



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Engenharia

Renata Simões Silveira

Avaliação da influência das emissões de navios na distribuição de tamanhos e concentrações de metais e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no material particulado na Baía de Guanabara (Rio de Janeiro, Brasil)

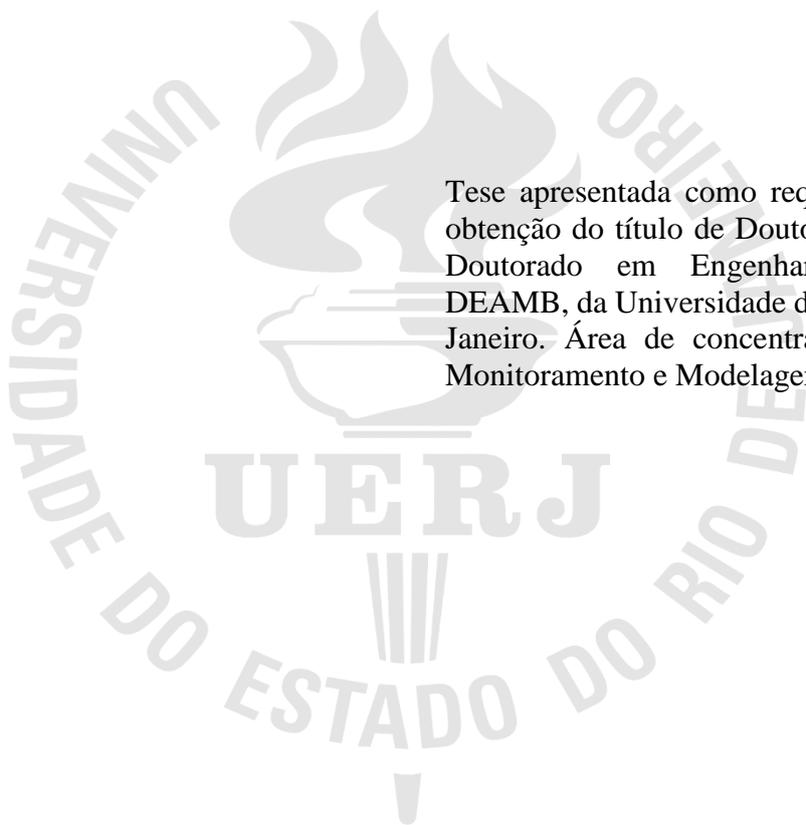
Rio de Janeiro

2022

Renata Simões Silveira

Avaliação da influência das emissões de navios na distribuição de tamanhos e concentrações de metais e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no material particulado na Baía de Guanabara (Rio de Janeiro, Brasil)

Tese apresentada como requisito final para a obtenção do título de Doutor, ao Programa de Doutorado em Engenharia Ambiental - DEAMB, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Diagnóstico, Monitoramento e Modelagem Ambiental.



Orientador: Prof. Dr. Sergio Machado Corrêa

Rio de Janeiro

2022

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

S587 Silveira, Renata Simões.
Avaliação da influência das emissões de navios na distribuição de tamanhos e concentrações de metais e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no material particulado na Baía de Guanabara (Rio de Janeiro, Brasil) / Renata Simões Silveira. – 2022.
127f.

Orientador: Sergio Machado Corrêa.
Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia ambiental - Teses. 2. Ar - Poluição - Teses. 3. Navios - Teses. 4. Cromatografia a gás - Teses. 5. Metais - Toxicologia - Teses. I. Corrêa, Sergio Machado. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. III. Título.

CDU 614.71

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

Renata Simões Silveira

Avaliação da influência das emissões de navios na distribuição de tamanhos e concentrações de metais e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no material particulado na Baía de Guanabara (Rio de Janeiro, Brasil)

Tese apresentada como requisito final para a obtenção do título de Doutor, ao Programa de Doutorado em Engenharia Ambiental - DEAMB, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Diagnóstico, Monitoramento e Modelagem Ambiental.

Aprovada em 14 de dezembro de 2022.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Sergio Machado Corrêa (Orientador)
Faculdade de Engenharia – UERJ

Prof. Dra. Simone Lorena Quitério de Souza
Instituto Federal do Rio de Janeiro – IFRJ

Prof. Dr. Cleyton Martins da Silva
Universidade Veiga de Almeida – UVA

Prof. Dra. Debora Souza Alvim
Universidade de São Paulo – USP

Prof. Dra. Lilian Lefol Nani Guarieiro
SENAI CIMATEC

Rio de Janeiro

2022

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade que tive de chegar aonde cheguei. Muitas pessoas são capazes, mas não possuem a oportunidade. Ele a deu para mim, não sei por qual motivo. Só sei que não poderia desperdiçá-la.

À minha avó Lia (*in memoriam*) e ao meu avô João (*in memoriam*), por tudo o que fizeram por mim. Queria tanta coisa, a começar pelos dois de volta. Nem que fossem emprestados só no dia da minha defesa para lhes mostrar e dizer que eu consegui! Queria, queria tanto. Mas, não posso. E confesso que isso dói. Mas, logo lembro de tudo. Fecho os olhos - como estou fazendo agora - e lembro do vô me levando e buscando no Pedro II e da vó me buscando no CEFET, no Museu Nacional e no *ballet*. Um dia, enquanto aguardávamos o ônibus no ponto na frente da UERJ, eu disse a ela sonhando “Vó, quando crescer eu vou estudar aqui, se Deus quiser!” e ela completou dizendo “E Ele há de querer!”. Então, sorriu baixinho e volto a dizer: nós conseguimos! Hoje a sua neta é uma UERJiana completa com faculdade, mestrado e doutorado, graças ao amor incondicional de vocês.

À minha mãe, amor da minha vida, por simplesmente TUDO! Sem você, eu nada seria.

À Luna, minha cachorra, que não vai dormir enquanto eu não paro de estudar.

Ao Prof. Dr. Sergio Machado Corrêa, pela valiosa orientação, otimismo, motivação, prestatividade, ideias e colaboração oferecidos no desenvolvimento desta tese.

Ao Dr. Newton de Magalhães Neto, pelo apoio, sugestões, ajuda no uso do R e pela grande contribuição no meu aprendizado.

Ao técnico do laboratório de Resende e à Isabela, pela disponibilidade, atenção e dedicação dispensada no preparo e análises das amostras de MP realizadas pelo ICP-MS.

À Marinha do Brasil, pelos 13 anos (até o momento) de muitas descobertas ao lado de pessoas incríveis, que me inspiraram e ajudaram a me desenvolver como pessoa e como profissional. Algumas dessas pessoas incríveis são: CA Luciana, CMG Da Costa, CMG Italo, CMG Welp, CMG Gúbio, Osmar, Carlão e Edson Reis (BA). Muito obrigada pelo apoio e carinho de todos nesta missão.

À Universidade do Estado do Rio de Janeiro pela oportunidade e privilégio de fazer o doutorado em Engenharia Ambiental.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização deste sonho. Muito obrigada!

Um homem precisa viajar. Por sua conta, não por meio de histórias, imagens, livros ou TV. Precisa viajar por si, com seus olhos e pés, para entender o que é seu. Para um dia plantar as suas árvores e dar-lhes valor. Conhecer o frio para desfrutar o calor. E o oposto. Sentir a distância e o desabrigo para estar bem sob o próprio teto. Um homem precisa viajar para lugares que não conhece para quebrar essa arrogância que nos faz ver o mundo como o imaginamos, e não simplesmente como é ou pode ser; que nos faz professores e doutores do que não vimos, quando deveríamos ser alunos, e simplesmente ir ver.

Amyr Klink

RESUMO

SILVEIRA, R. S. *Avaliação da influência das emissões de navios na distribuição de tamanhos e concentrações de metais e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no material particulado na Baía de Guanabara (Rio de Janeiro, Brasil)*. 2022. 127 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Nas crescentes frotas marítimas, navios movidos a combustíveis fósseis são amplamente utilizados e responsáveis por emissões atmosféricas como o Material Particulado (MP). Quando inalados, podem causar sérios danos ao corpo e afetar órgãos internos, devido ao tamanho das partículas, em escala nanométrica. A Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição por Navios (MARPOL) regulamenta os padrões de emissões de motores diesel marítimos. No entanto, embora apresentem riscos à saúde humana e ao meio ambiente, os metais e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) presentes no MP não são contemplados pela legislação nacional vigente. Este estudo baseia-se nos resultados da amostragem de MP na atmosfera da Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brasil, no período de outubro de 2019 a janeiro de 2021, totalizando 57 amostras, com duração de 24 horas, por meio do impactador em cascata MOUDI, seguido de abertura ácida do MP coletado e posterior análise química por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) para a determinação da concentração de Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, V e Zn. Nas partículas grossas, os valores médios variaram de 0,11 ng m⁻³ para Ba a 24,9 ng m⁻³ para Fe; nas partículas finas, de 0,07 ng m⁻³ para Co a 25,0 ng m⁻³ para Fe; nas partículas ultrafinas, de 0,11 ng m⁻³ para Ba a 9,71 ng m⁻³ para Fe. Finalmente, as nanopartículas de Ba e Ca não foram detectadas e o valor máximo obtido foi de 5,32 ng m⁻³ para Mn. Além disso, foi realizada uma análise química por Cromatografia de fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM) para a determinação da concentração de Antraceno (ANT), Benzo(a)antraceno (BaA), Benzo(b)fluoranteno (BbF), Benzo(k)fluoranteno (BkF), Criseno (CRY), Fluoranteno (FLT), Fenantreno (PHE) e Pireno (PYR). Nas partículas grossas, os valores médios variaram de 0,46 ng m⁻³ para FLT a 6,07 ng m⁻³ para PHE; nas partículas finas, de 0,518 a 4,204 ng m⁻³ para PHE; nas partículas ultrafinas, FLT não foi detectado e o valor máximo obtido foi de 4,787 ng m⁻³ para PHE. Nas nanopartículas, FLT também não foi detectado e o valor máximo obtido também foi para o PHE, no valor de 2,425 ng m⁻³. Não foi observada uma participação significativa das emissões dos navios para a concentração de metais na Baía de Guanabara. Porém, pode-se verificar uma contribuição do PHE das emissões dos navios na poluição da atmosfera local.

Palavras-chave: Poluição atmosférica. Emissões. Navios. Material particulado. Metais. HPA. ICP-MS. CG-EM.

ABSTRACT

SILVEIRA, R. S. *Evaluation of the influence of shipping emissions on the distribution of sizes and concentrations of metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter in Guanabara Bay (Rio de Janeiro, Brazil)*. 2022. 127 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

In the world of growing maritime fleets, ships powered by fossil fuels are being widely used, that are responsible for atmospheric emissions such as Particulate Matter (PM). When inhaled, these can cause serious injury to the body and affect internal organs, because the particle size is on a tiny scale. The International Convention for the Prevention of Pollution from Ships (MARPOL) regulates the standards for emissions from marine diesel engines. However, although they pose risks to human health and the environment, the metals and HPA present in PM are not covered by Brazilian national current legislation. This study is based on the results of sampling of PM in the atmosphere of Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil, from October 2019 to January 2021, totaling 57 Examples, lasting 24 hours, by means of the MOUDI cascade impactor, followed by acid opening of the collected PM and subsequent chemical analysis by ICP-MS for the determination of concentration of Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, V and Zn. In coarse particles, the mean values ranged from 0.11 ng m⁻³ for Ba to 24.9 ng m⁻³ for Fe; in fine particles, from 0.07 ng m⁻³ for Co to 25.0 ng m⁻³ for Fe; in ultrafine particles, from 0.11 ng m⁻³ for Ba to 9.71 ng m⁻³ for Fe. Finally, the nanoparticles (Ba and Ca) were not detected, and the maximum value obtained was 5.32 ng m⁻³ for Mn. In addition, a GC-MS analysis was performed for the determination of concentration of Anthracene (ANT), Benzo(a)anthracene (BaA), Benzo(b)fluoranthene (BbF), Benzo(k)fluoranthene (BkF), Chrysene (CRY), Fluoranthene (FLT), Phenanthrene (PHE) and Pyrene (PYR). In coarse particles, the mean values range from 0.46 ng m⁻³ for FLT to 6.07 ng m⁻³ for PHE; in fine particles, from 0.518 to 4.204 ng m⁻³ for PHE; in the ultrafine, FLT was not detected, and the maximum value generated was 4.77 ng m⁻³ for PHE. And in the nanoparticles, FLT was also not detected, and the maximum value obtained was 2.425 ng m⁻³ for PHE. There was no significant participation of ship emissions in the concentration of metals in Guanabara Bay. However, a contribution of PHE from ship emissions to local air pollution can be verified.

Keywords: Air pollution. Emissions. Ships. Particulate matter. Metals. PAH. ICP-MS. GC-EM.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Fluxograma da estrutura da tese.....	20
Figura 2. Efeitos adversos à saúde da poluição do ar.....	26
Figura 3. Evolução Mensal da Movimentação das cargas - 2019 a 2021	29
Figura 4. Principais cargas movimentadas - 2019 a 2021	30
Figura 5. Evolução da Navegação	30
Figura 6. Expectativa de movimentação futura.....	31
Figura 7. Tipos de Navios	34
Figura 8. Protótipo do Navio <i>YARA Birkelandz</i>	35
Figura 9. Navio <i>YARA Birkelandz</i>	36
Figura 10. Terminal Itaoca <i>Offshore</i>	37
Figura 11. Contaminação do sistema respiratório pelo MP	39
Figura 12. Local de amostragem e mapa da Baía da Guanabara, Rio de Janeiro, Brasil.	54
Figura 13. Mapa das regiões do entorno da baía com total de habitantes em 2017 com base em dados do IBGE	55
Figura 14. Carta náutica com alguns navios na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brasil. ...	56
Figura 15. Equipamento utilizado para amostragem – MSP MOUDI 120R.....	56
Figura 16. Membrana após a amostragem.....	57
Figura 17. Estágios do impactador separados em 4 faixas de tamanho.	58
Figura 18. Quantitativo de navios na Baía de Guanabara	59
Figura 19. Teste de Hipóteses – Bilateral ou bicaudal	63
Figura 20. Distribuição média dos metais pelo tamanho das partículas.....	67
Figura 21. <i>Boxplot</i> de todas as amostras de metais distribuídas em 4 tamanhos	69
Figura 22. Distribuição de metais por dia de semana e final de semana.	70
Figura 23. Relação entre os metais no MP, CO e O ₃ por dia de semana.....	71
Figura 24. Comparação das concentrações de metais e do fluxo de navios, veículos e aviões.	72
Figura 25. Matrizes de correlação de Pearson para as 4 faixas de tamanho.....	73
Figura 26. Análise de Componentes Principais para as 4 faixas de tamanho.	74
Figura 27. Resultados do teste de Tukey para metais nos dias de semana e fins de semana. ..	76
Figura 28. Comparação entre a concentração de metais na atmosfera e os combustíveis.	79

Figura 29. Distribuição média dos HPA pelo tamanho das partículas	80
Figura 30. Comparação entre a concentração de HPA na atmosfera e os combustíveis.....	82
Figura 31. <i>Boxplot</i> de todas as amostras de HPA distribuídas em 4 tamanhos.....	83
Figura 32. Distribuição de HPA por dia de semana e final de semana.	83
Figura 33. Relação entre MP (HPA), CO e O ₃ por dia de semana	84
Figura 34. Comparação das concentrações de HPA e do fluxo de navios, veículos e aviões. .	85
Figura 35. Matrizes de Correlação de Pearson para 4 tamanhos de MP para HPA.	86
Figura 36. Análise do Componente Principal (PCA) para os quatro tamanhos de MP.....	87
Figura 37. Percentual de metais e HPA no MP	89
Figura 38. Percentual de metais e HPA no MP	90
Figura 39. Comparação mensal entre metais, HPA e navios.....	91
Figura 40. Recorte histórico das medidas restritivas no Rio de Janeiro.....	92
Figura 41. Comparação, no geral, da média percentual durante o período normal e o lockdown	93
Figura 42. Comparação detalhada da média percentual durante o período normal e o <i>lockdown</i>	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados de busca de palavras-chave nas Bases de Dados	21
Tabela 2. Resultados de busca de palavras-chave na IBICT CAPES	22
Tabela 3. Resultados de busca de palavras-chave no Catálogo de Teses e Dissertações da CAPES.....	23
Tabela 4. Combustíveis utilizados na Marinha do Brasil.....	33
Tabela 5. Tipos de combustíveis por navio	34
Tabela 6. Problemas de saúde relacionadas a cada metal.....	42
Tabela 7. Tipos de fontes dos HPA	45
Tabela 8. HPA prioritários segundo a U.S.EPA.....	46
Tabela 9 Lista dos 8 HPA analisados neste trabalho.....	48
Tabela 10. Toxicidade dos HPA estudados neste trabalho.....	50
Tabela 11. Diretivas europeias para as concentrações metálicas na atmosfera.....	51
Tabela 12. Comparativo das legislações ambientais referentes ao MP, metais e HPA.....	53
Tabela 13. Valores médios das concentrações dos metais no ar ambiente, em ng m^{-3} e no combustível dos navios, em mg kg^{-1}	67
Tabela 14 Valores médios das concentrações dos HPA no ar ambiente, em ng m^{-3}	80
Tabela 15. Valores das razões diagnósticas para as concentrações de HPA obtidas na Baía de Guanabara.....	81
Tabela 16. Valores de BaPeq para os dados obtidos na Baía de Guanabara.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACE	Acenafteno
ACP	Análise de Componente Principal
ACY	Acenaftileno
ANP	Agência Nacional do Petróleo e Gás Natural
ANT	Antraceno
BAA	Benzo(a)antraceno
BAP	Benzo(a)pireno
BBF	Benzo(b)fluoranteno
BGP	Benzo(g,h,i)perileno
BKF	Benzo(k)fluoranteno
CG-EM	Cromatografia de fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
CLRTAP	Convenção sobre Poluição Atmosférica Transfronteiriça de Longo Alcance
CRY	Criseno
DBA	Dibenzo(a,h)antraceno
ECA	Área de Controle de Emissão
FLT	Fluoranteno
FLU	Fluoreno
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
ICP-MS	Plasma Indutivamente Acoplado com Espectrometria de Massas
IMO	<i>International Maritime Organization</i>
IND	Indeno(1,2,3-cd)pireno
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MARPOL	Convenção Internacional para a Prevenção de Poluição por Navios
MP	Material Particulado
MOUDI	<i>Micro-Orifice Uniforme Deposite Impactor</i>
NAP	Naftaleno
NO _x	Óxidos de nitrogênio

