso em: 03 abr. 2019.

LIATI, A. *et al. Investigation of diesel ash particulate matter: a scanning electron mi- croscope and transmission electron microscope study*. Atmospheric Environment. v. 49, p.391-402, 2012.

LIN, C.C. *et al. Characteristics of Metals in Nano/Ultrafine/Fine/Coarse Particles Collected Beside a Heavily Trafficked Road*. Environmetal Science e Technology.v.39, n.21,p.8113-8122, 2005.

LISBOA, H. de M. *Capítulo VIII - Meteorologia e Dispersão*. Montreal, 2007.

LOGAN, W. P. D*. Mortality in the London fog incident, 1952*. The Lancet, p. 336-338, 14 feb. 1953.

LOPES, WILSON ARAÚJO. *Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos associados ao material particulado atmosférico*. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, 2007.

LÓPEZ, J.M. *et al.Levels of selected metals in ambient air PM10 in an urban site of Zaragoza (Spain)*. Environmental Research.v. 99, p. 58-67, 2005.

LOUGH, G.C. *et al*. *Emissions of metais associated with motor vehicle roadways*. Environmental Science & Technology. v. 39, p. 826-836, 2004.

LOUREIRO L. N. *Panorâmica Sobre Emissões Atmosféricas Estudo De Caso: Avaliação Do Inventário Emissões Atmosféricas da Região Metropolitana Do Rio De Janeiro Para Fontes Móveis*. Tese Doutorado Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

LOYOLA, J.S. *Caracterização de metais traço presentes no material particulado atmosférico urbano da cidade do Rio de Janeiro*. Dissertação (Doutorado em Físico Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012a.

LOYOLA, J. S. *et al*. *Concentration of airbone trace metals in a bus station with a high heavy-duty diesel fraction*. Journal of the Brazilian Chemical Society . v. 20, p. 1343-1350, 2009.

LOYOLA, J. S. *et al*. *Determinação de metais traço devido à produção e uso de diesel através do monitoramento da qualidade do ar em áreas impactadas*. Periódico Tchê Química. v. 06, p. 07-14, 2009.

LOYOLA, J. S. *et al. Concentration and Emission Sources of Airborne Metals in Particulate Matter in the Industrial District of Médio Paraíba, State of Rio de Janeiro, Brazil*. Environmental Contamination and Toxicology, v.51, p.485-493,2010.

MAIA, M. *et al. Caracterização de metais traço presentes no material particulado atmosférico inferior a 2,5 micrômetros (MP2,5) no entorno de uma área industrial*. Perspectivas da Ciência e Tecnologia. v.6, p.1 – 13, 2014.

MANUAL MOUDI. *Model 120 Table of Contents*. v. 8140p. 1–32, 2010.

MARPLE, VIRGIL.A *et al.*. *A Microorifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI): Description, Calibration, and Use. Journal Aerosol Science and Technology*. v.14, n. 1991 ,p. 434-446, 2007.

MARTINS, E. M. *et al. Utilização de Sistema de Informação Geográfica como ferramenta para gestão do monitoramento da qualidade do ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Engenharia Sanitaria e Ambiental*. v. 19, n. spe, p. 43–50, 2014.

MELAKU, S., *et al. Seasonal variation of heavy metals in ambient air and precipitation at a single site in Washington*. DC.Environmental Pollution, 2008.

MILLER, A.L*. et al. Role of lubrication oil in particulate emissions from a hydrogen - powered internai combustion engine*. Environmental Science & Technology. v. 41, p. 6828-6835, 2007b.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE . Apresenta informações sobre Efeito Estufa e Aquecimento Global. Disponível em: < https://www.mma.gov.br/informma/item/195-efeito-estufa-e-aquecimento-global >. Acesso em: 14 nov. 2018.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Apresenta informações sobre poluentes atmosféricos.Disponível em: < https://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/poluentes-atmosfericos>. Acesso em: 14 nov. 2018.

MOREIRA O. C. L. *Comparação entre os poluentes atmosféricos e ruídos emitidos por uma caldeira flamotubular movida a gás natural e a óleo combustível Bpf 2ª*. Dissertação Universidade Federal do Mato Grosso de Sul, 2007.

MOTA, S. *Impactos ambientais das atividades humanas. Introdução à engenharia ambiental.* 2.ed. Rio de Janeiro: ABES, 2000.

MUTLU, E.A. *et al. Inhalational exposure to particulate matter air pollution alters the composition of the gut microbiome. Environment Pollution* – Elsevier, v. 240, p.817-830, 2018.

NASCIMENTO, L. F. C.; FRANCISCO, J. B. *Particulate matter and hospital admission due to arterial hypertension in a medium-sized Brazilian city*. Cadernos de Saúde Pública, v. 29, n. 8, p. 1565–1571, 2013.

NTZIACHRISTOS. L. *et al. Fine, ultrafine and nanoparticle trace element compositions near a major freeway with a high heavy-duty diesel fraction*. Atmospheric Environment. v. 41, p. 5684-5696,2007.

OLIVEIRA, M. *et al*. *Estudo sobre Dispersão de poeiras na região do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes "PCSG"*. Trabalho apresentado. 6º Congresso da Indústria Cerâmica de Revestimento, Santa Gertrudes, SP, 2015.

ORGANIZATION, W.H. *Parma Declaration on Environment and Health, Fifth Ministerial Conference on Environment and Health "Protecting Children's Health in a Changing Environment"*. 2017.

PARLIAMENT. *Annotations: The 1952 fog*. The Lancet, p. 373, 21 ago. 1954.

PARLIAMENT. *Effects of Fog on Death-rate*. The Lancet, p. 1275, 27 dec. 1952.