ONU	Organização das Nações Unidas
PHE	Fenantreno
MP ₁₀	Material particulado com diâmetro aerodinâmico até 10 µm
MP _{2,5}	Material particulado com diâmetro aerodinâmico até 2,5 µm
PYR	Pireno
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
WHO	<i>World Health Organization</i>

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	14
Objetivos	19
Objetivo Geral	19
Objetivos Específicos	19
Estrutura da Tese	19
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
Buscas nas Bases de Dados	21
1.1.1. Periódicos Capes	21
1.1.2. Biblioteca Digital de Teses e Dissertações IBICT CAPES	22
1.1.3. Catálogo de Teses e Dissertações da CAPES	23
1.1.4. Google Scholar	23
1.2 Poluição Atmosférica	24
1.3 Emissões de Navios	26
1.3.1 Panorama do tráfego de navios	27
1.3.1.1 Panorama do tráfego de navios no Brasil	28
1.3.2 Legislação sobre emissões de navios	31
1.3.2.1 MARPOL	31
1.3.3 Combustíveis utilizados nos navios da Marinha do Brasil	32
1.3.4 Navios sustentáveis	35
1.3.5 Porto Verde	36
1.4 Material Particulado	38
1.5 Metais	39
1.5.1 Riscos associados a cada metal	42
1.5.2 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)	44
1.6 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)	45
1.6.1. Toxicidade dos HPA	50
1.6.2 Cromatografia de fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM)	51
1.7 Legislação ambiental referente ao MP, metais e HPA	51
2. METODOLOGIA	54
2.1 Descrição da Área de Estudo	54

2.2 Amostragem	56
2.3 Extração das amostras para análise de metais e HPA	59
2.4 Análises químicas dos metais	60
2.5 Análises químicas dos HPA	61
2.6 Teste de Hipóteses para Médias de Duas Amostras	62
2.7 Linguagem R	63
2.8 Correlação de Pearson	64
2.9 Análise de Componentes Principais (PCA)	64
2.10 Teste de Tukey	64
2.11 Fator equivalente de Carcinogenicidade, Mutagenicidade e Toxicidade para HPA	65
2.12 Índice de diagnóstico de HPA	65
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
3.1 Resultados dos metais	67
3.2 Análise estatística dos metais	69
3.3 Resultados dos HPA	80
3.4 Análise estatística dos HPA	82
3.4.1. Resultados do CEQ, MEQ e TEQ	87
3.5 Análise estatística dos metais, HPA e navios em conjunto	89
3.6 Análise no contexto da pandemia	92
4. CONCLUSÕES	95
REFERÊNCIAS	97
Apêndice 1. Dados para HPA	107
Apêndice 2. Dados para Metais	117
Apêndice 3. Trabalho Publicado	126
Apêndice 4. Artigo Publicado	127

INTRODUÇÃO

Os navios são amplamente reconhecidos como poluidores do ar e uma importante fonte de poluição urbana nos portos, pois seu transporte por longas distâncias afeta a qualidade do ar da população costeira. No caso do Brasil, a maior parte das cargas internacionais é transportada por via marítima, e o fato de os navios dependerem quase exclusivamente de combustíveis fósseis tem levado a um aumento nas emissões de poluentes atmosféricos.

O perigo para a saúde representado pelo transporte marítimo é muitas vezes ignorado quando comparado com serviços móveis terrestres e fontes fixas de energia. No entanto, inclui atividades como construção, manutenção, desmontagem, pintura, limpeza de casco, remoção de tinta e, sobretudo, destaca-se que sua matriz energética é baseada em óleo diesel pesado com alto teor de enxofre, altamente poluente.

Antes da aplicação dos regulamentos da Organização Marítima Internacional (IMO, 2020), o limite de teor de enxofre dos combustíveis utilizados a bordo dos navios era de 3,5 % m/m (massa por massa) fora das Áreas de Controle de Emissões (ECA), o que era considerado um teor alto, em comparação com o limite atualizado, cujo valor é 0,50 % m/m. Quanto às ECA, o valor padrão (já estabelecido em 2015) de 0,1 % não foi alterado (CONTINI & MERICO, 2021).

Os gases e partículas, denominados de Material Particulado (MP) da combustão do diesel contêm substâncias tóxicas que são prejudiciais à saúde, ao meio ambiente e à atmosfera. Essas substâncias incluem metais e HPA, que são responsáveis por uma série de doenças humanas e as emissões podem ter um impacto local e global.

A Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição por Navios (MARPOL, 1983), estabelece os padrões para as emissões de motores diesel marítimos e outros dispositivos técnicos no Anexo VI (Prevenção de Poluição por Navios - 2005). No entanto, o teor de metais e HPA de emissões desta fonte de poluição não é regulamentado.

A Convenção sobre Poluição Atmosférica Transfronteiriça de Longo Alcance (CLRTAP) de 1979 da Comissão Econômica das Nações Unidas para a Europa (UNECE, 1979), é um tratado regional assinado por 51 Estados-membros do Hemisfério Norte (América do Norte, Europa e Ásia). O objetivo de seu protocolo sobre metais é reduzir e controlar as emissões antrópicas de Pb, Cd e Hg na atmosfera, estabelecendo princípios orientadores. De acordo com este protocolo, quando os metais são transportados através das fronteiras

internacionais, suas emissões podem causar danos aos ecossistemas de importância ambiental e econômica, além de ter um efeito prejudicial à saúde humana.

Os parâmetros regulamentados pela legislação ambiental brasileira vigente são Partículas Totais Suspensas (PTS), MP₁₀ (partículas inaláveis menores que 10 µm), MP_{2,5} (partículas respiráveis menores que 2,5 µm), fumaça, SO₂, CO, O₃, NO₂ e Pb (CONAMA, 2018a). Ressalta-se que os parâmetros atmosféricos MP_{2,5} e Pb não foram contemplados na antiga Resolução. No entanto, o Pb só deve ser monitorado se estipulado pelo órgão ambiental local. Portanto, no Brasil falta um plano nacional de monitoramento da qualidade do ar que inclua valores de referência para metais na atmosfera.

Outro fato importante, não contemplado pela legislação, é a distribuição diferenciada dos compostos quanto ao tamanho das partículas. Em geral, os compostos mais perigosos costumam ser encontrados nas pequenas partículas, onde causam maiores danos e correm o risco de se alojarem nas partes vitais mais profundas do trato respiratório. Além disso, as partículas pequenas podem ser transportadas por distâncias maiores e persistir por longos intervalos de tempo na atmosfera.

O transporte marítimo depende essencialmente da energia dos combustíveis fósseis. Se este modal continuar se expandindo nos próximos anos, com o crescimento do frete e o aumento da exploração de petróleo (*offshore*), a emissão desses poluentes provavelmente aumentará e, com certeza, haverá pressões da sociedade para que se tomem medidas para enfrentar esse problema.

A Organização Marítima Internacional (IMO) é um órgão internacional que regula os assuntos marítimos em escala global e tem realizado vários estudos para entender a natureza das emissões dos navios. É uma agência especializada da Organização das Nações Unidas (ONU) e atualmente possui 174 Estados-membros mais três membros associados (ITF, 2022). Para serem eficazes, quaisquer medidas para reduzir as emissões do transporte marítimo devem ser tomadas em nível internacional.

O principal papel da IMO é estabelecer um marco regulatório para a indústria naval que seja efetivo, universalmente adotado e possa ser implementado por meio da legislação nacional dos Estados-membros. Inicialmente, a IMO era a principal responsável por garantir a segurança dos navios e marítimos, mas agora sua atenção está cada vez mais concentrada na proteção ambiental e na garantia de que os navios não poluam os oceanos e a atmosfera. Segundo a ONU (2020), cerca de 80 % do comércio global é transportado por via marítima, sendo essencial para o crescimento econômico, pois desempenha um papel vital na disseminação da riqueza e na

elevação do padrão de vida das pessoas em todo o mundo.

Com o crescimento do comércio global, a demanda por serviços de navegação também deverá aumentar, assim como o número de navios. De acordo com Paulauskas et al. (2020), no início de 2019, toda a frota mundial consistia em 95.402 navios. Além das atividades de comércio global do transporte marítimo, há uma demanda por passeios marítimos que levou à construção de navios de cruzeiro, capazes de transportar milhares de passageiros pelo mar. Em 2022, a previsão foi de 26 novos navios operando mundialmente e para 2023, estão previstos em estaleiros 22 novos navios (CALIXTO, 2022).

Somente as Partes Signatárias podem fazer cumprir os regulamentos, mas mesmo um navio que arvore a bandeira de uma Parte não Signatária é obrigado a cumpri-los, incluindo os requisitos estabelecidos para construção, quando navegando nas águas de uma Parte Signatária. O Anexo VI da MARPOL é responsável por regular o grau de poluição do ar dos navios e contém cláusulas destinadas a controlar as substâncias destruidoras da camada de ozônio, tais como os Compostos Orgânicos Voláteis e os Óxidos de Nitrogênio (COV e NO_x). A grandes distâncias das emissões, o excesso de NO₂, devido aos navios, pode aumentar a produção de ozônio troposférico (O₃) ao nível do solo, mesmo que, à escala local, seja frequentemente observado um esgotamento de O₃ devido às emissões de NO (CONTINI & MERICO, 2021). Esses poluentes são perigosos porque podem causar diversos problemas locais, principalmente no que diz respeito à qualidade do ar, o que impacta diretamente na saúde pública.

Este estudo foi realizado em colaboração com outras pesquisas sobre a quantificação de metais e HPA encontrados em emissões de navios na Baía de Guanabara, localizada no Rio de Janeiro, Brasil, por meio do impactador de partículas MOUDI (*Micro Orifice Uniform Deposit Impactor*) para amostragem. Embora existam vários estudos sobre emissões destes poluentes provenientes do transporte marítimo, os estudos com impactadores de múltiplos estágios são mais limitados (GREGORIS et al., 2021; MIFKA et al., 2021). O presente trabalho busca ampliar as informações sobre o impacto do transporte marítimo para medições segregadas por tamanho de partículas com metais e HPA associados e auxiliar na formulação de políticas públicas de qualidade do ar em relação aos navios, uma vez que suas emissões precisam ser regulamentadas em nível local, regional e internacional.

Existem algumas publicações sobre emissões de navios e seus efeitos, como o estudo de Corbett et al. (2007) que investigaram os padrões e concentrações ambientais de MP para navios oceânicos e seus efeitos na saúde; eles concluíram que 60 mil mortes anuais podem ser atribuídas a essa fonte de poluição, ou seja elas podem estar relacionadas às emissões de navios.

Segundo Contini e Merico (2021), as emissões de poluentes atmosféricos provenientes do setor de transporte marítimo contribuem para a degradação da qualidade do ar nas cidades portuárias, representando um risco emergente para a saúde da população costeira. As emissões dos navios representam um motivo de preocupação para a gestão da qualidade do ar urbano em muitos portos. Os efeitos adversos do transporte marítimo sobre o meio ambiente concentram-se principalmente nos grandes portos, como Xangai, Roterdã e Hamburgo, e nas vias navegáveis, como os canais de Suez e Panamá e o Estreito de Gibraltar.

Embora a IMO tenha feito tentativas para reduzir as emissões dos navios, não há legislação específica para os metais e HPA que podem ser encontrados nessas fontes poluentes. Assim, é necessário realizar um diagnóstico da poluição atmosférica causada pelos navios e, em particular, dos seus efeitos na saúde das comunidades costeiras, procedimentos de detecção e quantificação de compostos orgânicos e inorgânicos, para que os Estados possam regular o problema.

Alguns trabalhos semelhantes sobre emissões de navios foram publicados (ECKHARDT et al., 2013; SIMONSEN et al., 2019; TANG et al., 2020; TAO et al., 2017; YTREBERG et al., 2021; ZHANG et al., 2019). No entanto, muitas dessas publicações estão voltadas para a China, EUA e Europa, o que significa que faltam dados sobre a situação do Brasil, principalmente no que diz respeito à Baía de Guanabara e seu entorno densamente povoado, onde há um fluxo constante de navios.

O número de estudos existentes sobre a contribuição dos navios para a emissão dos poluentes gasosos SO_2 e NO_x é superior ao número de estudos sobre a presença de metais e HPA no MP, o que torna esses poluentes um assunto de interesse para a regulamentação da IMO. Embora a regulação da emissão de poluentes gasosos seja importante para as estratégias de mitigação, o uso de combustíveis com baixo teor de enxofre não trará mudanças significativas nos metais totais e HPA na fase gasosa e particulada (CONTINI & MERICO, 2021). Assim, estudos que visem caracterizar as emissões de metais e HPA devido a sua possível presença no MP são importantes para o debate sobre a regulação desses poluentes, principalmente em grandes centros urbanos e cidades portuárias devido ao risco à saúde da população.

Além disso, a contribuição das emissões dos navios para a concentração de metais e HPA em MP na cidade do Rio de Janeiro (Brasil) ainda está em debate e precisa ser abordada para melhor entendimento e regulamentação nacional. Este trabalho apresenta pela primeira vez a quantificação de metais e HPA em MP na Baía de Guanabara (Rio de Janeiro, Brasil)

considerando diferentes faixas de tamanho de partículas e investigando possíveis fontes.

A distribuição de metais e HPA em MP foi categorizada em quatro faixas de tamanho (grosso, fino, ultrafino e nano) e medida no período de outubro de 2019 a janeiro de 2021, assim como a concentração de metais no óleo diesel marítimo. Os dados obtidos foram tratados estatisticamente de forma descritiva e multivariada.

OBJETIVOS

Objetivo Geral

Determinar quantitativamente alguns metais traços e os HPA presentes MP, possivelmente provenientes das emissões de navios na Baía de Guanabara, visando caracterizar a região estudada e encorajar políticas públicas relacionadas à qualidade do ar.

Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral, será necessário atingir outros objetivos específicos, são eles:

- ✓ Validar métodos de extração e abertura da matriz (filtros contidos no impactador de partículas MOUDI);
- ✓ Determinar a distribuição dos metais (Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, MN, Ni, Pb, V e Zn) e dos HPA (Antraceno (ANT), Benzo(a)antraceno (BaA), Benzo(b)fluoranteno (BbF), Benzo(k)fluoranteno (BkF), Criseno (CRY), Fluoranteno (FLT), Fenantreno (PHE) e Pireno (PYR) no MP estratificado por 4 faixas de tamanho (grosso, fino, ultrafino e nano);
- ✓ Determinar a concentração dos metais e HPA no diesel marítimo; e
- ✓ Avaliar a influência das emissões dos navios na distribuição e concentrações de metais e HPA associados ao MP.

Estrutura da Tese

Na Introdução, há a contextualização do problema, a apresentação do objetivo geral e objetivos específicos da pesquisa, assim como a apresentação da estrutura da tese.

O primeiro capítulo apresenta uma revisão de literatura sobre poluição atmosférica, emissões de navios, MP, metais e HPA, assim como a legislação ambiental nacional e internacional referentes aos poluentes e os riscos à saúde a eles associados.

O segundo capítulo apresenta a metodologia da pesquisa, ou seja, os materiais e métodos utilizados na coleta, no armazenamento, transporte, procedimentos de extração e análises

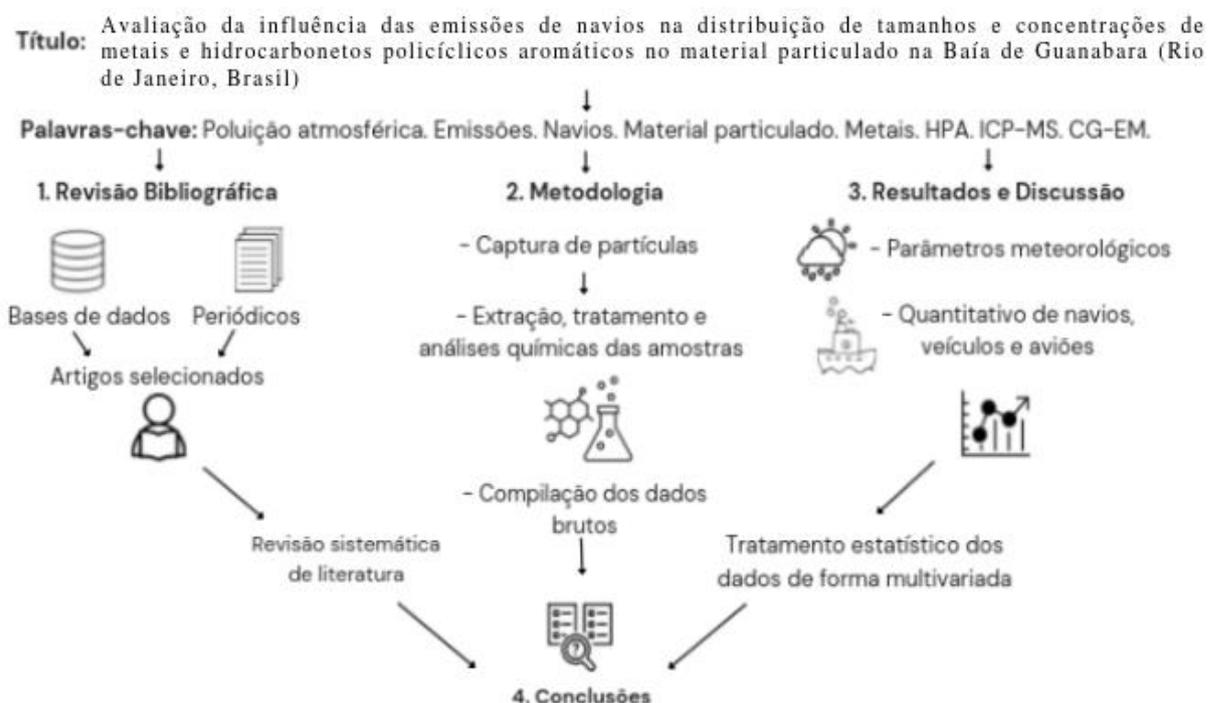
químicas das amostras ambientais. Ainda no capítulo 2 é realizado o levantamento dos parâmetros meteorológicos, o índice de qualidade do ar, o quantitativo de navios na Baía de Guanabara e de automóveis nas ruas próximas ao local de amostragem.

No capítulo 3, são expostos os resultados, ou seja, as concentrações de metais e HPA no MP proveniente das emissões de navios. Neste capítulo também é realizado o tratamento estatístico dos dados de forma multivariada.

No capítulo 4, de Conclusões, os resultados são destacados e interpretados com as ressalvas e observações necessárias. Também são sugeridos estudos futuros relacionados ao tema da tese para continuidade da pesquisa.

Para um melhor esclarecimento do que foi realizado neste trabalho, a Figura 1 apresenta, resumidamente, as etapas de elaboração da tese, contemplando desde a idealização da pesquisa até a obtenção dos resultados.

Figura 1. Fluxograma da estrutura da tese



Fonte - A autora, 2022.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, é apresentado o conteúdo da revisão bibliográfica sobre as emissões de navios e a presença de metais e HPA no MP, por meio das recentes contribuições sobre o tema encontradas na literatura, principalmente em artigos de revistas acadêmicas e artigos de congressos científicos na área de Química e Poluição Ambiental.

Buscas nas Bases de Dados

As palavras-chave, a seguir, orientaram as buscas nas diversas bases de dados: *air pollution**, *emissions* ships**, *particulate matter**, *metals**, *HPA**.

1.1.1. Periódicos Capes

Inicialmente, as buscas simplificadas foram realizadas por assunto, utilizando cada uma das palavras-chave individualmente. Buscar assunto é a busca que, a partir da inserção de um termo, consulta simultaneamente as várias coleções do Portal Capes e permite a escolha das bases onde será realizada a pesquisa. As bases escolhidas foram a *Scielo Brazil*, a *SciVerse ScienceDirect (Elsevier)*, a *Scopus (Elsevier)* e a *Science Citation Index Expanded (Web of Science)*.

Posteriormente, foram realizadas as buscas avançadas, que permitem a inserção de mais um termo para a pesquisa, a escolha do campo de pesquisas e sua combinação utilizando operadores booleanos. A partir das palavras-chave selecionadas, configuram-se com a combinação dois a dois os critérios de busca listados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados de busca de palavras-chave nas Bases de Dados

Palavras-chave pesquisadas	<i>Scielo</i>	<i>Science Direct</i>	<i>Scopus</i>	<i>Web of Science</i>
ship emissions*	2	216	727	857
particulate matter*	773	123	17.970	16.220
metals*	3.246	44	624.428	604.586
PAH*	215	12	2.811	3.809

Palavras-chave pesquisadas	<i>Scielo</i>	<i>Science Direct</i>	<i>Scopus</i>	<i>Web of Science</i>
ship emissions AND particulate matter	0	4	7	8
ship emissions AND metals	0	2	2	2
ship emissions AND PAH	0	1	1	0
particulate matter AND metals	34	18	591	542
particulate matter AND PAH	2	65	52	2

Fonte: A autora, por meio de acesso ao Periódicos Capes

Como pode ser observado, foram encontrados poucos estudos que relacionam as emissões de navios ao MP, metais ou HPA.

1.1.2. Biblioteca Digital de Teses e Dissertações IBICT CAPES

A Biblioteca Digital Brasileira de Teses e Dissertações (BDTD) é um portal que integra os sistemas de informação de teses e dissertações das instituições de ensino e pesquisa do Brasil. Os resultados encontrados nas buscas realizadas na BDTD são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados de busca de palavras-chave na IBICT CAPES

Palavras-chave	IBICT CAPES (Título)
Emissões de navios	2
Material particulado	294
Metais	1.574
HPA	139
Emissões de navios E material particulado	0
Emissões de navios E metais	0
Emissões de navios E HPA	0
Material particulado E metais	10
Material particulado E HPA	4

Fonte: A autora, por meio de acesso a IBICT CAPES.

Como pode ser observado, não foi encontrado nenhum estudo que relacione as emissões de navios ao MP, metais ou HPA nesta base de dados.

1.1.3. Catálogo de Teses e Dissertações da CAPES

Apesar de terem sido encontrados 4 trabalhos sobre emissões de navios e HPA (Tabela 3), após serem lidos os resumos, foi observado que nenhum dele trata sobre o assunto.

Tabela 3. Resultados de busca de palavras-chave no Catálogo de Teses e Dissertações da CAPES

Palavras-chave	Catálogo de Teses e Dissertações
ship emissions*	690
particulate matter*	1.847
metals*	1.388
PAH*	207
ship emissions AND particulate matter	19
ship emissions AND metals	5
ship emissions AND PAH	4
particulate matter AND metals	34
particulate matter AND PAH	6

Fonte: A autora, por meio do acesso ao Banco de Teses Capes

1.1.4. Google Scholar

Esta ferramenta de busca possibilitou a pesquisa na literatura internacional publicada nos mais variados formatos: artigos revisados por especialistas, teses, livros, artigos de periódicos, arquivos de pré-publicações, trabalhos completos e resumos apresentados em reuniões científicas, bem como informações sobre organizações profissionais, universidades e outras entidades acadêmicas. Ao serem pesquisados trabalhos na temática "Emissões de navios", foram localizados, aproximadamente, 3.790 resultados no período entre 2018 e 2022.

1.2 Poluição Atmosférica

Um dos problemas crônicos das grandes metrópoles é a poluição atmosférica. A sua composição química é um desafio para os pesquisadores na identificação dos riscos desses poluentes lançados na natureza todos os dias. Segundo a WHO (2018), a má qualidade do ar causa cerca de 7 milhões de mortes prematuras por ano e confirma que a poluição do ar representa o maior risco de saúde ambiental do mundo. A maior parte da população brasileira sofre de algum tipo de alergia. Segundo a Associação Brasileira de Alergia e Imunopatologia (ASBAI), esse percentual chega a 30 %.

Os poluentes atmosféricos podem ser classificados como primários ou secundários, de origem natural ou antropogênica e as suas fontes de emissão podem ser móveis ou fixas (BAIRD; CANN, 2014). O tráfego de navios é muitas vezes ignorado como uma ameaça à saúde, em comparação com carros e fábricas, porém o mesmo representa um poluidor em potencial, tendo em vista que a principal matriz energética das atividades portuárias é o óleo diesel.

Segundo Bordignon, Silva e Santos (2020), o monóxido de carbono (CO) é um gás incolor, inodoro e tóxico, produzido principalmente pela queima não completa de combustível. Ele causa interferência no transporte do oxigênio no corpo humano, podendo causar asfixia.

Segundo Baird e Cann (2014), o dióxido de carbono (CO₂) é uma substância fundamental para os seres vivos. Os vegetais utilizam o CO₂ para realizar sua fotossíntese, processo no qual eles usam a energia solar e o CO₂ para produzir energia. O gás é produzido no processo de respiração celular, mas possui outras fontes, como o processo de decomposição e a queima de combustíveis fósseis. Esse gás é conhecido atualmente por ser um dos causadores do efeito estufa. Isso ocorre devido ao fato de o CO₂ absorver parte da radiação emitida pela superfície da Terra, retendo calor e resultando em um aumento da temperatura.

Os compostos orgânicos voláteis (COV) são emitidos por várias fontes, incluindo a queima de combustível fóssil, atividades industriais e emissões naturais de vegetação e de queimadas. Alguns COV de origem antropogênica, como o benzeno, são poluentes cancerígenos (MANAHAN, 2012).

De acordo com Baird e Cann (2014), entre os óxidos de enxofre (SO_x), o mais nocivo é o dióxido de enxofre (SO₂), que é produzido em diversos processos industriais e por atividades vulcânicas. Na atmosfera, o dióxido de enxofre forma o ácido sulfúrico, causando precipitações ácidas.

Segundo Manahan (2012), em relação aos óxidos de nitrogênio (NO_x), o dióxido de nitrogênio (NO₂) é um grande fator de poluição do ar. Esses óxidos são gases altamente reativos, formados durante a combustão pela ação microbiológica ou por raios. Na atmosfera, o NO_x reage com COV, produzindo O₃. É também oxidado em ácido nítrico, que contribui para a deposição ácida.

Apesar de ser extremamente necessário para bloquear a radiação solar na estratosfera, o ozônio (O₃) é uma forma de poluição do ar que causa diversos danos para a saúde, como irritação e problemas respiratórios, quando presente na troposfera.

De acordo com Brito; Araújo e Marinho (2018b), outro poluente preocupante é o MP, constituído por partículas finas de sólidos ou líquidos suspensos. Esse material ocorre naturalmente a partir de erupções vulcânicas, tempestades de areia, formação de nevoeiros e outros processos naturais. A ação do homem produz MP em atividades industriais, mineração e combustão de combustíveis fósseis, entre outros. Na atmosfera, esse material causa danos à saúde. Quanto menor a partícula, maiores os efeitos provocados. Alguns efeitos causados pelo MP são os problemas respiratórios e do coração. Os metais e HPA presentes nas frações do MP podem causar risco à saúde, pois são capazes de agir no trato respiratório, causando doenças respiratórias e/ou carcinogênicas (BRITO; ARAÚJO; MARINHO, 2018b).

Há diversas formas como o trato respiratório pode ser afetado pelo meio ambiente. Os efeitos adversos à saúde pela poluição do ar são frequentemente representados por uma pirâmide, ilustrada na Figura 2. Na base encontram-se os efeitos adversos que as pessoas sofrem pelos quais não procuram atendimento. Um pouco mais grave são os efeitos na saúde que incluem visitas à clínica para tratamento após elevada exposição aos poluentes. Mostradas um pouco mais acima na pirâmide estão as hospitalizações, por exemplo, devido à pneumonia ou asma, principalmente pelas crianças. E no topo está a morte, que é considerada a consequência mais grave da exposição.

Os poluentes atmosféricos podem ser classificados como primários ou secundários, de origem natural ou antropogênica e as suas fontes de emissão podem ser fixas ou móveis. Dentre os principais poluentes estão o CO, CO₂, COV, SO_x, NO_x, O₃ e MP, que é o objeto de estudo deste trabalho.

Figura 2. Efeitos adversos à saúde da poluição do ar



Fonte: Adaptado de Samet (1985).

1.3 Emissões de Navios

Em contraste com a multiplicidade de estudos presentes na literatura que abordam a poluição do ar relacionada ao tráfego rodoviário, pouco se sabe a respeito da magnitude e dos efeitos da poluição do ar proveniente dos navios, que costumam ser movidos por motores relativamente antigos (MUELLER et al., 2011).

Portanto, as áreas portuárias podem exibir um alto grau de poluição atmosférica. Ressalta-se a necessidade de se caracterizar o impacto das emissões gasosas produzidas pelos navios sobre a saúde pública das populações costeiras.

De acordo com a IMO (2020), o principal tipo de óleo "bunker" para navios é o óleo combustível pesado, derivado de um resíduo da destilação de petróleo bruto. O petróleo bruto contém enxofre que, após a combustão no motor, acaba nas emissões dos navios.

Outro fator a considerar é que os motores automotivos passaram por inúmeras melhorias ao longo dos anos, como o caso brasileiro com o PROCONVE (CONAMA, 2018b) e PROMOT (CONAMA, 2019), o que não ocorreu em motores marítimos.

Há um número limitado de publicações com foco nas emissões de poluentes do transporte marítimo. Os principais trabalhos encontrados sobre emissão de metais por navios

foram realizados em portos do Mediterrâneo (VIANA et al., 2009; CESARI et al., 2014; GREGORIS et al., 2016). Os principais trabalhos encontrados sobre emissão de HPA por navios foram realizados em cidades portuárias na Europa (DONATEO et al., 2014; CONTINI; MERICO, 2021) e na Ásia (LAI et al., 2013).

1.3.1 Panorama do tráfego de navios

É preciso navegar, porém sem deixar de preservar a natureza, sem deixar de se preocupar com a sustentabilidade (FIGUEIREDO, 2014). Na literatura internacional, pode-se encontrar alguns estudos sobre a poluição por navios. De acordo com Antunes (2014), a costa portuguesa está localizada na confluência das principais rotas de origem e com destino à Europa, o que faz de Portugal o país com a costa mais frequentada e congestionada do mundo, devido ao tráfego oscilante entre 350 e 400 navios diariamente.

O sonho da navegação começou há muito tempo quando os humanos precisavam de um meio de viajar na água, para carregá-los pelos rios e mares em busca de alimento, comércio, materiais de construção e outros produtos úteis. Para isso, eles inventaram embarcações à vela que lhes permitiam transportar mercadorias, desde jangadas simples até os tipos de barcos que conhecemos hoje.

Por centenas de anos, os barcos usaram a força combinada do vento e do banco de remadores, até que o navio a vapor foi inventado no século XVIII. Com a introdução dos motores a vapor, a duração das travessias marítimas foi drasticamente reduzida. No entanto, trouxe alguns inconvenientes, tais como a poeira do carvão, os fumos da queima do carvão com o óleo lubrificante, o perigo de explosão da caldeira por operação inadequada, entre outros.

Em 1911, iniciou-se uma nova era, o MS Selandia, primeiro navio com propulsão a diesel foi lançado às águas. Segundo Woodyard (2004), seu desempenho positivo estimulou a substituição dos navios a vapor, fazendo com que o número de navios utilizando motores diesel aumentasse para 300 em 1914 e para 8.000 navios em 1940. Desde então, as aplicações marítimas foram dominadas pela propulsão diesel.

Atualmente, as mudanças climáticas são uma grande preocupação. Os navios são movidos a combustíveis fósseis, que não vão demorar muito para se esgotarem e que estão poluindo o planeta. Portanto, tornam-se necessários estudos para encontrar maneiras de usar combustíveis mais limpos. Os navios devem respeitar o meio ambiente e utilizar energia de fontes renováveis disponíveis no mar como o sol, o vento e as ondas. Eles precisam ter energia

suficiente e ainda assim fornecer tudo o que é necessário para uma viagem confortável.

Muitas espécies habitam o oceano e podem ser perturbadas por navios e pelo tráfego oceânico. As autoridades ambientais devem garantir que os navios não emitam poluentes atmosféricos, sólidos ou hídricos que sejam prejudiciais às plantas, animais e pessoas. Porém, alguns países e empresas ficaram muito ricos com seus depósitos de petróleo e não querem necessariamente que diminuam o seu consumo. Por isso, cabe aos cientistas ambientalistas e empresas comprometidas com o bem-estar do planeta, buscarem melhores fontes de energia e maneiras para usá-las para acionar veículos, fábricas e máquinas

De acordo com Pimenta e Martins (2021), a utilização de energia mais limpa para navios é importante devido aos altos índices de poluentes emitidos pelo transporte marítimo. Algumas opções existentes para a substituição dos combustíveis fósseis são os combustíveis de fontes renováveis, como o etanol, biogás, biodiesel, óleos vegetais ou minerais, combustíveis sintéticos e o hidrogênio. Essas alternativas devem ser consideradas não somente devido a exigências regulamentares e preocupações com o meio ambiente, mas também devido à disponibilidade dos combustíveis de origem fóssil.

Segundo Figueiredo (2014), apesar da bravura, da coragem, da estratégia, da cognição lógica, da socialização e da globalização, a navegação mundial revela outra característica do homem: a desarmonia com a própria natureza, capaz de ameaçar o futuro de sua própria espécie. O tráfego de navios é muitas vezes ignorado como uma ameaça à saúde, em comparação com carros e fábricas, porém ele representa um poluidor em potencial, tendo em vista que a principal matriz energética das atividades portuárias é o óleo diesel. Segundo Lack et al. (2009), a frota mundial de navios emite um volume de poluentes que equivale à metade da poluição produzida pela frota de veículos do mundo inteiro.

Com tamanha importância e volume de transporte pode-se dimensionar a quantidade de gases poluentes emitidos pela frota internacional. No ano de 2000, apenas nos mares que circundam o continente europeu os navios mercantes somados emitiram 2,3 milhões de toneladas de SO₂, cerca de 3,3 milhões de toneladas de NO_x e 250 mil toneladas de MP. Num cenário normal, estas emissões podem crescer 40 a 50 % até 2020 (SARDINHA, 2013).

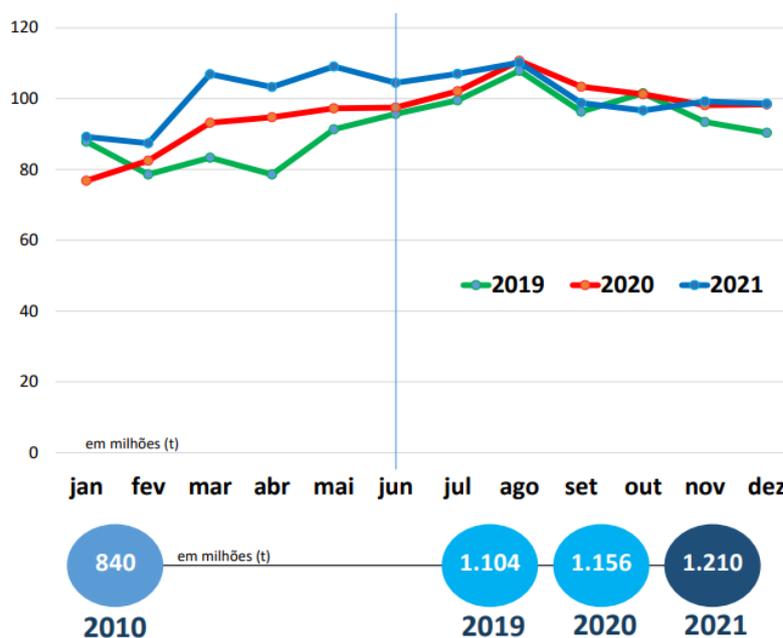
1.3.1.1 Panorama do tráfego de navios no Brasil

De acordo com a ANTAQ (2021), o setor portuário em 2021 obteve um crescimento de 4,8 % em comparação a 2020 e a movimentação portuária foi de 1,210 bilhão de toneladas. Na

Figura 3 é apresentada a evolução da movimentação das cargas no período de 2019 a 2021, que coincide com o período de coleta das amostras do presente estudo.