PAULINO, S .A*. et al*. *Trace Metals in PM10 and PM2.5 Samples Collected in a Highly Industrialized Chemical/Petrochemical Area and Its Urbanized Surroundings*. Bulletin of Enviromental Contamination and Toxicology. v.92, p. 590-595,2014.

PEPPER IAN L. *et al. Environmental & Pollution* Science. 2 ed. Elsevier, 2006.

PIMENTEL, L.C.G. *et al*. *Caracterização do regime de vento em superfície na Região Metropolitana do Rio de Janeiro*. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 19, n. 2, p. 121-132, 2014.
Pollut. p. 1188-1200.

PREFEITURA DO RIO DE JANEIRO. Sistema Alerta Rio da Prefeitura do Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.sistema-alerta-rio.com.br/dados-meteorologicos> acesso em junho/2019.

QUITERIO, S. L. *Avaliação das concentrações de metais associados às Partículas Totais em Suspensão na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. 2004*. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

QUITERIO, S. L. *et al. Evaluation of levels, sources and distribution of airborne trace metals in seven districts of the Baixada Fluminense, Rio de Janeiro, Brazil*. Atmospheric Environment, v. 39 p. 3503-3512, 2005.

QUITERIO, S. L. *et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in airborne particles (PM10) collected at Rio de Janeiro, Brazil*. Water, Air and Soil Pollution, v. 179, p. 79 -92, 2006.

QUITERIO, S.L. *et al*. *Metals in airborne particulate matter in downtown Rio de Janeiro (Brazil)*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. v.72, p.916–922, 2004b.

QUITERIO, S.L. *et al. Metals in airborne particulate matter in the industrial district of Santa Cruz, Rio de Janeiro, in an annual period*. Atmospheric Environment. v.38, p.321–331, 2004 a.

RAHIM, MAYEESHA F. *et al. Psichochemical studies of aerosols at Montral Trudeau Airport : The importance of airbone nanoparticles containing metals contaminants*. Environmental Pollution. v. 246, p. 734-744, 2019.

REBOITA, M.S. *et al. Evidências de Circulação de Brisa Vale-Montanha na Serra da Mantiqueira: Cidade de Itajubá - MG*. Ciência & Natura, v. 36, n. 1, p. 61-71, 2015.

RIBEIRO, H.; ASSUNÇÃO, J. V. DE. *Efeitos das queimadas na saúde humana*. Estudos Avançados, v. 16, n. 44, p. 125–148, 2002.

RIBEIRO, M. M. *Avaliação das concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no material particulado menor que 2,5 μm e deposição úmida do Instituto de Aplicação*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

ROCHA, L. D. S. *Quantificação de metais e arsênio em aerossóis grossos, finos, ultrafinos e nanoparticulados por ICP-OES em ar ambiente e emissões veiculares de motores operando com diesel/biodiesel.* Dissertação (Mestrado em Química Ambiental) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

ROCHA, L. D. S., CORRÊA, S.M.C*. Determination of size-segregated elements in diesel-biodiesel blend exhaust emissions*. Environmental Science and Pollution Research. v. 25, n.18, p 18121–18129, 2018.

SABINO, F. C. *et al. HPA e Nitro-HPA em Ambiente Semifechado Impactado por Emissão da Combustão de Diesel/Biodiesel (B5)*. Orbital - The Electronic Journal of Chemistry, v. 7, n. 3, p. 245–252, 2015.

SANDERSON, P. *et al. A review of chemical and physical characterisation of atmospheric metallic nanoparticles*. Atmospheric Environment. v. 94, p.353- 365, 2014.

SANDERSON, P. *et al. Characterisation of iron-rich atmospheric submicrometre particles in the roadside environmet*. Atmospheric Environment. v. 140, p.167- 175, 2016.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change* – 2. Ed, John Wiley & Sons, Nova York, 2006.

SHI, J. P. *et al*. *Sources and concentration of nanoparticles (<10nmdiameter) in the urban atmosphere*. Atmos. Environ. v.35, p.1193-1202,2001.

SODRÉ, E. D*. Avaliação da qualidade do ar do interior de locais públicos: formaldeído, acetaldeído e acetona*. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SÝKOROVA, B., *et al. Heavy metals in air nanoparticles in affected industry area*. Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems v. 5, n. 1, p.58-68,2017.

TAIWO, A.M. *et al. Mass and number size distributions of particulate matter componentes: Comparison of na industrial site and an urban background site*.Science of the total environmet. v.475, p. 29-38, 2014.

TIWARY, ABHISHEK; COLLS, JEREMY. *Air pollution: measurement, modelling, and mitigation*. 3 ed. Routledge, 2010.

TOLEDO V.E. *et al. Evaluation of levels, sources and distribution of toxic elements in PM10 in a suburban industrial region, Rio de Janeiro, Brazil*. Environ Monit Assess.v.139, p.49–59,2008.

TOLOCKA, M.P. *et al*. *Number concentrations of fine and ultrafine particles containing metals*. Atmospheric Environment. v. 38, p. 3263-3273,2004.

U.S. EPA. *"Method 6010D (SW-846): Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry,"* Revision 4. Washington, DC,2014.

U.S.EPA. *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air Compendium Method IO-3.1. Selection, Preparation and Extraction Of Filter Material*. Washington, DC.

U.S.EPA. *Particulate Matter (PM) Pollution*. Washington, DC. Disponível em: < https://www.epa.gov/pm-pollution> Acesso em: 12 jun. 2019.

URE, A.M., DAVIDSON, C.M. *Chemical Speciation in the Environment*. Blackie Academic & Professional, London,1995.