Conforme Transport Global Practice (2020), o transporte marítimo é responsável por mais de 80 % da mercadoria global do comércio globalizado e da indústria transformadora na cadeia de suprimentos. Dentre estas mercadorias, as principais cargas movimentadas entre 2019 e 2021, são apresentadas na Figura 4.

Figura 3. Evolução Mensal da Movimentação das cargas - 2019 a 2021

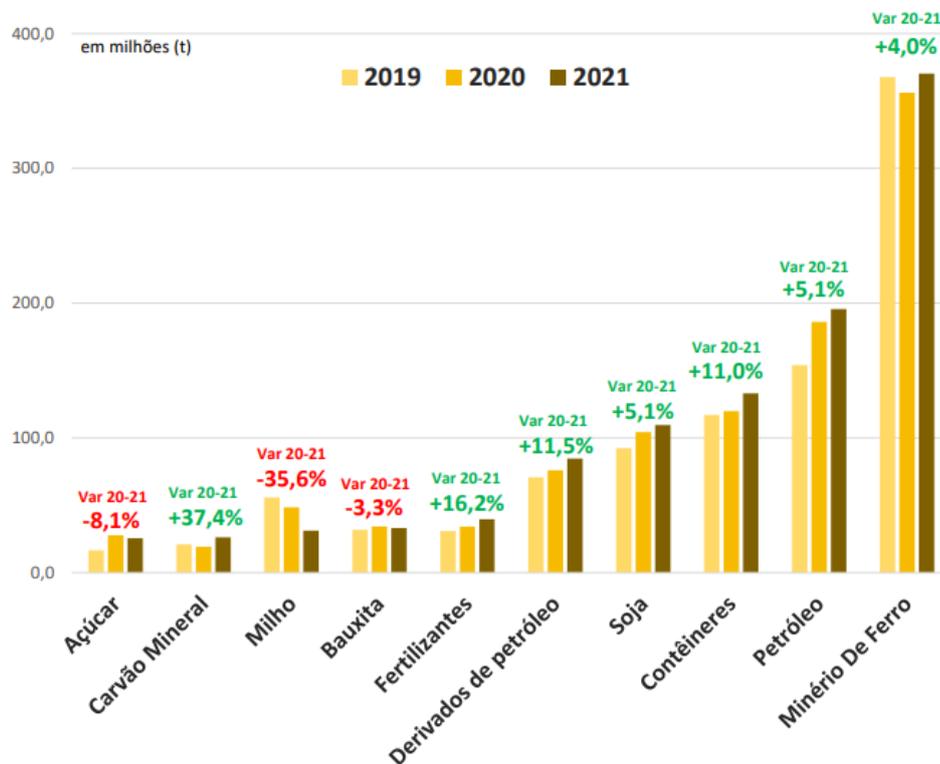


Fonte: ANTAQ (2021).

Pode-se observar na Figura 5 que do ano 2020 para 2021, houve um incremento de 1,3 % para exportação, 24,2 % de importação e 5,6 % de cabotagem e uma redução de 6,1 % na movimentação interior.

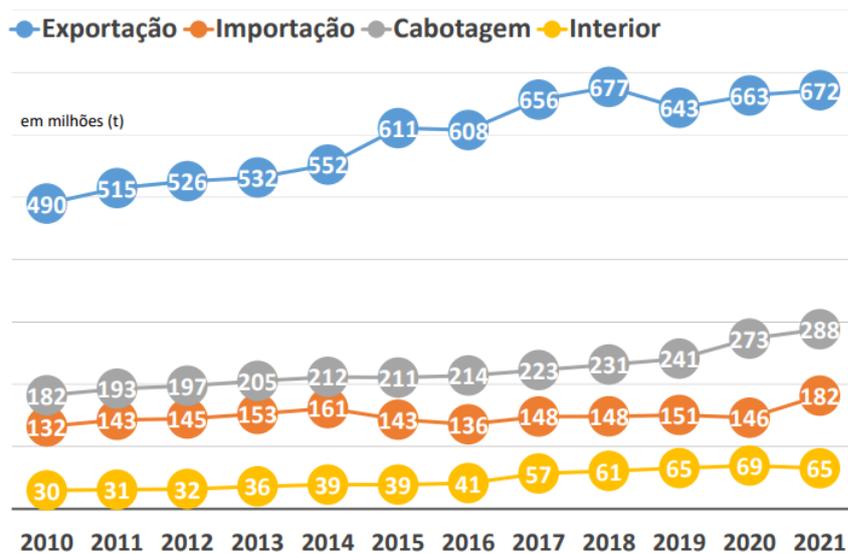
Em relação à expectativa de movimentação portuária para os próximos anos (Figura 6), estudos apontam que haverá a manutenção do viés de alta na movimentação portuária. De acordo com a ANTAQ (2021), a expectativa é que o setor portuário nacional movimente 1,360 bilhão de toneladas em 2025 e 1,402 bilhão de toneladas em 2026.

Figura 4. Principais cargas movimentadas - 2019 a 2021



Fonte: ANTAQ (2021).

Figura 5. Evolução da Navegação

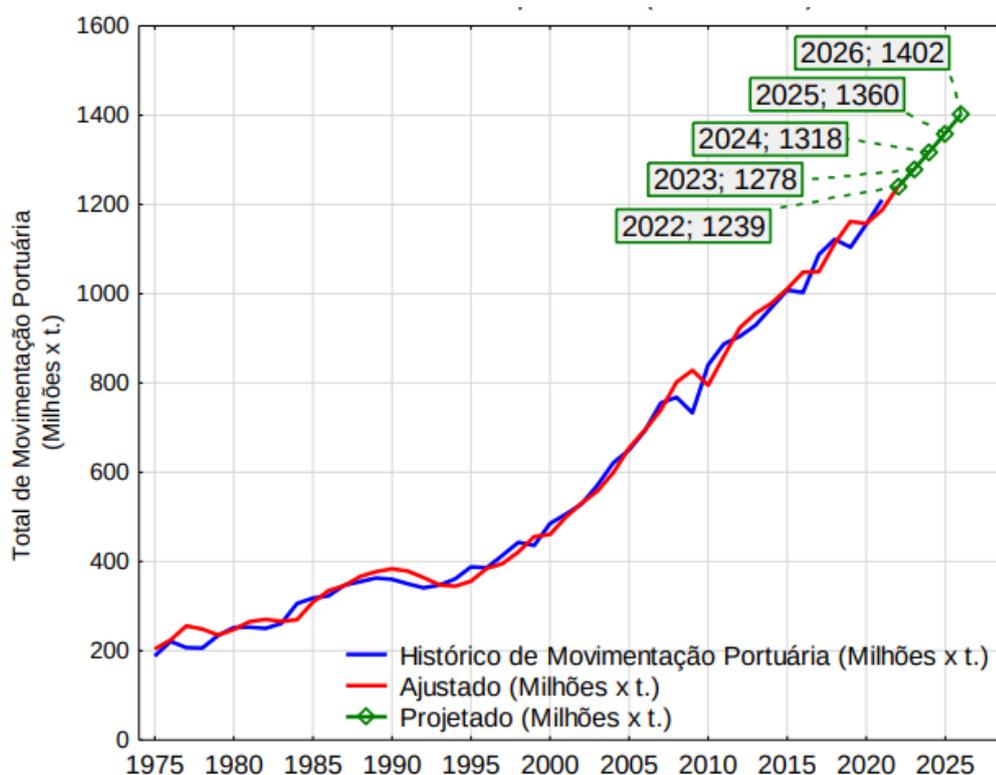


Fonte: ANTAQ (2021).

Embora os dados do setor marítimo sejam expressivos, pouco tem sido deliberado, dado

que a maioria das partes envolvidas não têm conhecimento da gravidade do efeito sobre a saúde pública pelas emissões originadas pelos navios. As fontes fixas e móveis no solo são reguladas pelas agências ambientais e possuem sistemas de controle, como filtros, lavadores de gases, ciclones, entre outros para fontes fixas e catalisadores, injeção eletrônica, entre outros para fontes móveis. Já para os navios, não existem sistemas de controle de emissões.

Figura 6. Expectativa de movimentação futura



Fonte: ANTAQ (2021).

1.3.2 Legislação sobre emissões de navios

1.3.2.1 MARPOL

A Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição por Navios (MARPOL) é a principal convenção internacional que cobre a prevenção da poluição do meio marinho por navios de causas operacionais ou acidentais. A MARPOL foi criada em 1973 pela Organização Marítima Internacional (IMO), alterada pelo protocolo de 1978 e entrou em vigor em 1983. Em

1997, foi adicionado o Anexo VI, que entrou em vigor em 19 de maio de 2005 para ajudar a prevenir e minimizar o impacto da poluição do ar pelos navios (KATTNER et al., 2015).

O Anexo VI estabelece limites para as emissões de SO_x e NO_x dos escapamentos dos navios e proíbe emissões deliberadas de substâncias que destroem a camada de ozônio. As Áreas de Controle de Emissões designadas estabelecem padrões mais rigorosos para SO_x, NO_x e MP. Um capítulo adotado em 2011 abrange medidas obrigatórias de eficiência energética técnica e operacional, destinadas a reduzir as emissões de gases de efeito estufa dos navios.

A Regra 14 versa sobre os SO_x e Matéria sob a Forma de Partículas - Exigências de Caráter Geral. O teor de enxofre de qualquer óleo combustível utilizado a bordo de navios não deverá ultrapassar o limite de 0,50 % m/m em 1º de janeiro de 2020 ou depois, o que equivale a 5000 ppm, 500 vezes superior ao usado nos caminhões e ônibus urbanos brasileiros (S₁₀).

O teor médio mundial de enxofre do óleo residual fornecido para utilização a bordo de navios deverá ser monitorado levando em consideração as diretrizes desenvolvidas pela IMO. O óleo combustível para fins de combustão, entregue e utilizado a bordo de navios deverá ser uma mistura de hidrocarbonetos derivados do refino do petróleo.

Segundo o MME (2019), após estudos realizados em 2016 ratificarem o limite mais restritivo sobre emissões de enxofre para todos os países signatários da MARPOL a partir de 1º de janeiro de 2020, podendo ser adiado para 2025, com reflexos diretos na estrutura de custos, os agentes envolvidos iniciaram mudanças. No entanto, devido ao prazo exíguo, e as dificuldades encontradas, dúvidas surgiram quanto à capacidade de fornecedores, navios, portos e embarcações de atenderem a nova resolução.

Mais de 170 países são signatários da IMO, que incluem os principais portos do mundo, e adotarão o novo limite de teor de enxofre, incluindo os principais portos. Neste cenário, 95 % da frota mundial está sob a bandeira de países signatários da MARPOL (MME, 2019).

Vale ressaltar a necessidade da utilização de óleo combustível com baixo teor de enxofre, com o intuito de atender aos requisitos da IMO. Há também a possibilidade de novas tecnologias como motores que permitam o uso de gás natural liquefeito ou biocombustíveis.

1.3.3 Combustíveis utilizados nos navios da Marinha do Brasil

De acordo com a Publicação ENGENALMARINST N° 05-10E, da Diretoria de Engenharia Naval (DEN), que estabelece os requisitos necessários para o recebimento, armazenagem, manuseio e controle de qualidade em serviço de lubrificantes, fluidos hidráulicos

e combustíveis marítimos, as definições dos combustíveis utilizados nos navios da Marinha do Brasil são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Combustíveis utilizados na Marinha do Brasil

Combustível	Definição
Óleo Combustível para Turbinas (OCMT)	Derivado de petróleo, cujas características atendem à Resolução ANP nº 20 de 19/06/2012, Regulamento Técnico ANP nº 5/2012, da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, anteriormente denominado de Diesel MAR-C. Combustível produzido especialmente pela Petrobras para a MB, com base na especificação do produto NATO F-76
Óleo Diesel Marítimo (ODM)	Derivado de petróleo, disponibilizado pela Petrobras ao longo da costa brasileira, cujas características atendem à Resolução ANP nº 52, de 29/12/2010, Regulamento Técnico ANP nº 05/2010 (Tabela III), da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, comumente denominado de MGO
<i>Marine Gas Oil</i> (MGO)	Óleo Diesel marítimo comercial 100% destilado, disponibilizado ao redor do mundo (no Brasil é o ODM), podendo atender às diversas especificações internacionais (ISO-F-DMA)
Óleo Combustível Especial para Marinha (OC-EPM)	conhecido como MF-40/MB (Navy Special), ou simplesmente MF-40 (“Marine Fuel”, com Viscosidade Cinemática, máx., de 40 cSt a 50 °C), é considerado substituto do produto denominado “MAZOUT 50/50” (MF-40 francês)
Combustível Recomendado	Combustível recomendado pelo fabricante do equipamento. Como exemplos, NATO F-76, ISO-F-DMA, ASTM D 975 Grades nº 1-D / 2-D e NATO F-44
Combustível Substituto	Combustível que pode ser utilizado em substituição ao produto originalmente recomendado pelo fabricante dos equipamentos, sem inconvenientes técnicos
Combustível Alternativo	Combustível que pode ser utilizado, na ausência dos demais, por necessidade operativa, ou seja, em caso de indisponibilidade de combustíveis recomendados e substitutos

Fonte: Adaptado de ENGENALMARINST Nº 05-10E, 2021.

No presente trabalho, foram analisados os combustíveis de três tipos de navios diferentes, ilustrados na Figura 7 e os tipos de combustíveis por navios são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Tipos de combustíveis por navio

Navio	Combustível	
	Recomendado	Substituto
Fragata	Def Stan 91-4/6 (NATO F-76)	OCMT / ODM
	Def Stan 91-86 (NATO F-44)	
	MIL-PRF-5624S (JP-5)	
	ISO-F-DMA (MGO)	
Navio-Tanque	ISO-F-DMA (MGO)	OCMT / ODM
Rebocador	ISO-F-DMA (MGO)	OCMT / ODM

Fonte: Adaptado de ENGENALMARINST Nº 05-10E, 2021.

Figura 7. Tipos de Navios



1.3.4 Navios sustentáveis

Os navios sustentáveis podem ser considerados como soluções mitigadoras dos principais impactos ambientais ocasionados pelos navios, sejam eles cargueiros ou de turismo. Os projetos de navios sustentáveis possibilitam uma realidade mais próxima da sustentabilidade e preservação da qualidade do ar, pois apresentam bons resultados nos oceanos e trazem benefícios ao meio ambiente, que atraem investidores com enfoque ecológico.

Dentre as vantagens dos navios sustentáveis, pode-se citar a redução de taxas portuárias como incentivo à utilização da tecnologia, redução da emissão de CO₂ e eliminação do consumo de diesel, devido a existência de protótipos movidos a bateria, que reduzem os impactos causados pelo modal marítimo.

De acordo com a Automotive Business (2022), a Noruega realizou a primeira viagem do navio *Yara Birkeland* em 2021, primeiro navio de carga elétrico e autônomo do mundo e que, atualmente, encontra-se em um período de testes no mar (Figuras 8 e 9).

Figura 8. Protótipo do Navio *YARA Birkelandz*



Fonte: Kongsberg (2017)

Figura 9. Navio *YARA Birkelandz*



Fonte: Automotive Business (2022).

Vale ressaltar que os projetos de navios sustentáveis ainda representam uma questão difícil, devido aos custos elevados necessários para investimento em tecnologias ambientalmente adequadas e manutenção, além da dificuldade de se projetar motores e baterias que forneçam potência suficiente junto com a autonomia. Porém, os resultados são vantajosos, pois a automatização de navios e uma gestão de tráfego com sistemas integrados auxiliam na redução das emissões, já que os navios passam a fazer rotas mais eficientes, além da diminuição da probabilidade de acidentes.

1.3.5 Porto Verde

Segundo Gregoris et al. (2016), os portos são centros importantes para o crescimento econômico tanto no turismo quanto nas atividades comerciais. Eles também são um fardo ambiental, sendo uma fonte de poluição atmosférica, muitas vezes localizada perto de cidades e complexos industriais. Em diversos países, as pressões da sociedade originaram o conceito de *Green Port* (Porto Verde). As preocupações sobre o impacto ambiental das operações portuárias estão motivando os portos a buscarem o desenvolvimento sustentável, por meio do cumprimento de objetivos econômicos, sociais e ambientais.

Nos Estados Unidos, o porto de *Long Beach* (PORTOGENTE, 2016) implementou projetos voltados para a qualidade da água e do ar. Painéis fotovoltaicos são utilizadas para abastecerem de energia o maior porto europeu, o porto de *Rotterdam*, na Holanda (SUSTENTAARQUI, 2016).

O 1º Projeto de Porto Sustentável do Brasil, o *Itaoca Offshore* (Figura 10), localizado no Espírito Santo, obteve a certificação Aqua pela Fundação Vanzolini com parceria do Centro de Inovação em Logística e Infraestrutura Portuária (CILIP) da USP. Os indicadores de desempenho da Qualidade Ambiental para Instalações Portuárias (QAIP) se estruturam em 15 categorias, agrupadas em três eixos temáticos como Vida Social e Econômica, Qualidade de Vida e Meio Ambiente, e que engloba mais de 300 itens a serem avaliados, dentre eles, aspectos como “O porto e seu entorno”.

Figura 10. Terminal *Itaoca Offshore*



Fonte: Brasil Engenharia (2022).

1.4 Material Particulado

Segundo Brito, Araújo e Marinho (2018a) o MP é uma mistura complexa de partículas sólidas e líquidas em suspensão no ar. Esta classe de poluentes atmosféricos é objeto de estudos epidemiológicos e toxicológicos. Sua formação ocorre naturalmente a partir de erupções vulcânicas, tempestades de areia, formação de nevoeiros e outros processos naturais. A ação do homem produz MP em atividades industriais, mineração e combustão de combustíveis fósseis, entre outros, em geral de tamanho diminuto. Na atmosfera, esse material causa danos à saúde. De acordo com Paschoalino, Marcone e Jardim (2010), quanto menor a partícula, maiores os efeitos provocados. Alguns efeitos causados pelo MP são os problemas respiratórios e do coração.