VERMA, M.K. *et al. The traffic linked urban ambient air superfine and ultrafine PM1 mass concentration, contents of pro–oxidant chemicals, and their seasonal drifts in Lucknow, India.* Atmospheric Pollution Research. v. 5, n.4,p. 677-685,2004.

VOUTSA, D.; SAMARA, C. *Labile and bioaccessible fractions of heavy metals in the airborne particulate matter from urban and industrial area*. Atmospheric Environment. v.36, p.3583-3590,2002.

WANG, D. G. *et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust and surface soil: Comparisons of concentration, profile, and source*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, v. 56, n. 2, p. 173–180, 2009.

WANG, G., *et al. DeepIGeoS: A Deep Interactive Geodesic Framework for Medical Image Segmentation.* IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence. v.41, p.1559–1572, 2019b.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Apresenta informações sobre a saúde e a Organização Mundial de Saúde. Disponível em: < https://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/cities/en/>. Acesso em: 12 nov. 2018.

ZANG. Z. *et al. Exposure to ambient particulate matter air pollution, blood pressure and hypertension in children and adolescents: A national cross-sectional study in China. Environment International* . Elsevier, v. 128, p. 103-108,2019.

APÊNDICES:

APÊNDICE A: Dados das amostragens

Controle PESAGEM Filtros para Amostragem							
Filtro	Amostrador	Estágio	Data da Amostragem	Peso inicial(g)	Peso Final(g)	massa particulado (g)	massa particulado (µg)
1	MOUDI	Entrada (18 µm)	29/03 à 03/04/19	0,1139	0,1141	0,0002	200
2	MOUDI	01 (10 µm)		0,1125	0,1130	0,0005	500
3	MOUDI	02 (5,6 µm)		0,1133	0,1137	0,0004	400
4	MOUDI	03 (3,2 µm)		0,1147	0,1152	0,0005	500
5	MOUDI	04 (1,8 µm)		0,1124	0,1128	0,0004	400
6	MOUDI	05 (1,0 µm)		0,1136	0,1145	0,0009	900
7	MOUDI	06 (0,56 µm)		0,1116	0,1122	0,0006	600
8	MOUDI	07 (0,32 µm)		0,1117	0,1121	0,0004	400
9	MOUDI	08 (0,18 µm)		0,1120	0,1128	0,0008	800
10	MOUDI	09 (0,10 µm)		0,1130	0,1137	0,0007	700
11	MOUDI	10 (0,056 µm)		0,1135	0,1142	0,0007	700
1	MOUDI	Entrada (18 µm)	06/04 à 11/04/19	0,1121	0,1124	0,0003	300
2	MOUDI	01 (10 µm)		0,1147	0,1155	0,0008	800
3	MOUDI	02 (5,6 µm)		0,1136	0,1140	0,0004	400
4	MOUDI	03 (3,2 µm)		0,1117	0,1121	0,0004	400
5	MOUDI	04 (1,8 µm)		0,1133	0,1142	0,0009	900
6	MOUDI	05 (1,0 µm)		0,1125	0,1139	0,0014	1400
7	MOUDI	06 (0,56 µm)		0,1140	0,1150	0,0010	1000
8	MOUDI	07 (0,32 µm)		0,1115	0,1128	0,0013	1300
9	MOUDI	08 (0,18 µm)		0,1135	0,1141	0,0006	600
10	MOUDI	09 (0,10 µm)		0,1110	0,1119	0,0009	900
11	MOUDI	10 (0,056 µm)		0,1128	0,1143	0,0015	1500
1	MOUDI	Entrada (18 µm)	14/04 à 19/04/19	0,1109	0,1111	0,0002	200

2	MOUDI	01 (10 µm)		0,1127	0,1131	0,0004	400
3	MOUDI	02 (5,6 µm)		0,1130	0,1134	0,0004	400
4	MOUDI	03 (3,2 µm)		0,1119	0,1121	0,0002	200
5	MOUDI	04 (1,8 µm)		0,1141	0,1150	0,0009	900
6	MOUDI	05 (1,0 µm)		0,1138	0,1145	0,0007	700
7	MOUDI	06 (0,56 µm)		0,1112	0,1121	0,0009	900
8	MOUDI	07 (0,32 µm)		0,1128	0,1138	0,0010	1000
9	MOUDI	08 (0,18 µm)		0,1137	0,1145	0,0008	800
10	MOUDI	09 (0,10 µm)		0,1122	0,1130	0,0008	800
11	MOUDI	10 (0,056 µm)		0,1143	0,1149	0,0006	600
1	MOUDI	Entrada (18 µm)	22/04 à 27/04/19	0,1121	0,1125	0,0004	400
2	MOUDI	01 (10 µm)		0,1136	0,1140	0,0004	400
3	MOUDI	02 (5,6 µm)		0,1140	0,1143	0,0003	300
4	MOUDI	03 (3,2 µm)		0,1130	0,1137	0,0007	700
5	MOUDI	04 (1,8 µm)		0,1117	0,1129	0,0012	1200
6	MOUDI	05 (1,0 µm)		0,1128	0,1136	0,0008	800
7	MOUDI	06 (0,56 µm)		0,1137	0,1148	0,0011	1100
8	MOUDI	07 (0,32 µm)		0,1130	0,1141	0,0011	1100
9	MOUDI	08 (0,18 µm)		0,1126	0,1135	0,0009	900
10	MOUDI	09 (0,10 µm)		0,1111	0,1126	0,0015	1500
11	MOUDI	10 (0,056 µm)		0,1119	0,1131	0,0012	1200
1	MOUDI	Entrada (18 µm)	29/04 à 04/05/19	0,1134	0,1135	0,0001	100
2	MOUDI	01 (10 µm)		0,1115	0,1119	0,0004	400
3	MOUDI	02 (5,6 µm)		0,1120	0,1126	0,0006	600
4	MOUDI	03 (3,2 µm)		0,1143	0,1151	0,0008	800
5	MOUDI	04 (1,8 µm)		0,1133	0,1142	0,0009	900
6	MOUDI	05 (1,0 µm)		0,1117	0,1130	0,0013	1300
7	MOUDI	06 (0,56 µm)		0,1110	0,1122	0,0012	1200

8	MOUDI	07 (0,32 µm)		0,1124	0,1136	0,0012	1200
9	MOUDI	08 (0,18 µm)		0,1134	0,1142	0,0008	800
10	MOUDI	09 (0,10 µm)		0,1128	0,1137	0,0009	900
11	MOUDI	10 (0,056 µm)		0,1116	0,1130	0,0014	1400
1	MOUDI	Entrada (18 µm)	07/05 à 12/05/19	0,1127	0,1128	0,0001	100
2	MOUDI	01 (10 µm)		0,1136	0,1137	0,0001	100
3	MOUDI	02 (5,6 µm)		0,1118	0,1120	0,0002	200
4	MOUDI	03 (3,2 µm)		0,1111	0,1119	0,0008	760
5	MOUDI	04 (1,8 µm)		0,1135	0,1140	0,0005	500
6	MOUDI	05 (1,0 µm)		0,1140	0,1147	0,0007	700
7	MOUDI	06 (0,56 µm)		0,1113	0,1118	0,0005	550
8	MOUDI	07 (0,32 µm)		0,1134	0,1142	0,0008	800
9	MOUDI	08 (0,18 µm)		0,1116	0,1123	0,0007	700
10	MOUDI	09 (0,10 µm)		0,1135	0,1141	0,0006	600
11	MOUDI	10 (0,056 µm)		0,1139	0,1147	0,0008	800
1	MOUDI	Entrada (18 µm)	15/05 à 20/05/19	0,1114	0,1116	0,0002	200
2	MOUDI	01 (10 µm)		0,1132	0,1135	0,0003	300
3	MOUDI	02 (5,6 µm)		0,1141	0,1142	0,0001	100
4	MOUDI	03 (3,2 µm)		0,1113	0,1120	0,0008	750
5	MOUDI	04 (1,8 µm)		0,1118	0,1126	0,0008	800
6	MOUDI	05 (1,0 µm)		0,1132	0,1138	0,0006	600
7	MOUDI	06 (0,56 µm)		0,1142	0,1150	0,0008	800
8	MOUDI	07 (0,32 µm)		0,1117	0,1127	0,0010	1000
9	MOUDI	08 (0,18 µm)		0,1134	0,1144	0,0010	1000
10	MOUDI	09 (0,10 µm)		0,1114	0,1118	0,0004	430
11	MOUDI	10 (0,056 µm)		0,1126	0,1133	0,0007	700
1	MOUDI	Entrada (18 µm)	23/05 à 28/05/19	0,1121	0,1124	0,0003	300
2	MOUDI	01 (10 µm)		0,1114	0,1117	0,0003	300
3	MOUDI	02 (5,6 µm)		0,1136	0,1140	0,0004	400

4	MOUDI	03 (3,2 µm)		0,1141	0,1145	0,0004	400
5	MOUDI	04 (1,8 µm)		0,1136	0,1142	0,0006	600
6	MOUDI	05 (1,0 µm)		0,1127	0,1133	0,0006	600
7	MOUDI	06 (0,56 µm)		0,1133	0,1139	0,0006	600
8	MOUDI	07 (0,32 µm)		0,1126	0,1132	0,0006	600
9	MOUDI	08 (0,18 µm)		0,1131	0,1136	0,0005	500
10	MOUDI	09 (0,10 µm)		0,1140	0,1147	0,0007	700
11	MOUDI	10 (0,056 µm)		0,1134	0,1143	0,0009	900

APÊNDICE B: Médias concentrações do MP nas quatro frações.

ngm-3	FRAÇÃO_NANO Médias	FRAÇÃO_ULTRAFINO Médias	FRAÇÃO_FINO Médias	FRAÇÃO_GROSSO Médias	Total
Cd	0,17	0,20	0,26	0,22	0,85
Co	2,98	2,71	2,59	2,39	10,67
Cu	12,04	12,16	12,25	12,27	48,72
Ni	4,11	4,26	3,65	4,21	16,24
Ag	0,37	0,52	0,55	0,51	1,95
Bi	3,84	5,91	4,48	4,99	19,23
Pb	49,71	53,90	54,87	64,13	222,60
Cr	4,67	5,13	5,18	4,98	19,96
Sn	3,85	4,63	3,74	3,90	16,13
Sr	150,34	140,61	140,50	144,40	575,85
Mn	12,11	9,61	9,50	9,27	40,48
Ti	9,87	5,45	5,80	5,82	26,94
Li	1,38	0,71	0,58	0,61	3,28
Mo	2,77	3,63	4,06	3,72	14,17
Te	3,16	5,65	4,81	5,52	19,14
V	1,29	1,70	2,13	2,43	7,55
Fe	279,81	227,97	243,74	246,56	998,09
Mg	791,11	638,12	640,95	628,07	2698,26
Zr	12,90	15,30	15,07	15,77	59,04
Tl	3,21	3,46	3,90	4,26	14,84
Se	1,33	2,98	1,93	1,80	8,04
P	41,89	64,71	51,37	65,38	223,36
S	519,87	457,54	415,00	433,19	1825,60
Rh	1,43	1,89	1,64	2,06	7,02
Pt	1,48	0,98	1,16	1,74	5,36
W	91,67	99,36	99,88	101,84	392,75
As	2,86	2,55	2,70	1,54	9,65
Sb	3,35	4,46	5,37	4,28	17,46

APÊNDICE C: Resultados dos cálculos dos fatores de enriquecimento para as quatro frações de MP analisadas e FE total.