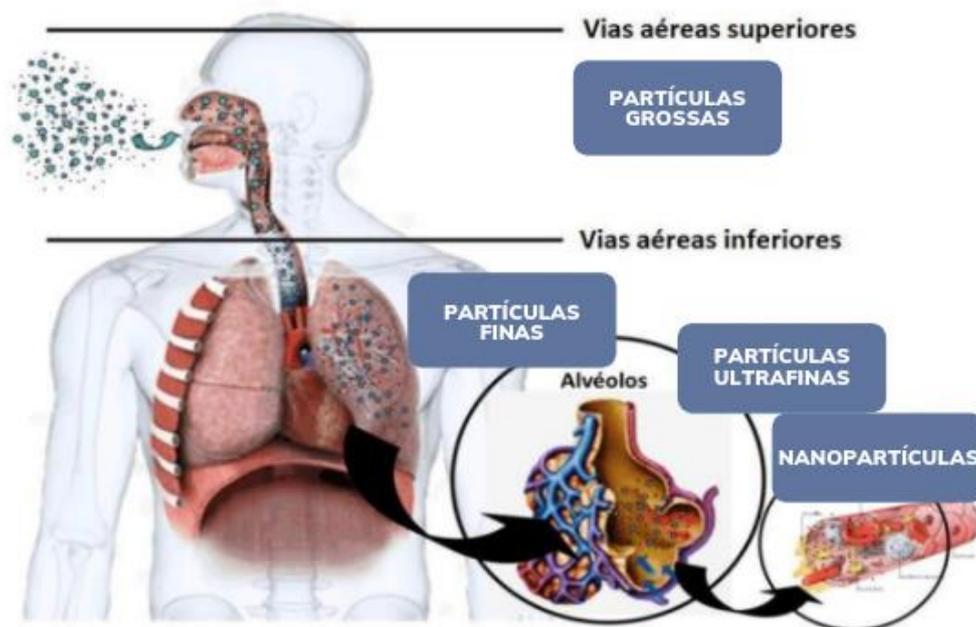
O diâmetro aerodinâmico das partículas atmosféricas é utilizado para diferenciá-las em quatro classes: partículas grossas ($< 2,5 - 10 \mu\text{m}$), partículas finas ($0,1 - 2,5 \mu\text{m}$), partículas ultrafinas ($0,01 - 0,1 \mu\text{m}$) e nanopartículas ($< 0,01 \mu\text{m}$). Segundo Dieme (2011), as partículas finas e ultrafinas são as mais difundidas na atmosfera quando comparadas às partículas grossas.

A composição química do MP é diversificada e pode conter metais e compostos orgânicos como os HPA, entre outros. Devido à inalação do MP, há o depósito de partículas em diferentes regiões do trato respiratório, podendo ocorrer a absorção e/ou adsorção de inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos. Por isso, é importante conhecer a caracterização química do MP para que as autoridades ambientais possam monitorar estes poluentes.

O tamanho das partículas está relacionado ao potencial em provocar efeitos adversos à saúde humana. Quanto menor a partícula, maior o impacto sobre a saúde, pois é capaz de alcançar os alvéolos pulmonares e, conseqüentemente, a corrente sanguínea, causando uma série de problemas cardiorrespiratórios. A Figura 11 demonstra os locais do sistema respiratório atingidos pelo MP, de acordo com o tamanho das partículas.

De acordo com a U.S.EPA, a exposição à poluição de partículas finas ($\text{MP}_{2,5}$) pode ser associada a diversos problemas de saúde, tais como tosse ou dificuldade em respirar, irritação das vias aéreas, diminuição da função pulmonar, agravamento da asma, arritmia cardíaca, ataques cardíacos e até mesmo a morte prematura em pessoas com deficiência cardíaca ou pulmonar. As crianças e os idosos são os mais afetados. Além dos danos causados pelo MP à saúde, há também os poluentes associados a ele, tais como os HPA, metais, cátions e ânions, muitos destes, carcinogênicos (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000; OLIVEIRA, 2011).

Figura 11. Contaminação do sistema respiratório pelo MP



Fonte: Adaptado de Nani Guarieiro and Nani Guarieiro (2013).

1.5 Metais

Segundo Brito, Araújo e Marinho (2018a), nos últimos anos, houve um incremento no interesse pelo estudo da composição química do MP no Brasil, devido aos relatos na literatura internacional sobre a diversidade de compostos que poderiam ser adsorvidos e/ou absorvidos pelo MP. A alta concentração de MP na Região Metropolitana do Rio de Janeiro é considerada um dos principais problemas na qualidade do ar (MAIA et al., 2014). O realizado por Cesar, Nascimento e Carvalho Jr (2013), associou a exposição ao MP com menos de $2,5 \mu\text{m}$ às interações por doenças respiratórias em crianças.

Muitos metais são eliminados na atmosfera devido à queima de carvão. As concentrações deles podem ser impactadas pela ação das indústrias, principalmente as siderúrgicas, pelo tráfego urbano e pelo tráfego de navios.

Os metais Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb e V são de origem antropogênica e podem estar associados ao óleo diesel, óleo lubrificante e constituinte dos motores, como relatado na

literatura (ROCHA & CORRÊA, 2018). Alguns elementos como o As, Cd, Cr, Mn, Ni e Pb, possuem uma maior relevância com relação aos efeitos provocados na saúde por serem considerados tóxicos, conforme a U.S.EPA.

Segundo Sanderson et al. (2014), os elementos associados ao diesel (motores marinhos) são o Al, Ca, Fe, Ni, V e Zn e os associados ao óleo lubrificante são o Ca, Fe, Mg, P e Zn.

Os metais escolhidos para serem estudados neste trabalho foram (Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, V e Zn). A obra de Klaassen (2018) descreve a toxicologia associada a estes elementos.

- Ba: a principal fonte deste metal no ar atmosférico é a emissão industrial, principalmente combustão de carvão e óleo diesel e incineração de resíduos. A concentração de Ba no ar geralmente é menor que $0,05 \mu\text{g m}^{-3}$, com relato de valores entre $0,00015$ e $0,95 \mu\text{g m}^{-3}$. Após a liberação do metal por meio da queima de combustíveis fósseis, o tempo de permanência das partículas no ar depende do tamanho, mas invariavelmente estas acabam se depositando no solo.
- Ca: Os compostos de Ca são utilizados na fabricação de diversos produtos, que variam de tintas a fertilizantes. Muitos processos industriais envolvem o uso de óxido de cálcio, como a curtição de couros e o refinamento de petróleo.
- Cd: As fontes antropogênicas incluem as atividades de mineração, produção, consumo e disposição de produtos que utilizam Cd e a queima de combustíveis fósseis. O Cd e seus compostos ocorrem na atmosfera na forma de MP suspenso, embora apresentem baixa pressão de vapor.
- Co: As fontes antropogênicas de Co incluem a queima de combustíveis fósseis. O cobalto liberado para a atmosfera é depositado no solo e água superficial por deposição seca e úmida.
- Cu: Está naturalmente presente na atmosfera por dispersão pelo vento e erupções vulcânicas. As principais fontes antropogênicas do metal são a mineração, fundição, queima de carvão como fonte de energia e incineração de resíduos municipais. As partículas, dependendo do tamanho, sofrem deposição seca ou são arrastadas pela água da chuva. Pequenas partículas produzidas na combustão podem permanecer na troposfera por até 30 dias.
- Cr: A maior parte das emissões de Cr para o ambiente é de origem

antropogênica, principalmente emissões industriais e queima de combustíveis fósseis, madeira e papel.

- Fe: As emissões de Fe estão relacionadas principalmente às mineradoras de Fe e indústrias siderúrgicas.
- Mg: No uso como metal, o magnésio é fundido com um pequeno percentual de alumínio, mais zinco e manganês para ampliar sua força, sua resistência à corrosão e qualidades de soldagem. O magnésio é usado em carros e assentos de aviões, cortadores de grama, ferramentas elétricas, drives de discos e câmeras.
- Mn: O Mn e seus compostos podem existir na atmosfera na forma de partículas em suspensão, resultantes da erosão do solo, emissões industriais e vulcânicas, assim como da queima de gasolina, contendo Tricarbonil Metilciclopentadienil Manganês (TMM). Essas partículas apresentam meia-vida em torno de alguns dias.
- Ni: Níveis atmosféricos do metal em áreas remotas variam de 1 a 3 ng m⁻³, já em áreas rurais e urbanas a concentração no ar varia de 5 a 35 ng m⁻³. As partículas finas de Ni permanecem por longo tempo na atmosfera e são levadas a grandes distâncias, enquanto as partículas de tamanho grande se depositam nas proximidades da fonte de emissão.
- Pb: O Pb é liberado ao ambiente por atividade antropogênica, principalmente emissão de fundições e fábricas de baterias. É encontrado na atmosfera na forma particulada e as partículas são eliminadas com relativa rapidez por deposição seca e úmida, porém partículas pequenas podem ser transportadas a longas distâncias.
- V: As principais fontes de emissão de V são as indústrias de ligas de aço e a queima de combustíveis fósseis com altas concentrações do elemento. Após a introdução de combustíveis com baixo teor de enxofre, foi observado um declínio na concentração de vanádio no ar ambiente. A concentração do metal no ar atmosférico está entre 0,001 e 3 ng m⁻³ em áreas remotas, de 7 a 200 ng m⁻³ em áreas urbanas e de 10 a 70 ng m⁻³ em áreas industriais.
- Zn: As fontes antropogênicas incluem a mineração, produção de zinco, ferro e aço, corrosão de estruturas galvanizadas, combustão de carvão e outros combustíveis. O nível de Zn no ar é relativamente baixo, exceto nas

proximidades de fontes industriais, tais como processos de fundição. A concentração do metal no ar de áreas rurais varia de 10 a 100 ng m⁻³ e em áreas urbanas de 100 a 500 ng m⁻³.

1.5.1 Riscos associados a cada metal

A expansão do uso de derivados de petróleo tem como resultado o aumento das concentrações tóxicas de metais no ambiente e, de acordo com a OMS, as concentrações de metais no organismo podem provocar diversos distúrbios metabólicos e alterações malignas em diversos órgãos. Os riscos à saúde da população, associados a cada metal, estão explicitados na Tabela 6.

Tabela 6. Problemas de saúde relacionadas a cada metal

Metal	Problemas de saúde	Referência
Ba	<ul style="list-style-type: none"> • Vômito, cólica estomacal, diarreia; • Dificuldade respiratória, alteração da pressão sanguínea, adormecimento da face e debilidade muscular; • Alterações no ritmo cardíaco e paralisia. 	(CETESB, 2017)
Ca	<ul style="list-style-type: none"> • Irritação da pele e do trato respiratório, dor de garganta, tosse e lesões oculares graves. 	(TINOCO, 2014)
Cd	<ul style="list-style-type: none"> • Destruição das células epiteliais do pulmão, ocasionando edema, traqueobronquite e pneumonite; • Doença pulmonar crônica obstrutiva e enfisema, além de distúrbio crônico dos túbulos renais. 	(KLAASSEN, 2018)
Co	<ul style="list-style-type: none"> • Diminuição da função ventilatória; • Congestão; • Edema; • Hemorragia dos pulmões. 	(KLAASSEN, 2018)
Cu	<ul style="list-style-type: none"> • Irritação no nariz, na boca e nos olhos; • Cefaleia; 	(KLAASSEN, 2018)

Metal	Problemas de saúde	Referência
	<ul style="list-style-type: none"> • Náusea; • Vertigem; • Diarreia. 	
Cr	<ul style="list-style-type: none"> • Dermatites; • Ulcerações crônicas na pele; • Perfurações no septo nasal. 	(KLAASSEN, 2018)
Fe	<ul style="list-style-type: none"> • Siderose (doença pulmonar causada pela inalação de óxido de ferro); 	(TINOCO, 2014)
Mg	<ul style="list-style-type: none"> • Tosse; • Risco para gravidez. 	(TINOCO, 2014)
Mn	<ul style="list-style-type: none"> • Tosse, náusea, cefaleia, fadiga, perda do apetite, insônia e inflamação nos pulmões que podem levar a pneumonia química; • Efeitos neurológicos e neuropsiquiátricos, como alucinações, instabilidade emocional, fraqueza, distúrbios de comportamento e da fala, que culminam em uma doença, semelhante ao Mal de Parkinson, denominada manganismo. 	(KLAASSEN, 2018)
Ni	<ul style="list-style-type: none"> • Bronquite crônica; • Diminuição da função pulmonar; • Câncer nos pulmões e seios nasais. 	(KLAASSEN, 2018)
Pb	<ul style="list-style-type: none"> • Danos nos sistemas neurológico, hematológico, gastrointestinal, cardiovascular, reprodutor e renal; • Aumento da pressão sanguínea e efeitos neurológicos; • A exposição de mulheres grávidas a altas concentrações de chumbo pode causar aborto espontâneo, parto de natimorto, nascimento prematuro e baixo peso ao nascer. 	(KLAASSEN, 2018)
V	<ul style="list-style-type: none"> • Rinite, faringite, bronquite, tosse crônica, respiração ofegante, falta de ar e fadiga; • Bronquite e broncopneumonia; • Dor de cabeça, palpitações, sudorese e fraqueza generalizada; 	(KLAASSEN, 2018)

Metal	Problemas de saúde	Referência
	<ul style="list-style-type: none"> • Danos renais. 	
Zn	<ul style="list-style-type: none"> • Desconforto pulmonar; • Febre; • Calafrios; • Gastroenterite. 	(KLAASSEN, 2018)

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

A Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) é uma técnica exata, precisa e reprodutiva e é adequada para análise multielementar de metais-traço em amostras ambientais, devido a seus baixos limites de detecção e seu alto grau de seletividade (FERREIRA DA SILVA et al., 2010). Muitos aperfeiçoamentos foram realizados na tecnologia e na instrumentação desde então e hoje se tornou uma das técnicas mais importantes para a análise elementar.

Componentes do ICP-MS (FERREIRA DA SILVA et al., 2010):

- Sistema de introdução de amostra: formado pela bomba peristáltica e o nebulizador que fornece os meios para vaporizar a amostra no equipamento;
- Tocha: gera o plasma que serve como fonte de ionização da amostra, convertendo os átomos do analito em íons;
- Interface entre fonte de ionização, que está sobre pressão atmosférica ao espectrômetro de massa que está sobre vácuo;
- Sistema de vácuo: provê vácuo para o quadrupolo e o detector;
- Lentes: focam os íons em um feixe para a transmissão no quadrupolo;
- Quadrupolo: filtram as massas para classificar os íons por sua razão massa-carga (m/z);
- Detector: conta individualmente os íons que passam pelo quadrupolo, consistindo em uma célula fotomultiplicadora.
- Tratamento de dados e controle do sistema: controla todos os aspectos de operação do instrumento e realiza o tratamento dos dados para obtenção da concentração de analito de interesse.

1.6 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

Os HPA atraem grande interesse científico, pois são mundialmente conhecidos pelos seus potenciais efeitos carcinogênicos e mutagênicos (CORRÊA & ARBILLA, 2006; DE SOUZA et al., 2021; FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000; SOUZA & CORRÊA, 2016, 2015). Além disso, estão amplamente presentes no ambiente e apresentam baixa degradação. Por estas características são considerados poluentes orgânicos prioritários em estudos ambientais (WHO, 1983).

Segundo Callén et al. (2013), os HPA são compostos orgânicos constituídos apenas de carbono e hidrogênio com dois ou mais anéis aromáticos fundidos, ramificados ou não, e podem ser formados tanto por fontes naturais quanto por fontes antropogênicas. Eles podem ser absorvidos pelas vias aéreas (por meio da inalação de MP), absorção pela pele e, também, pela ingestão de alimentos contaminados podem fornecer grande risco à saúde humana (AZIMI et al., 2005; ILLNOIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY, 2010).

Os HPA apresentam características predominantes conforme sua origem, como detalhado na Tabela 7.

Tabela 7. Tipos de fontes dos HPA

Fonte	Descrição
Pirogênica	Os HPA formados em processos de combustão incompleta da matéria orgânica natural e fóssil, em altas temperaturas. Estes são caracterizados pela predominância de compostos não substituídos em relação aos seus homólogos alquilados, assim como pela predominância dos compostos de maior peso molecular, de 4-6 anéis aromáticos.
Petrogênica	Os compostos são originados de maturação lenta da matéria orgânica, há predominância de HPA de 2-3 anéis e presença de isômeros alquilados com concentrações superior ao do homólogo não alquilado, e cujas distribuições (C0, C1, C2 e C3) se apresentam segundo a forma de um sino ou de uma gaussiana.

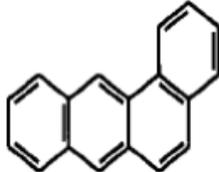
Fonte	Descrição
Diagenética	São os compostos produzidos pela degradação de precursores naturais durante a diagênese da matéria orgânica. Também há a presença do perileno como o HPA de maior intensidade. No entanto, o perileno é também produzido em processos de combustão, por isso não pode ser analisado isoladamente como critério de identificação de fonte.

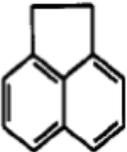
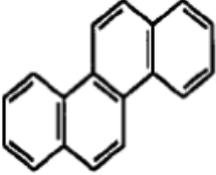
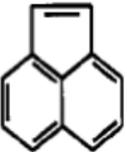
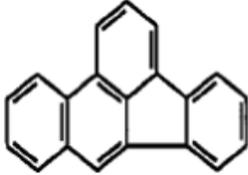
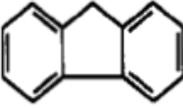
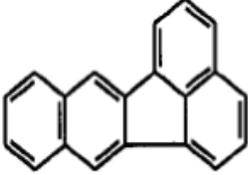
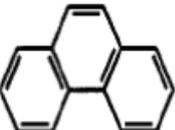
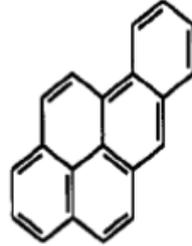
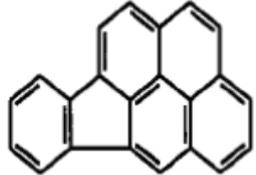
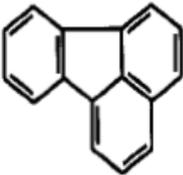
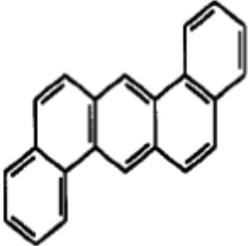
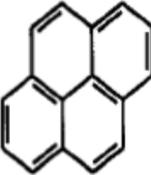
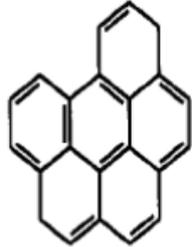
Fonte: Aboul-Kassim e Simoneit (2001)

Os HPA podem ser transportados para regiões distantes por via atmosférica através de MP fino, o que permite uma ampla distribuição no ambiente. Podem estar presentes em diversas matrizes, além de sua forma gasosa na atmosfera, variando de acordo com a sua estrutura molecular e pressão de vapor. Podem se apresentar como sedimentos (BOULOUBASSI et al., 2012), precipitações, solos (NGUYEN et al., 2014), rios e no MP em suspensão (OLIVEIRA, 2011; TOBISZEWSKI & NAMIEŚNIK, 2012).