FRAÇÃO_NANO	**Crosta natural (ppb)**	**ng m^{-3}**	**Fe**	**Categorias do fator de enriquecimento**
Cádmio	1,50E+02	0,17	**258,66**	E
Cobalto	30000	2,98	**22,37**	ME
Cobre	6,80E+04	12,04	**39,87**	ME
Níquel	9,00E+04	4,11	**10,27**	ME
Prata	80	0,37	**1033,24**	E
Tálio	530	3,21	**1363,64**	E
Bismuto	25	3,84	**34616,55**	E
Chumbo	1,00E+04	49,71	**1119,15**	E
Cromo	1,40E+05	4,67	7,51	
Estanho	2200	3,85	**394,42**	E
Estrôncio	360000	150,34	**94,02**	ME
Manganês	1100000	12,11	2,48	
Titânio	6,60E+06	9,87	0,34	
Lítio	17000	1,38	**18,29**	ME
Molibdênio	1100	2,77	**566,40**	E
Telúrio	1	3,16	**711636,89**	E
Vanádio	190000	1,29	1,53	
Ferro	6,30E+07	279,81	1,00	
Magnésio	2,90E+07	791,11	6,14	
Zircônio	1,30E+05	12,90	**22,34**	ME
Selênio	50	1,33	**5973,25**	E
Fósforo	1000000	41,89	9,43	
Enxofre	420000	519,87	**278,69**	E
Ródio	0,7	1,43	**460636,51**	E
Platina	37	1,48	**9011,05**	E
Tungstênio	1,10E+03	91,67	**18762,23**	E
Arsênio	2100	2,86	**306,36**	E
Antimônio	2,00E+02	3,35	**3775,33**	E

FRAÇÃO_ULTRAFINO	Crosta natural (ppb)	ng m^{-3}	Fe	Categorias do fator de enriquecimento
Cádmio	1,50E+02	0,20	**368,11**	E
Cobalto	30000	2,71	**24,95**	ME
Cobre	6,80E+04	12,16	**49,41**	ME
Níquel	9,00E+04	4,26	**13,09**	ME
Prata	80	0,52	**1805,89**	E
Tálio	530	3,46	**1804,10**	E
Bismuto	25	5,91	**65358,19**	E
Chumbo	1,00E+04	53,90	**1489,66**	E
Cromo	1,40E+05	5,13	10,13	
Estanho	2200	4,63	**581,34**	E
Estrôncio	360000	140,61	**107,94**	ME
Manganês	1100000	9,61	2,41	
Titânio	6,60E+06	5,45	0,23	
Lítio	17000	0,71	**11,58**	ME
Molibdênio	1100	3,63	**911,46**	E
Telúrio	1	5,65	**1560217,27**	E
Vanádio	190000	1,70	2,48	
Ferro	6,30E+07	227,97	1,00	
Magnésio	2,90E+07	638,12	6,08	
Zircônio	1,30E+05	15,30	**32,52**	ME
Selênio	50	2,98	**16497,46**	E
Fósforo	1000000	64,71	**17,88**	ME
Enxofre	420000	457,54	**301,05**	E
Ródio	0,7	1,89	**747173,02**	E
Platina	37	0,98	**7289,38**	E
Tungstênio	1,10E+03	99,36	**24963,05**	E
Arsênio	2100	2,55	**335,61**	E
Antimônio	2,00E+02	4,46	**6156,32**	E

FRAÇÃO_FINO	Crosta natural (ppb)	ng m^{-3}	Fe	Categorias do fator de enriquecimento
Cádmio	1,50E+02	0,26	**450,18**	E
Cobalto	30000	2,59	**22,30**	ME
Cobre	6,80E+04	12,25	**46,56**	ME
Níquel	9,00E+04	3,65	**10,50**	ME
Prata	80	0,55	**1765,51**	E
Tálio	530	3,90	**1901,94**	E
Bismuto	25	4,48	**46343,67**	E
Chumbo	1,00E+04	54,87	**1418,11**	E
Cromo	1,40E+05	5,18	9,56	
Estanho	2200	3,74	**439,90**	E
Estrôncio	360000	140,50	**100,88**	ME
Manganês	1100000	9,50	2,23	
Titânio	6,60E+06	5,80	0,23	
Lítio	17000	0,58	8,77	
Molibdênio	1100	4,06	**953,50**	E
Telúrio	1	4,81	**1243328,08**	E
Vanádio	190000	2,13	2,89	
Ferro	6,30E+07	243,74	1,00	
Magnésio	2,90E+07	640,95	5,71	
Zircônio	1,30E+05	15,07	**29,96**	ME
Selênio	50	1,93	**9981,44**	E
Fósforo	1000000	51,37	**13,28**	ME
Enxofre	420000	415,00	**255,39**	E
Ródio	0,7	1,64	**605758,78**	E
Platina	37	1,16	**8117,44**	E
Tungstênio	1,10E+03	99,88	**23468,27**	E
Arsênio	2100	2,70	**332,14**	E
Antimônio	2,00E+02	5,37	**6934,51**	E