Os HPA representam uma classe de mais de 100 substâncias químicas que ocorrem naturalmente no carvão, petróleo bruto e gasolina e são gerados durante a combustão incompleta ou pirólise de matéria orgânica e em vários processos industriais. Como principais fontes antropogênicas destacam-se as emissões fugitivas nos tanques de combustíveis e a queima incompleta de combustíveis fósseis (SIMONEIT, 2002). Contudo, a U.S.EPA selecionou 16 desses compostos como prioritários, a fim de regulamentar a presença destes poluentes na atmosfera, como descritos na Tabela 8.

Tabela 8. HPA prioritários segundo a U.S.EPA.

Nomenclatura	Estrutura	Nomenclatura	Estrutura
Naftaleno		Benzo(a)antraceno	

Nomenclatura	Estrutura	Nomenclatura	Estrutura
Acenaftileno		Criseno	
Acenafteno		Benzo(b)fluoranteno	
Fluoreno		Benzo(k)fluoranteno	
Fenantreno		Benzo(a)pireno	
Antraceno		Indeno(1,2,3-cd)pireno	
Fluoranteno		Dibenzo(a,h)antraceno	
Pireno		Benzo(g,h,i)perileno	

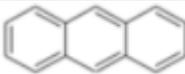
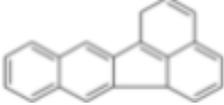
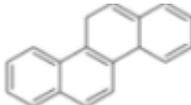
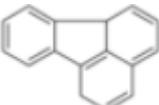
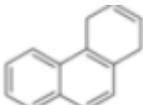
Fonte: Finlayson-Pitts e Pitts (2000).

Devido à diferença de pressão de vapor dessas substâncias, alguns desses compostos estão presentes na atmosfera na fase de vapor (COV). Os compostos mais leves (2-3 anéis

aromáticos) possuem pressão de vapor suficientes para se dispersarem na fase vapor, enquanto os mais pesados (5 ou mais anéis aromáticos) se associam ao MP. Os compostos de 4-5 anéis podem estar distribuídos nas duas fases (RAVINDRA et al., 2008). Os compostos mais pesados, como os de 5 ou mais anéis, são conhecidos por terem baixa mobilidade e se depositam em regiões próximas a suas fontes de emissão (WANIA & MACKAY, 1996).

Os elementos NAF, ACY, ACE e FLU não foram amostrados no MOUDI, pois só estão presentes na fase gasosa. Neste trabalho, foram determinadas apenas as concentrações de HPA adsorvidos em MP estratificado em 4 faixas de tamanhos diferentes, usando a técnica de Cromatografia de fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM). Os HPA mais pesados (BaP, IND, DBA e BgP) não foram encontrados, possivelmente abaixo do LQ. A Tabela 9 apresenta a nomenclatura e a estrutura química dos HPA analisados.

Tabela 9 Lista dos 8 HPA analisados neste trabalho

Nome	Abreviatura	Estrutura Química	Classificação IARC
Antraceno	ANT		Não classificado
Benzo(a)antraceno	BaA		Possivelmente carcinogênico
Benzo(b)fluoranteno	BbF		Possivelmente carcinogênico
Benzo(k)fluoranteno	BkF		Possivelmente carcinogênico
Criseno	CRY		Possivelmente carcinogênico
Fluoranteno	FLT		Não classificado
Fenantreno	PHE		Não classificado

Nome	Abreviatura	Estrutura Química	Classificação IARC
Pireno	PYR		Não classificado

Fonte: A autora (2022).

Como consequência da intensificação do transporte marítimo, têm-se registado impactos na saúde pública das populações costeiras em diversos países, tendo sido realizados alguns estudos epidemiológicos para tentar compreender as causas dessas ocorrências. Portanto, é fundamental caracterizar a presença de HPA no MP, devido à toxicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade deste poluente. Assim como a sua classificação, segundo a Agência Internacional para Pesquisa do Câncer (IARC, 2013).

A classificação do agente ocorre depois de serem realizados estudos em seres humanos e animais, além de pesquisas sobre aspectos relevantes, tais como patologia do tumor, fatores genéticos, metabolismo e toxicologia. Baseada nessas informações, o agente é alocado em um dos grupos, a seguir.

- **Grupo 1:** O agente é carcinogênico a humanos. Quando há evidências suficientes de que o agente é carcinogênico para humanos;
- **Grupo 2A:** O agente provavelmente é carcinogênico a humanos. Quando existem evidências suficientes de que o agente é carcinogênico para animais e evidências limitadas ou insuficientes de que ele é carcinogênico para humanos;
- **Grupo 2B:** O agente é possivelmente carcinogênico a humanos. Quando existem evidências limitadas de que o agente é carcinogênico para humanos e evidências insuficientes de que ele é carcinogênico para animais ou quando não há evidências suficientes em ambos os casos, mas há dados relevantes de que ele possa ser carcinogênico;
- **Grupo 3:** O agente não é classificado como carcinogênico a humanos. Quando as evidências não são adequadas para afirmar que aquele agente é carcinogênico para humanos e animais ou quando o agente não se encaixa em nenhum outro grupo;
- **Grupo 4:** O agente provavelmente não é carcinogênico. Quando faltam evidências de que o agente é carcinogênico para humanos ou animais.

Dentre os HPA estudados neste trabalho, o BaA, BbF, BkF e CRY estão alocados no grupo 2B, ou seja, possivelmente carcinogênico a humanos.

1.6.1. Toxicidade dos HPA

O BAP é considerado o HPA potencialmente mais tóxico dentre os 16 classificados pela U.S.EPA como poluentes prioritários. Uma vez que a toxicidade dos HPA difere, a contribuição relativa de um HPA individual é importante com relação ao potencial carcinogênico e mutagênico dos HPA totais, como apresentado na Tabela 10 (DE SOUZA & CORRÊA, 2016, 2015).

Tabela 10. Toxicidade dos HPA estudados neste trabalho.

HPA	Genotoxicidade	Mutagenicidade	Toxicidade
ANT	N	-	0,01
BaA	S	+	0,1
BbF	I	+	0,1
BkF	I	+	0,1
CRY	L	+	0,01
FLT	L	+	0,001
PHE	L	+	0,001
PYR	L	+	0,001

Nota: Dados disponíveis para a comprovação do efeito: S = suficiente; I = insuficientes; L = limitados; N = não encontrado. Genotoxicidade foi avaliada através dos testes de deterioração do DNA, aberração cromossômica e mutagenicidade. Mutagenicidade (teste de Ames): + (positivo); - (negativo). Fontes: Adaptado de (NETTO et al., 2000; HE et al., 2010).

O fator de toxicidade equivalente (*Toxicity Equivalent Factor* - TEF) ao BAP (TEF_{BAP}) dos HPA estudados é mostrado na Tabela 7. Alguns trabalhos usaram o TEF_{BAP} com a finalidade de avaliar a toxicidade dos HPA totais entre diferentes amostras (GUARIEIRO et al., 2014; HE et al., 2010).

1.6.2 Cromatografia de fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM)

Segundo Presuti (2017), a separação por cromatografia a gás baseia-se na distribuição dos analitos entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel gasosa. A amostra, em sua forma gasosa ou líquida, por meio de um sistema de injeção é introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária. Uma corrente de gás passa continuamente pela coluna e arrasta a substância volatilizada através desta. A interação entre os analitos e a fase estacionária possibilita que estes tenham velocidade de migrações diferentes, desta forma separando-os.

A cromatografia pode ser combinada a diferentes sistemas de detecção, tratando-se de uma das técnicas analíticas mais utilizadas e de melhor desempenho. O acoplamento de um cromatógrafo com o espectrômetro de massas combina as vantagens da cromatografia (alta seletividade e eficiência de separação) com as vantagens da espectrometria de massas (obtenção de informação estrutural e aumento adicional da seletividade) (VÉKEY, 2001).

De acordo com Ardrey (2003), a combinação da cromatografia gasosa com a espectrometria de massas (CG_EM) é relativamente simples, uma vez que as características de funcionamento do cromatógrafo a gás são suficientemente compatíveis com a necessidade de alto vácuo do espectrômetro de massas.

1.7 Legislação ambiental referente ao MP, metais e HPA

Na União Europeia, a Diretiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho relativa à qualidade do ar ambiente e um ar mais limpo na Europa considera os seguintes poluentes: SO₂, NO₂, NO_x, MP₁₀ e MP_{2,5}, Pb, Benzeno, CO e O₃.

A Diretiva 2004/107/CE inclui As, Cd, Ni, Hg, benzo(a)pireno e outros HPA. A Tabela 11 apresenta as Diretivas europeias para as concentrações na atmosfera.

Tabela 11. Diretivas europeias para as concentrações metálicas na atmosfera.

	Diretiva 2008/50/CE		Diretiva 2004/107/CE	
	Pb	As	Cd	Ni
Valor Limite (VL)	0,5 µg m ⁻³	6 ng m ⁻³	5 ng m ⁻³	20 ng m ⁻³
Limiar de Avaliação Superior	70 % do VL	60 % do VL	60 % do VL	70 % do VL

Limiar de Avaliação Inferior	50 % do VL	40 % do VL	40 % do VL	50 % do VL
Para As, Cd e Ni considera-se o teor na fração MP ₁₀ calculada como média anual.				

Fonte: Brito et al. (2018).

Nos Estados Unidos da América (EUA), 187 espécies diferentes são classificadas como poluentes tóxicos atmosféricos, no entanto, 11 desses poluentes são metais ou metaloides: Sb, As, Be, Cd, Cr, Co, Pb, Mn, Hg, Ni e Se. Os padrões nacionais de qualidade do ar dos EUA regulamentam dentre os elementos classificados como poluentes tóxicos atmosféricos a concentração para Pb como padrão primário e secundário, estabelecendo como média de três meses o nível de $0,15 \mu\text{g m}^{-3}$ o qual não deve ser ultrapassado (U.S.EPA, 2008).

A Resolução CONAMA 491 (CONAMA, 2018a), legislação vigente no Brasil sobre os padrões nacionais de qualidade do ar, não considera os metais e metaloides. Ainda não há uma estratégia de controle dos níveis de HPA, muito menos uma estratégia de avaliação da qualidade do ar pela medição destes parâmetros, porém sabe-se que o controle dos níveis requer o conhecimento da sua natureza, de suas fontes e da extensão do transporte para áreas remotas e seus níveis individuais podem estar relacionados a fontes específicas, os quais podem possuir um único marcador para determinada atividade emissora (RAVINDRA et al., 2008).

A Resolução CONAMA 491/2018 (CONAMA, 2018a) refere-se a ar ambiente, mas existem duas outras para emissões de fontes estacionárias: a Resolução CONAMA nº 382/2006 (CONAMA, 2006), que estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas; e a Resolução Conama nº 436/2011 (CONAMA, 2011), que complementa as Resoluções nº 05/1989 e nº 382/2006, estabelecendo os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas ou com pedido de licença de instalação anteriores a 02 de janeiro de 2007. Ambas consideram apenas o Pb. O Anexo VIII das duas Resoluções, estabelece os limites de emissão para poluentes atmosféricos proveniente de processos de fusão secundária de chumbo.

A Tabela 12 a apresenta um resumo comparativo das principais legislações ambientais referentes ao MP, metais e HPA existentes na literatura nacional e internacional.

Tabela 12. Comparativo das legislações ambientais referentes ao MP, metais e HPA

Legislação	Referência	MP _{2.5} μg m ⁻³	MP ₁₀ μg m ⁻³	Pb μg m ⁻³	Cd ng m ⁻³	Ni ng m ⁻³	BaP ng m ⁻³
Europa	(ECEH, 2006)	24	40	0,5	5,0	20	1,0
EUA	(U.S.EPA, 2008)	15	150	0,15			
Califórnia	(CARB, 2008)	12	20	1,5			
Brasil	(CONAMA, 2018a)	20	40	0,5			

Fonte: A autora (2022).

2. METODOLOGIA

Este capítulo trata sobre o Método da Pesquisa, ou seja, a descrição da área de estudo, as técnicas de amostragem, extração e análises químicas de metais e HPA das amostras, assim como os equipamentos e materiais utilizados na pesquisa.

2.1 Descrição da Área de Estudo

A Baía de Guanabara é uma baía oceânica localizada no Estado do Rio de Janeiro, sudeste do Brasil, nas latitudes 22°50'S e 43°10'W com 381 km², amplamente utilizada no tráfego e fundeio de embarcações. A Figura 12 mostra a Baía de Guanabara no mapa e o ponto marcado em vermelho é o local de amostragem.

Figura 12. Local de amostragem e mapa da Baía da Guanabara, Rio de Janeiro, Brasil.



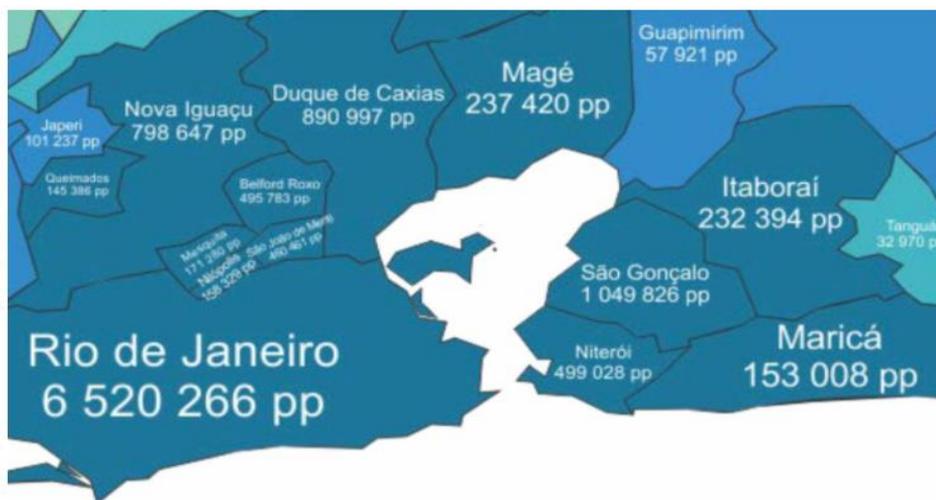
Fontes: (a) A autora, 2019

(b) Adaptado de *Google Maps*, 2021.

É considerada uma das mais belas e abrigadas baías do mundo. Contornando suas margens, há uma série de montanhas, destacando-se o Pão de Açúcar e o Corcovado. Portanto, um ambiente propício para acúmulo de poluentes, com condições bastante peculiares (Figura 13). A Baía de Guanabara reúne 16 municípios no seu entorno, com mais de 12 milhões de habitantes (IBGE, 2019).

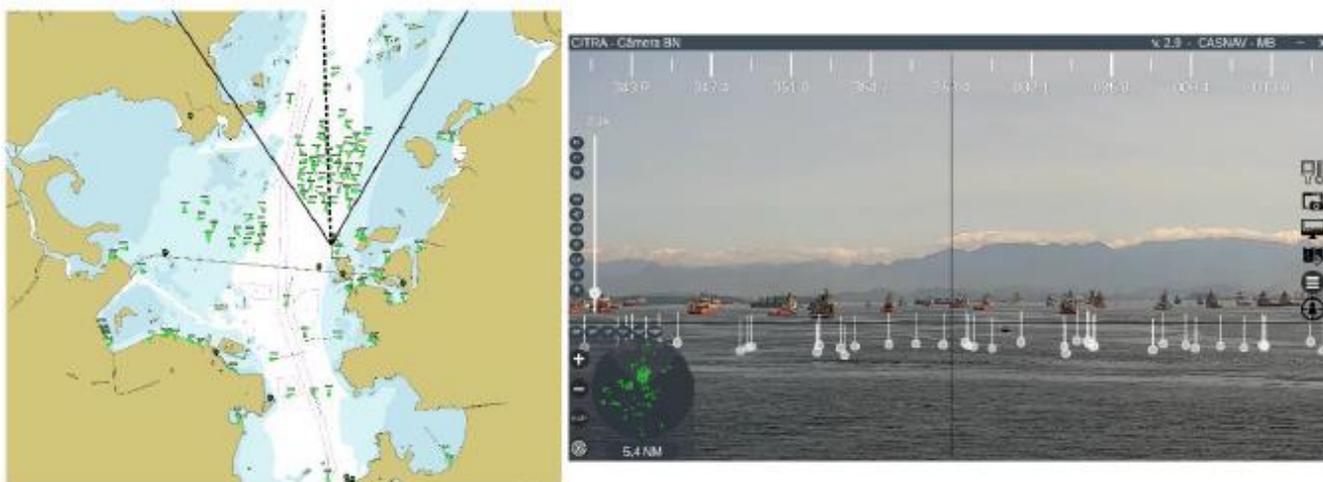
A Baía de Guanabara abriga bases navais, estaleiros e grande número de balsas, barcos de pesca e iates, além de portos e terminais, onde aportam milhares de navios anualmente. Destacam-se também o Porto de Niterói, o Porto do Rio de Janeiro, o Terminal Ilha d'Água (Almirante Tamandaré), o Terminal Ilha Redonda e o Terminal Flexível GNL da Baía de Guanabara. Segundo a Companhia Docas do Rio de Janeiro (CDRJ, 2022a), o Porto do Rio de Janeiro tem área de operação de 1 milhão de m² e movimentou 220.354 passageiros em 2020 e 2019, antes da pandemia de Covid-19, a movimentação foi de 363.659 passageiros (CDRJ, 2022b). Além disso, movimentou 8.161.282 toneladas de carga em 2020 (CDRJ, 2022c). O Porto de Niterói possui área operacional de 21.900 m² e movimentou 84.497 toneladas de carga em 2020 (CDRJ, 2022d). A Figura 14 mostra a Baía de Guanabara em uma carta náutica e inclui uma ilustração do número de navios presentes.