FRAÇÃO_GROSSO	**Crosta natural (ppb)**	**ng m^{-3}**	**Fe**	**Categorias do fator de enriquecimento**
Cádmio	1,50E+02	0,22	**369,58**	E
Cobalto	30000	2,39	**20,39**	ME
Cobre	6,80E+04	12,27	**46,10**	ME
Níquel	9,00E+04	4,21	**11,96**	ME
Prata	80	0,51	**1634,83**	E
Tálio	530	4,26	**2053,78**	E
Bismuto	25	4,99	**51022,06**	E
Chumbo	1,00E+04	64,13	**1638,51**	E
Cromo	1,40E+05	4,98	9,09	
Estanho	2200	3,90	**453,51**	E
Estrôncio	360000	144,40	**102,49**	ME
Manganês	1100000	9,27	2,15	
Titânio	6,60E+06	5,82	0,23	
Lítio	17000	0,61	9,18	
Molibdênio	1100	3,72	**863,07**	E
Telúrio	1	5,52	**1411118,56**	E
Vanádio	190000	2,43	3,26	
Ferro	6,30E+07	246,56	1,00	
Magnésio	2,90E+07	628,07	5,53	
Zircônio	1,30E+05	15,77	**31,00**	ME
Selênio	50	1,80	**9208,04**	E
Fósforo	1000000	65,38	**16,71**	ME
Enxofre	420000	433,19	**263,54**	E
Ródio	0,7	2,06	**750927,57**	E
Platina	37	1,74	**12037,66**	E
Tungstênio	1,10E+03	101,84	**23656,77**	E
Arsênio	2100	1,54	**187,79**	E
Antimônio	2,00E+02	4,28	**5470,91**	E

Total	**Crosta natural (ppb)**	**ng m^{-3}**	**Fe**	**Categorias do fator de enriquecimento**
Cádmio	1,50E+02	0,85	**357,83**	E
Cobalto	30000	10,67	**22,45**	ME
Cobre	6,80E+04	48,72	**45,22**	ME
Níquel	9,00E+04	16,24	**11,39**	ME
Prata	80	1,95	**1537,16**	E
Tálio	530	14,84	**1767,38**	E
Bismuto	25	19,23	**48554,74**	E
Chumbo	1,00E+04	222,60	**1405,09**	E
Cromo	1,40E+05	19,96	9,00	
Estanho	2200	16,13	**462,82**	E
Estrôncio	360000	575,85	**100,97**	ME
Manganês	1100000	40,48	2,32	
Titânio	6,60E+06	26,94	0,26	
Lítio	17000	3,28	**12,18**	ME
Molibdênio	1100	14,17	**813,04**	E
Telúrio	1	19,14	**1208097,82**	E
Vanádio	190000	7,55	2,51	
Ferro	6,30E+07	998,09	1,00	
Magnésio	2,90E+07	2698,26	5,87	
Zircônio	1,30E+05	59,04	**28,66**	ME
Selênio	50	8,04	**10155,00**	E
Fósforo	1000000	223,36	**14,10**	ME
Enxofre	420000	1825,60	**274,36**	E
Ródio	0,7	7,02	**633235,07**	E
Platina	37	5,36	**9147,25**	E
Tungstênio	1,10E+03	392,75	**22536,91**	E
Arsênio	2100	9,65	**290,05**	E
Antimônio	2,00E+02	17,46	**5509,53**	E

ANEXOS

ANEXO 1: Exemplos dos certificados dos MPR utilizados para a análise em ICP-OES.

125 Market Street
New Haven, CT 06513
USA

Tel (203)786-5290
Fax (203)786-5287
www.AccuStandard.com

AccuStandard® Inc.

CERTIFICATE OF ANALYSIS

AccuTrace™ Reference Standard

Catalog No: ICP-08N-1
Description: Cadmium ICP Standard
Element: Cadmium (Cd)
SRM: 3108
Lot: 215125117
Matrix: 2% Nitric acid
Hazards: CORROSIVE - *Refer to SDS for safety info*

Danger 1

Date Certified: Jan 4, 2016
Expiration: Jan 4, 2021
Concentration: 1000 µg/mL
Density: 1.013 g/mL
Sample Size: 100 mL
Components: 1
Storage Condition: Ambient (>5 °C)

Included on ISO/IEC 17025 Scope of Accreditation: Yes

Included on ISO Guide 34 Scope of Accreditation: Yes

Elements in µg/mL

Ag	nd<0.02	Ce	nd<0.2	Gd	nd<0.02	Lu	nd<0.02	Pb	nd<0.2	Sc	nd<0.02	Tl	nd<0.02
Al	nd<0.02	Co	nd<0.02	Ge	nd<0.2	Mg	nd<0.02	Pd	nd<0.2	Se	nd<0.2	Ti	nd<0.2
As	nd<0.2	Cr	nd<0.02	Hf	nd<0.02	Mn	nd<0.02	Pr	nd<0.2	Si	nd<0.2	Tm	nd<0.02
Au	nd<0.02	Cs	N/A	Hg	nd<0.2	Mo	nd<0.02	Pt	nd<0.2	Sm	nd<0.2	U	nd<0.2
B	nd<0.2	Cu	nd<0.02	Ho	nd<0.02	Na	nd<0.02	Rb	N/A	Sn	nd<0.02	V	nd<0.02
Ba	nd<0.02	Dy	nd<0.02	In	nd<0.2	Nb	nd<0.2	Re	N/A	Sr	nd<0.02	W	N/A
Be	nd<0.02	Er	nd<0.02	Ir	nd<0.2	Nd	nd<0.02	Rh	nd<0.2	Ta	nd<0.2	Y	nd<0.02
Bi	nd<0.2	Eu	nd<0.02	K	nd<0.2	Ni	nd<0.02	Ru	nd<0.02	Tb	nd<0.02	Yb	nd<0.02
Ca	nd<0.02	Fe	nd<0.02	La	nd<0.02	Os	N/A	S	N/A	Te	N/A	Zn	nd<0.02
Cd	*	Ga	nd<0.02	Li	nd<0.02	P	N/A	Sb	nd<0.2	Th	nd<0.02	Zr	nd<0.02

This solution was assayed titrimetrically, using EDTA which was standardized against NIST SRM #928 (lead nitrate).
The gravimetric uncertainty for this product is ±0.24%. The CRM uncertainty is ±5%. See reverse side for details.
In order to verify the concentration(s), the final solution was checked by plasma emission spectroscopy (ICP) against material traceable to the above listed NIST SRM(s).
We use the highest purity raw materials available to minimize impurity levels in the final solution. Typically 99.999%+ pure starting materials are used as well as high purity acids and ASTM Type I 18 megohm deionized water.
All trace level elemental impurities were determined via plasma emission spectroscopy on the concentrate.
All glassware used in preparation is Class A and calibrated regularly.
All weights are traceable through NIST, Test No. 822-275872-11
All bottles are acid leached and triple rinsed with deionized water prior to use.
Use good laboratory procedure when diluting this product. Shake bottle prior to use and do not pipette directly out of the bottle. Use only cleaned Class A volumetric glassware.
We certify the accuracy of this standard to be ±0.5% of the stated value until its expiration date provided it is kept tightly capped and stored under the conditions stated above.

Certified By: Lydia Snyder
Lydia Snyder, Inorganic QC Manager

For use in routine laboratory analysis.

AccuStandard is accredited to ISO Guide 34, ISO/IEC 17025 and certified to ISO 9001

AccuStandard

QR-ORG/INO-001
Rev. 7/11

CERTIFICATION REPORT

1. **Quality Documentation:** This certificate is designed in accordance with ISO Guide 31 (Reference Materials - Contents of Certificates and Labels) and ISO Guide 35 (Reference Materials – General and Statistical Principles for Certification).

2. **Quality Standards:**

   ISO Guide 34 - General Requirements for the Competence of Reference Material Producers ACLASS Certificate Number AR-1463

   ISO/IEC 17025:2005 - General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories ACLASS Certificate Number AT-1339

   ISO 9001:2008 Quality Management System - Requirements Eagle Registrations Certificate Number 3774

3. **Intended Use:** The product covered by this certificate is designed for calibration or for use in quality control procedures for the specified chemical compounds listed on the reverse side. This product can be used for quantification and/or identification. This product can also be used as a reference material to validate analytical procedures, subject to the conditions under Section 11. If dilution is required, use only Class A glassware and diluent compatible with all certified analytes in this preparation. All solutions should be thoroughly mixed prior to use.

4. **Raw Materials:** Reference standards are prepared from the highest quality starting materials with defined purities. All analytes and solvents are obtained from pre-qualified vendors and then analyzed or evaluated prior to use.

5. **Manufacturing:** All balances are calibrated daily using an in-house procedure with weights that are compared annually to master weights and traceable to NIST. The balances are also calibrated annually by an ISO/IEC 17025 accredited calibration laboratory. Please refer to the NIST test number listed on the front of this certificate. Class A glassware is used in the manufacture and quality control of all standards and calibrated using an in-house procedure. Good Laboratory Practices have been used throughout the preparation of this CRM.

6. **Homogeneity Assessment:** Homogeneity of the finished product is assessed by analyzing sample batches or by other methods consistent with the intended use of the product and by procedures that comply with the appropriate Quality System requirements, and ISO Guide 35.

7. **Stability Assessment:** The manufacturer guarantees the stability of this solution through the expiration date stated on the label, when handled and stored according to the conditions stated on the label. To ensure a uniform solution, mix the contents of the sealed container thoroughly prior to use. Care should be taken not to contaminate the contents of the original container.

8. **Analytical Quality Control:** Products are tested by validated analytical methods specified in the manufacturer's quality system.

9. **Uncertainty Statistics and Confidence Limits:** The uncertainty values as stated on the face of this certificate have been determined using the EURACHEM/CITAC Guide (Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement). We have evaluated both Type A (based on a series of observations) and Type B (manufacturers specifications and calibration data) factors and report a combined expanded uncertainty equal to the positive square root of the total variance of the uncertainty of the components using the following formula: $u_m = \sqrt{(u(P))^2 + (u(m))^2 + (u(V))^2}$. The expanded uncertainty, U, assumes a normal distribution and a coverage factor of k=2 is chosen using approximately a 95% confidence level. Laboratories accredited to ISO/IEC 17025 and ISO Guide 34 are required to estimate uncertainty budgets associated with the measurements they make. However, for analysis, the certified value should be used as the actual value.

10. **Warranties:** The manufacturer warrants that its products shall conform to the description of such products as provided in its catalog or on the specific product label. This warranty is exclusive, and the manufacturer makes no other warranty, express or implied, including any implied warranty of merchantability or fitness for any particular purpose.

11. **Legal Notice and Limit of Liability:** This product is for routine laboratory analysis and research purposes only. Due to the hazardous nature, only trained personnel should handle this product. The company's liability will be limited to replacement of product or refund of purchase price. Notice of claims must be made within thirty (30) days from date of delivery.