Figura 13. Mapa das regiões do entorno da baía com total de habitantes em 2017 com base em dados do IBGE



Fonte: Caprace et al. (2018).

Figura 14. Carta náutica com alguns navios na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brasil.



Fonte: CITRA (2021).

2.2 Amostragem

Um total de 57 amostras foram coletadas entre outubro de 2019 e janeiro de 2021, por meio de um impactador em cascata MSP MOUDI 120R com 10 estágios rotativos (Figura 15).

Figura 15. Equipamento utilizado para amostragem – MSP MOUDI 120R



Fonte: Manual do MOUDI MSP 120R.

A amostragem teve duração de 24 horas nos dias úteis e nos finais de semana, para avaliar a influência da poluição do tráfego rodoviário urbano na Ponte Rio-Niterói e das avenidas do centro da cidade do Rio de Janeiro. A amostragem ocorreu a uma vazão constante de 30 L min^{-1} . Uma porcentagem média de amostra entre 7-10 % ao mês foi coletada.

A duração da amostragem foi ajustada para algumas amostras preliminares que foram coletadas em um período de 24 e 48 h, mas, após a extração e análise química, notou-se que uma duração de 24 h foi suficiente devido ao limite analítico de quantificação (LQ) do método, pelo menos para os analitos estudados neste trabalho. Em cada estágio do impactador foram utilizadas membranas hidrofóbicas de politetrafluoretileno (PTFE) com $0,22 \mu\text{m}$ de porosidade e 47 mm de diâmetro (Filtrilo MFPTFE-4722), detalhado na Figura 16.

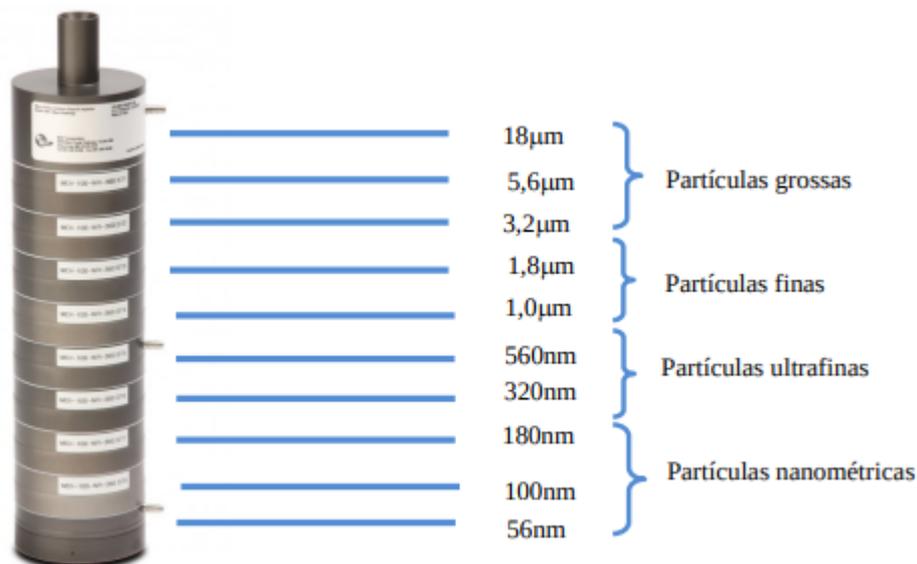
Após a amostragem, as membranas foram armazenadas em placas Petri de poliestireno de $60 \times 15 \text{ mm}$, agrupadas em quatro faixas de tamanhos de partículas (grosso, fino, ultrafino e nanopartículas). Conforme Rocha e Corrêa (2018), as partículas de $1,8$ a $10 \mu\text{m}$ foram agrupadas como MP grosso (MPG). Partículas de 560 nm a $1,8 \mu\text{m}$ foram classificadas como MP finas (MPF). MP de 100 a 560 nm foram incluídas na classificação de MP ultrafino (MPUF), enquanto MP abaixo de 100 nm foram categorizadas como MP nanométrico (MPN), como detalhado na Figura 17.

Figura 16. Membrana após a amostragem



Fonte: A autora, 2022.

Figura 17. Estágios do impactador separados em 4 faixas de tamanho.



Fonte: Rocha, 2015.

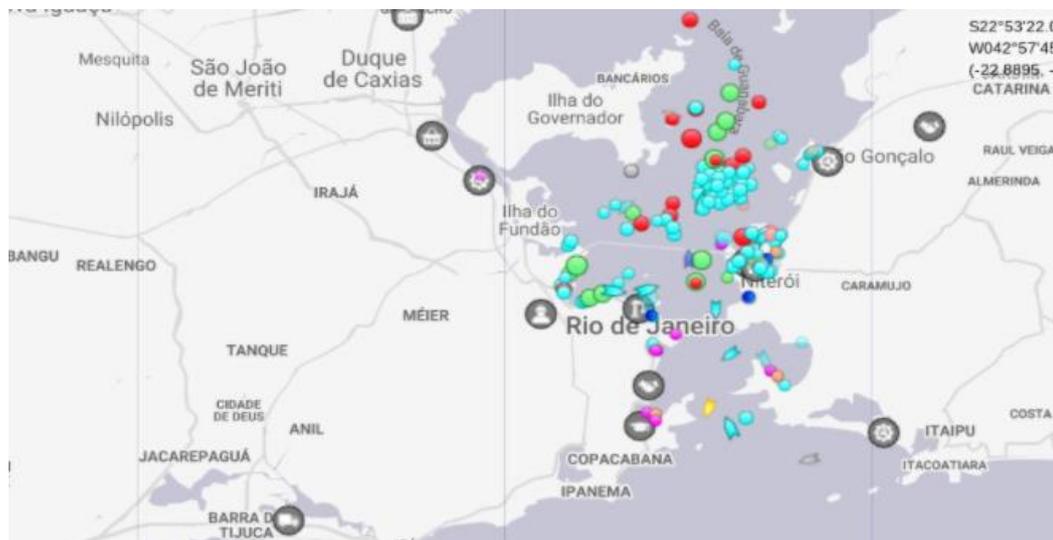
As placas foram envoltas em papel alumínio e colocadas em freezer a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ até posterior extração e análise química, de acordo com a metodologia descrita em publicação anterior (ROCHA e CORRÊA, 2018).

Em cada dia de amostragem, outras variáveis foram coletadas para um estudo multivariado. Os dados meteorológicos foram obtidos da Estação Niterói do Instituto Nacional de Meteorologia (Temperatura, Umidade Relativa, Pressão Atmosférica, Precipitação, Direção e Velocidade do Vento). O cálculo do número de embarcações foi baseado no rastreamento de embarcações marítimas em tempo real disponível no *Marine Traffic*, como pode ser observado na Figura 18.

Os dados do Programa de Monitoramento da Qualidade do Ar (MonitorAR Rio) no centro da cidade do Rio de Janeiro forneceram valores de qualidade do ar, tais como CO e O₃. Também foram consultados dados sobre o número de veículos que atravessam mensalmente a Ponte Rio-Niterói e em duas vias próximas com tráfego intenso (Avenida Primeiro de Março e Avenida Rio Branco). Vale destacar que, no período de coleta, (pré-pandemia da COVID-19), o Porto do Rio de Janeiro experimentou um aumento na movimentação de cargas de aproximadamente 5 %, o que denota intenso tráfego de navios (ANTAQ, 2019)

As amostras foram coletadas na Ilha das Cobras, (latitude $22^{\circ}89'72,5''\text{ S}$ e longitude $43^{\circ}17'40,3''\text{ W}$), ou seja, dentro da Baía de Guanabara, conforme indicado pelo marcador vermelho na Figura 18.

Figura 18. Quantitativo de navios na Baía de Guanabara



Fonte: *Marine Traffic* (23SET2020).

2.3 Extração das amostras para análise de metais e HPA

Dentre os métodos de extração para metais propostos pela literatura, um dos mais empregados é a metodologia IO-3.5 (U.S.EPA, 1999), que descreve a seleção, preparação e extração em filtros usados na coleta do MP e foi o método escolhido neste trabalho por sua ampla aceitação. Segundo Ventura et al. (2017), o método atende todos os critérios de validação estabelecidos pela EURACHEM (2014).

As membranas de cada estágio do MOUDI foram acondicionadas em frascos de 50 mL de borosilicato e identificados de acordo com a faixa de tamanho (MPG, MPF, MPUF, MPN). Não houve pesagem das membranas. Foi então adicionado em cada frasco 10 mL de água destilada e 8 mL de HNO_3 (Merck Suprapur). Após atingir a ebulição deixou-se por mais 1 hora. Em seguida, os frascos foram resfriados com água gelada até cerca de $10\text{ }^\circ\text{C}$. Adicionou-se em seguida 10 mL de diclorometano (Sigma-Aldrich GC grade) e colocou-se por 30 min em banho de ultrassom com água gelada a $5\text{ }^\circ\text{C}$. Após decantar por cerca de 2 h as duas fases foram separadas em funil de decantação. A fase orgânica foi evaporada em fluxo de nitrogênio e o volume retomado a $1000\text{ }\mu\text{L}$ com diclorometano (Sigma-Aldrich GC grade) e reservada para análise posterior de HPA em vials de 2 mL com tampa e septo em freezer a $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

A fase inorgânica foi transferida para frascos limpos de 50 mL e deixou-se secar em chapa de aquecimento. Em seguida, adicionou-se 10 mL de HNO_3 a 3 mol L^{-1} e transferiu-se

para *vials* de 15 mL.

Para cada lote de membranas foi realizado o mesmo procedimento com 2 brancos e não foi identificado ou quantificado os analitos acima do limite de detecção do método.

Para cada extrato foi adicionado padrões internos de fenantreno D10 para avaliar o procedimento de extração que se mostrou sempre acima de 80% para todas as amostras.

2.4 Análises químicas dos metais

A solução resultante aquosa foi analisada por ICP-MS, utilizando um espectrômetro de massas modelo ELAN 6000 (Perkin Elmer, EUA). A verificação da exatidão da metodologia foi feita a partir da análise de amostras certificadas de MP (NIST SRM 1648a). As análises químicas por ICP-MS foram realizadas com as amostras pré-aquecidas a 80 °C. Empregou-se uma potência de 1200 W a 27 MHz, fluxo de plasma de 12,0 L min⁻¹, 0,60 L min⁻¹ de gás auxiliar, 1,00 L min⁻¹ no nebulizador, vazão de aspiração da mostra de 0,5 mL min⁻¹, tempo de aquisição de 1 s, *dwel* time de 200 ms.

Os resultados foram a média de 5 leituras de cada amostra. Foram determinados os elementos Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, V e Zn. As curvas analíticas de 7 pontos em triplicata foram realizadas com o padrão multielementar e os limites de quantificação obtidos foram de 0,310 µg L⁻¹ para Ba, 12,10 µg L⁻¹ para Ca, 0,092 µg L⁻¹ para Cd, 0,018 µg L⁻¹ para Co, 0,060 µg L⁻¹ para Cu, 0,380 µg L⁻¹ para Cr, 8,93 µg L⁻¹ para Fe, 0,360 µg L⁻¹ para Mg, 0,320 µg L⁻¹ para Mn, 0,210 µg L⁻¹ para Ni, 0,067 µg L⁻¹ para Pb, 0,018 µg L⁻¹ para V e 2,25 µg L⁻¹ para Zn.

Também foi analisado o diesel marítimo de um navio-tanque, de um rebocador e de uma fragata, visando a verificação da presença de metais no combustível. Foram determinados os mesmos elementos das amostras de ar ambiente, exceto o Co. Os limites de quantificação obtidos foram de 0,012 mg kg⁻¹ para Ba, 0,050 mg kg⁻¹ para Ca, 0,016 mg kg⁻¹ para Cd, 0,040 mg kg⁻¹ para Cr, 0,190 mg kg⁻¹ para Cu, 0,040 mg kg⁻¹ para Fe, 0,035 mg kg⁻¹ para Mg, 0,035 mg kg⁻¹ para Mn, 0,065 mg kg⁻¹ para Ni, 0,060 mg kg⁻¹ para Pb, 0,020 mg kg⁻¹ para V e 0,046 mg kg⁻¹ para Zn.

2.5 Análises químicas dos HPA

A solução orgânica, que foi anteriormente armazenada em *vials* de 2 mL, foi analisada por um cromatógrafo de fase gasosa Varian modelo 450GC acoplado a um espectrômetro de massas de armadilha de íons Varian modelo 220MS com modo de ionização por impacto de elétrons e analisador de massa.

Um injetor com temperatura programável para grandes volumes de injeção (PTV-LVI) modelo Varian 1079 foi utilizado com a finalidade de aumentar a sensibilidade analítica e assim obter limites de detecção menores. As injeções foram realizadas usando seringas de 100 μL e um amostrador automático CombiPal. Para a separação dos HPA foi usada uma coluna cromatográfica capilar de sílica fundida da Supelco (SLB - 5MS 30 m, 0,25 mm e 0,25 μm) (SOUZA; CORRÊA, 2015).

O volume de injeção utilizado foi de 50 μL a uma velocidade de 10 $\mu\text{L s}^{-1}$, temperatura inicial do PTV de 35 $^{\circ}\text{C}$ com início do aquecimento em 0,2 min a 200 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 310 $^{\circ}\text{C}$, mantido por 5 min, com fluxo de 25 mL min^{-1} do split durante a vaporização do solvente e de 50 mL min^{-1} durante a fase de limpeza. A temperatura da coluna iniciou em 70 $^{\circ}\text{C}$, mantida por 2 min, seguido de aquecimento de 12 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 210 $^{\circ}\text{C}$ e depois a 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 310 $^{\circ}\text{C}$, mantida por 8 min. As temperaturas da armadilha de íons, do manifold e da linha de transferência foram de 250, 40 e 280 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Os íons monitorados foram 178 para ANT e PHE, 202 para FLT e PYR, 228 para BaA e CRY, 252 para BbF e BkF.

As curvas analíticas para os HPA foram preparadas com padrões analíticos com concentrações variando entre 10 e 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ em diclorometano, com 5 pontos em duplicata. O desempenho foi avaliado considerando o coeficiente de determinação R^2 . Foram utilizados padrões Supelco código 4-8649 para PYR, 4-8661 para PHE, 4-8647 para ANT, 4-8651 para BaA, 4-8637 para BbF, 4-8668 para BkF, 4-8650 para CRY e 4-8662 para FLT.

Para avaliar a recuperação dos HPA nos substratos de PTFE usados nas amostragens, foram utilizados padrões deuterados adicionados às amostras. Foram adicionados antes da extração, 5,0 μL de uma solução contendo 20 mg L^{-1} em diclorometano de PHE-d10 (Supelco 4-8094) e CRY-d10 (Dr. Erenstorfer 20670100CY).

Os limites de detecção (LD) para cada HPA foram calculados multiplicando o desvio padrão dos coeficientes lineares das curvas analíticas por 3,3 e dividindo pelo coeficiente angular. Os limites de quantificação (LQ) foram calculados multiplicando o LD por 10.

Todos os R^2 foram acima de 0,99 e os LQ foram 0,45 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ANT, FLT e PHE,

0,54 $\mu\text{g L}^{-1}$ para PYR, 0,52 $\mu\text{g L}^{-1}$ para BaA e CRY 0,67 $\mu\text{g L}^{-1}$ para BbF e BkF.

A recuperação média dos padrões deuterados adicionados aos substratos foram 88,6 % \pm 14,1 % para o PHE-d10 e 86,44 % \pm 17,4 % para o CRY-d10 com um intervalo de confiança de 95 %.

Os HPA também foram determinados nos óleos combustíveis, seguindo um protocolo desenvolvido por Souza e Corrêa (2016). Os HPA foram extraídos dos combustíveis usando um cartucho Supelclean Florisil SPE tube (1g / 6 mL). O cartucho foi condicionado inicialmente com 2 mL de hexano e em seguida 20 μL das amostras de diesel foram adicionadas ao cartucho. Os hidrocarbonetos saturados foram eluidos por gravidade usando 3,0 mL de hexano. Em seguida os HPA foram eluidos com 3,0 mL de uma mistura contendo diclorometano em hexano (1:5). O eluato foi evaporado em fluxo de nitrogênio e retomado com 1000 μL de diclorometano. O procedimento foi também avaliado com o uso dos mesmos padrões deuterados de CRY e PHE e as recuperações foram de 59,9 % \pm 5,5 % para PHE-d10 e 67,9 % \pm 6,6 % para CRY.

2.6 Teste de Hipóteses para Médias de Duas Amostras

Formulação das hipóteses

Em primeiro lugar, foram estabelecidas as hipóteses nula e alternativa. A hipótese nula (H_0) foi de que as duas amostras, ou seja, as amostras de dias de semana e as amostras de finais de semana (incluindo os feriados), têm médias iguais, conforme a Equação 1.

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 \quad \text{Equação 1}$$

A hipótese alternativa (H_1) considerada foi que as amostras possuem médias diferentes segundo a Equação 2.

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2 \quad \text{Equação 2}$$

O teste focaliza a diferença relativa entre as médias de duas amostras. Esta diferença é dividida pelo desvio padrão (σ), supondo H_0 verdadeira. Como o σ_1 e σ_2 são conhecidos, a estatística é descrita na Equação 3.

$$Z_{teste} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}} \quad \text{Equação 3.}$$

Onde:

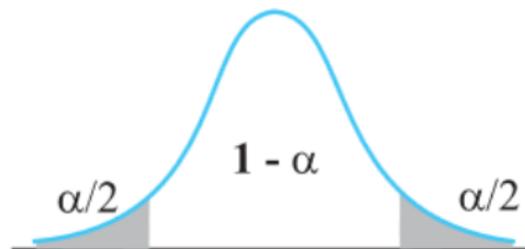
- x_1 : média amostral dos navios nos dias de semana;
- x_2 : média amostral dos navios nos finais de semana;
- σ_1 : desvio padrão amostral dos navios nos dias de semana;
- σ_2 : desvio padrão amostral dos navios nos finais de semana;
- n_1 : tamanho da amostra dos navios nos dias de semana; e
- n_2 : tamanho da amostra dos navios nos finais de semana.