Absolute Standards, Inc.
800-368-1131
www.absolutestandards.com

Certified Reference Material CRM

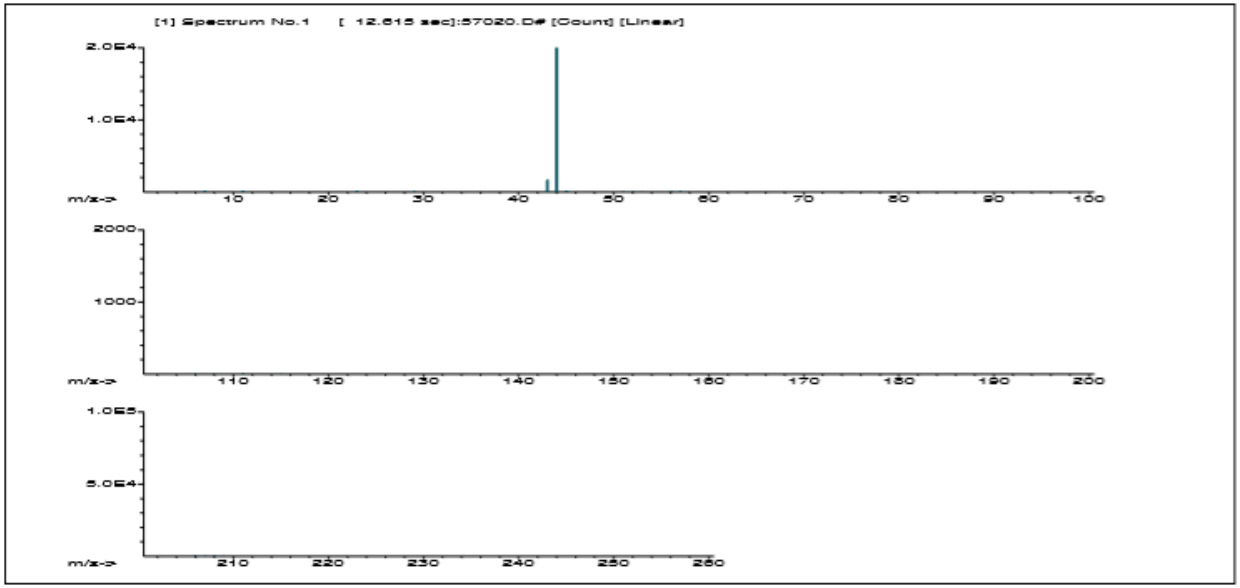
ISO 9001 QS Registered
ISO 17025-34-35-43 Accredited
Scopes: http://AbsoluteStandards.com

CERTIFIED WEIGHT REPORT:

		Lot #	Solvent:		
Part Number:	57020				
Lot Number:	030317				
Description:	Calcium (Ca)				
		2.0%	40.0 (mL)	Nitric Acid	
Expiration Date:	030320				
Recommended Storage:	Ambient (20 °C)				
Nominal Concentration (µg/mL):	1000				
NIST Test Number:	822-275872-11	5E-05	Balance Uncertainty		
Volume shown below was diluted to (mL):	1999.08	0.058	Flask Uncertainty		

Formulated By:	Lawrence Barry	030317
Reviewed By:	Pedro L. Rentas	030317

Compound	Part Number	Lot Number	Dilution Factor	Initial Vol. (mL)	Uncertainty Pipette	Nominal Conc. (µg/mL)	Initial Conc. (µg/mL)	Final Conc. (µg/mL)	Expanded Uncertainty +/- (µg/mL)	SDS Information (Solvent Safety Info. On Attached pg.) CAS#	OSHA PEL (TWA)	LD50	NIST SRM
1. Calcium carbonate (Ca)	58120	101916	0.1000	199.9	0.013	1000	10001.6	1000.0	2.0	471-34-1	7 mg/m3	orl-rat 4 g/kg	3109a



Instrumental Analysis by Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (ICP-MS):

Trace Metals Verification by ICP-MS (µg/mL)																		
Al	<0.02	Cd	<0.02	Dy	<0.02	Hf	<0.02	Li	<0.02	Ni	<0.02	Pr	<0.02	Se	<0.2	Tb	<0.02	W	<0.02
Sb	<0.02	Ca	T	Er	<0.02	Ho	<0.02	Lu	<0.02	Nb	<0.02	Re	<0.02	Si	<0.02	Te	<0.02	U	<0.02
As	<0.2	Ce	<0.02	Eu	<0.02	In	<0.02	Mg	<0.01	Os	<0.02	Rh	<0.02	Ag	<0.02	Tl	<0.02	V	<0.02
Ba	<0.02	Cs	<0.02	Gd	<0.02	Ir	<0.02	Mn	<0.02	Pd	<0.02	Rb	<0.02	Na	<0.2	Th	<0.02	Yb	<0.02
Be	<0.01	Cr	<0.02	Ga	<0.02	Fe	<0.2	Hg	<0.2	P	<0.02	Ru	<0.02	Sr	<0.02	Tm	<0.02	Y	<0.02
Bi	<0.02	Co	<0.02	Ge	<0.02	La	<0.02	Mo	<0.02	Pt	<0.02	Sm	<0.02	S	<0.02	Sn	<0.02	Zn	<0.02
B	<0.02	Cu	<0.02	Au	<0.02	Pb	<0.02	Nd	<0.02	K	<0.2	Sc	<0.02	Ta	<0.02	Ti	<0.02	Zr	<0.02

(T)= Target analyte

Physical Characterization:

Certified by:

Homogeneity: No heterogeneity was observed in the preparation of this standard.

* The certified value is the concentration calculated from gravimetric and volumetric measurements unless otherwise stated.
* Purified acids, 18.2 megohm deionized water, calibrated Class A glassware and the highest purity raw materials are used in the preparation of all standards.
* All standard containers are meticulously cleaned prior to use.
* Standards are prepared gravimetrically using balances that are calibrated with weights traceable to NIST (see above).
* Standards are certifed (+/-) 0.5% of the stated value, unless otherwise stated.
* All standards should be stored with caps tight and under appropriate laboratory conditions.
* Uncertainty Reference: Taylor, B.N. and Kuyat, C.E., "Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Result," NIST Technical Note 1297, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. (1994).