Definição do nível de significância

O nível de significância do teste é dado pela probabilidade de se cometer erro do tipo I (rejeitar H_0 quando ela é verdadeira). Com o valor dessa probabilidade fixada, é possível determinar o valor crítico que separa a chamada região de rejeição da hipótese H_0 , da região de aceitação da hipótese H_0 .

Na Figura 19 as áreas escuras correspondem à significância do teste. Essa probabilidade é chamada de α e o valor utilizado neste estudo foi de 0,05. O complementar do nível de significância é chamado de nível de confiança (área clara dos gráficos) e é dado por $1 - \alpha$.

Figura 19. Teste de Hipóteses – Bilateral ou bicaudal



Definição da distribuição amostral

A estatística escolhida foi Z . O valor de z é igual a 1,96 para o nível de confiança de 95 %. Substituindo os valores da amostra de navios na Baía de Guanabara e o da hipótese H_0 na estatística de Z , tem-se o valor de 4,8. Como z calculado é maior que z tabelado, pode-se afirmar com 95 % de certeza que a quantidade de embarcações em dias de semana é estatisticamente maior do que nos finais de semana.

2.7 Linguagem R

R é um ambiente de software livre para computação estatística e gráficos, que compila e roda em uma ampla variedade de plataformas, tais como UNIX, Windows e MacOS (TEAM,

2022). É derivada da linguagem S, que foi desenvolvida por John Chambers e colaboradores nos laboratórios Bell em 1976. O seu ambiente fornece uma grande variedade de ferramentas para manipulação de dados e análises estatísticas. De acordo com Diakopoulos e Cass (2017), encontra-se em sexto lugar na classificação de utilização de linguagens de programação. A linguagem R possui uma variedade de interfaces, como o R Studio, que se encontra disponível livremente na internet e foi utilizado nesta tese.

2.8 Correlação de Pearson

De acordo com Miot (2018), a Correlação de Pearson é um teste estatístico que explora a intensidade e o sentido do comportamento mútuo entre variáveis, assumindo apenas valores entre -1 e 1. A correlação tem como objetivo indicar a interdependência entre duas variáveis. O cálculo do Coeficiente de Correlação de Pearson serve para detectar o grau de correlação entre as variáveis quando não se é facilmente compreendida sua interdependência.

O coeficiente 0 (zero) significa uma correlação neutra e separa a correlação negativa da positiva, quanto mais próximo o coeficiente for de -1, mais forte é a correlação negativa, assim como, quanto mais se aproxima de 1, mais forte é a correlação, mas neste caso, positiva.

Os dados são exibidos na forma de matrizes de correlação, para que todos possam ser usados para o estudo, sem remover *outliers*, garantindo que os valores extremos possam ser determinados com precisão.

2.9 Análise de Componentes Principais (PCA)

A PCA simplifica a complexidade das variáveis do conjunto de dados com alta dimensionalidade ao reduzir o conjunto de dados, projetando-os geometricamente em dimensões inferiores chamadas de componentes principais (PC) valorizando a maior variância intragrupo (LEVER et al., 2017).

2.10 Teste de Tukey

Também é conhecido como Teste de Tukey HSD (Teste de Tukey da Diferença Honestamente Significativa). É uma ferramenta útil para comparar observações de conjuntos

de dados, utilizado para testar a significância das diferenças entre as médias das amostras. Todas as diferenças de pares são testadas enquanto a probabilidade de cometer um ou mais erros do Tipo I (falsos positivos) é controlada (HÄRDLE e SIMAR, 2015; MONTGOMERY e George, 2002).

2.11 Fator equivalente de Carcinogenicidade, Mutagenicidade e Toxicidade para HPA

O perigo cumulativo para a saúde de uma mistura de HPA é expresso quantitativamente como o equivalente carcinogênico (CEQ) ou mutagênico (MEQ), em relação à carcinogenicidade ou mutagenicidade de Benzo(a)pireno (BaP), ou como o equivalente tóxico (TEQ) em relação à toxicidade de 2,3,7,8- tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD). As Equações 4 a 6, apresentam o cálculo para CEQ, MEQ e TEQ (OLIVEIRA, 2015).

$$CEQ = 0,001.(ACY + ACE + FLU + PHE + FLT + PYR) + 0,01.(ANT + CRY + BGP) + 0,1.(BaA + BbF + BkF + IND) + 1,0.BaP + 5.DBA \quad \text{Equação 4}$$

$$MEQ = 0,00056.ACY + 0,082.BaA + 0,017.CRY + 0,25.BbF + 0,11.BkF + 1,0.BaP + 0,31.IND + 0,29.DBA + 0,19.BGP \quad \text{Equação 5}$$

$$TEQ = 0,000025.BaA + 0,0002.CRY + 0,000354.BaP + 0,0011.IND + 0,00203.DBA + 0,00253.BbF + 0,00487.BkF \quad \text{Equação 6}$$

Pela Equação 7 foi calculada a proporção da soma das concentrações do HPA carcinogênico (ΣPAH_{carc}) com a soma das concentrações dos 8 HPA determinados (ΣPAH). Quanto mais próximo o valor de $\Sigma PAH_{carc}/\Sigma PAH$ de 1, mais perigoso é o ΣPAH para os seres humanos.

$$\frac{\Sigma HPA_{carc}}{\Sigma HPA} = \frac{BaA + BaP + BbK + BbF + CRY + DBA + IND}{\Sigma HPA} \quad \text{Equação 7}$$

2.12 Índice de diagnóstico de HPA

Os índices de diagnóstico calculados pelas razões das concentrações de HPA são bastante utilizados para identificar a origem destes compostos no ambiente. Em geral, as fontes

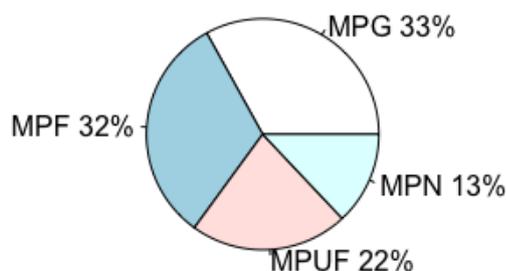
dos HPA podem ser classificadas como petrogênicas ou pirogênicas. Conforme Rodrigues (2018), os HPA de origem pirogênica são caracterizados por quatro ou mais anéis aromáticos e uma alta massa molecular. Já os HPA de origem petrogênica apresentam baixa massa molecular. A razão dos valores das concentrações dos HPA isômeros, como, por exemplo, a razão $ANT/(ANT+PHE)$ e $BaA/(BaA +CRY)$ fornece informação sobre a possível origem dos HPA determinados num dado local. Isso é possível graças às diferenças entre a composição dos HPA oriundos de fontes petrogênicas e pirogênicas (SOCLO et al., 2000; ZHANG et al., 2004).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Resultados dos metais

Os efeitos nocivos das emissões de partículas variam de acordo com o seu tamanho (KREYLING et al., 2006), morfologia (DUNNICK, 2015) e composição química (PÖSCHL, 2005). As porcentagens obtidas pela média das 57 amostras referentes à composição do MP coletado, conforme os tamanhos das partículas estão apresentados na Figura 20.

Figura 20. Distribuição média dos metais pelo tamanho das partículas.



Na Tabela 13, são apresentados os resultados médios das concentrações dos elementos no ar ambiente e no diesel marítimo.

Tabela 13. Valores médios das concentrações dos metais no ar ambiente, em ng m^{-3} e no combustível dos navios, em mg kg^{-1}

Elemento	Ar ambiente [ng m^{-3}]				Combustível [mg kg^{-1}]		
	MPG	MPF	MPUF	MPN	Navio-tanque	Rebocador	Fragata
Ba	0,108	0,107	0,106	< LQ	15,01	9,39	1,61
Ca	5,648	4,018	4,630	< LQ	18,62	21,68	15,08
Cd	0,831	0,896	0,922	1,053	0,53	0,39	0,59
Co	0,314	0,066	0,558	0,101	< LQ	< LQ	< LQ
Cr	0,774	0,564	1,000	1,155	1,47	1,28	0,74

Elemento	Ar ambiente [ng m^{-3}]				Combustível [mg kg^{-1}]		
	MPG	MPF	MPUF	MPN	Navio-tanque	Rebocador	Fragata
Cu	2,140	2,524	2,807	2,695	1,03	1,22	0,60
Fe	24,86	25,00	9,709	2,368	8,50	7,18	6,49
Mg	0,73	0,64	0,42	0,16	9,46	8,39	6,27
Mn	2,313	3,228	3,693	5,322	0,91	1,06	0,59
Ni	0,695	0,735	1,189	1,261	0,09	< LQ	< LQ
Pb	0,98	1,21	1,16	0,31	2,23	1,43	0,76
V	0,252	0,543	0,957	0,925	0,43	0,10	0,07
Zn	2,54	3,24	3,15	2,63	12,09	9,86	7,60

Fonte: A autora, 2022.

Os principais metais encontrados na atmosfera da região foram Fe, Zn, Mn, Cu e Pb para MPG e MPF, Fe, Mn Zn, Cu e Ni para MPUF e Mn, Cu, Zn, Fe e Ni para MPN. Os principais metais encontrados na análise de combustíveis foram Zn, Mg, Fe, Pb e Cr para o navio-tanque e o rebocador e Zn, Fe, Mg, Pb e Cr para a fragata.

Segundo Momenimovahed et al. (2021), devido aos combustíveis de baixa qualidade, usados na indústria naval, eles são responsáveis por quantidades significativas de poluição do ar em todo o mundo. Na maioria dos casos, fora das Áreas de Controle de Emissão, o combustível usado nos motores marítimos é um combustível residual: óleo combustível pesado ou intermediário com quantidades significativas de metais. Pode-se observar que os metais mais encontrados nos combustíveis foram o Ca, Ba, Zn, Mg e Fe.

De acordo com Agrawal et al. (2009), os metais de transição V e Ni são marcadores robustos para a combustão de óleo combustível pesado em navios. Conforme Ault et al. (2009), partículas com presença de V, Fe e Ni podem ser atribuídas a emissões primárias de fontes residuais de petróleo, como a exaustão de motores de navios. Já os compostos Ca e Zn estão associados ao óleo de lubrificação e não ao combustível (MAYER et al., 2010).

Segundo Pandolfi et al. (2011), no Estreito de Gibraltar a relação V/Ni situa-se em 3. No presente artigo, pode-se observar concentrações elevadas de Fe e Ni, porém a concentração de V no ar ambiente é baixa, comparada à encontrada na literatura internacional.

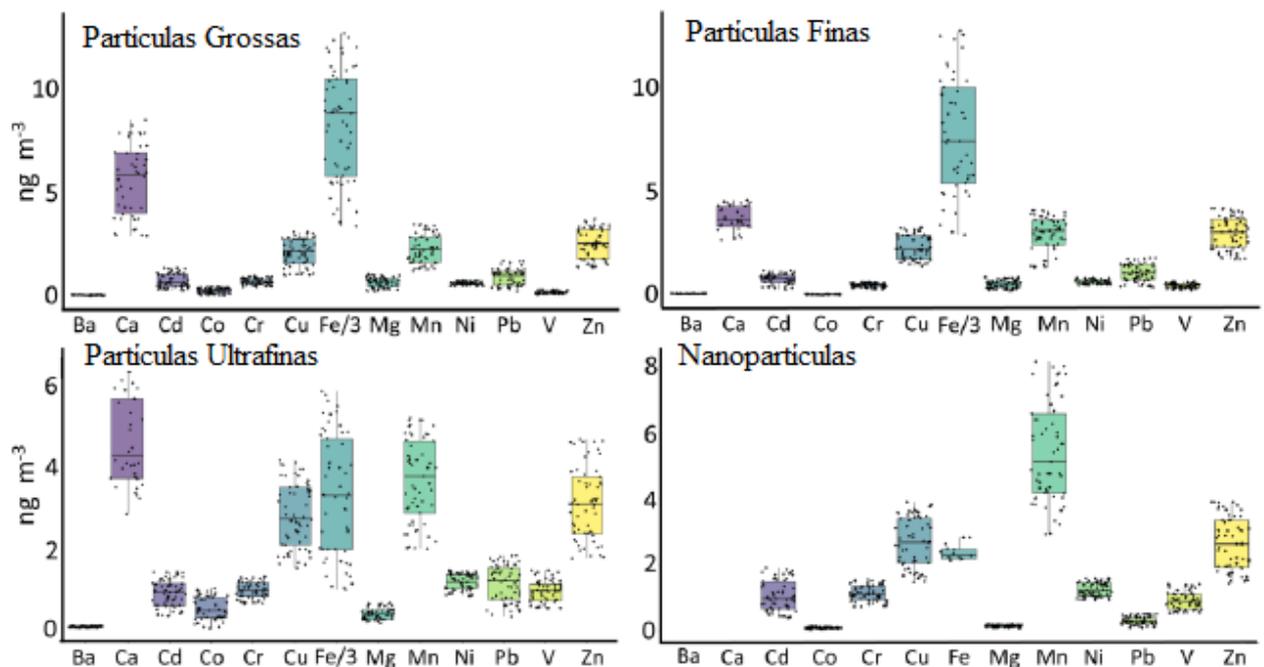
Pode-se observar uma diferença na composição de metais nos três combustíveis

analisados. Os produtos derivados de petróleo são suscetíveis à oxidação e a certos contaminantes, podendo sofrer alterações em suas características originais durante as fases de recebimento, armazenagem, manuseio e serviço.

3.2 Análise estatística dos metais

A primeira abordagem dos dados obtidos foi pela apresentação dos *boxplot* para cada faixa de tamanho dos elementos avaliados, como apresentado na Figura 21. Os três metais de maior concentração foram Fe, Mn e Cu para os *boxplot* do MPG e MPF, Fe, Mn e Zn para o *boxplot* do MPUF e Mn, Cu e Fe para o *boxplot* do MPN.

Figura 21. *Boxplot* de todas as amostras de metais distribuídas em 4 tamanhos



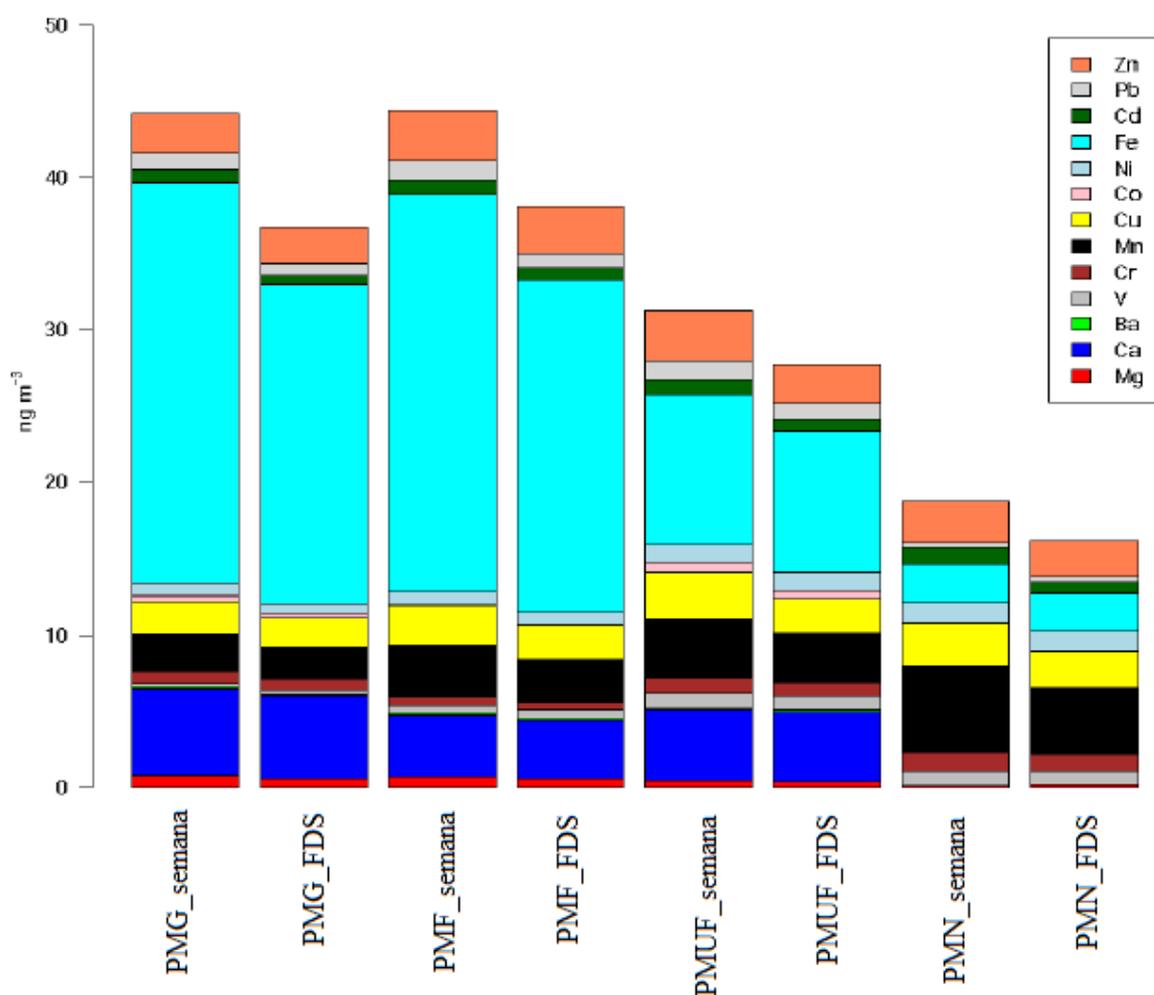
Fonte: A autora, 2022.

Os metais que obtiveram maiores concentrações foram o ferro nas partículas grossas, finas e ultrafinas e o manganês, nas nanopartículas.

A Figura 22 apresenta os dados médios para todos os elementos estratificados por dia da semana e pelos resultados observa-se uma pequena redução nos sábados e domingos. Como a quantidade de navios presentes na Baía da Guanabara não se altera ao longo da semana, isso pode ser um indicativo da influência do tráfego veicular. A média das quantidades dos navios

presentes na Baía de Guanabara durante os dias de semana é de 148 e durante os finais de semana é de 130 navios.

Figura 22. Distribuição de metais por dia de semana e final de semana.

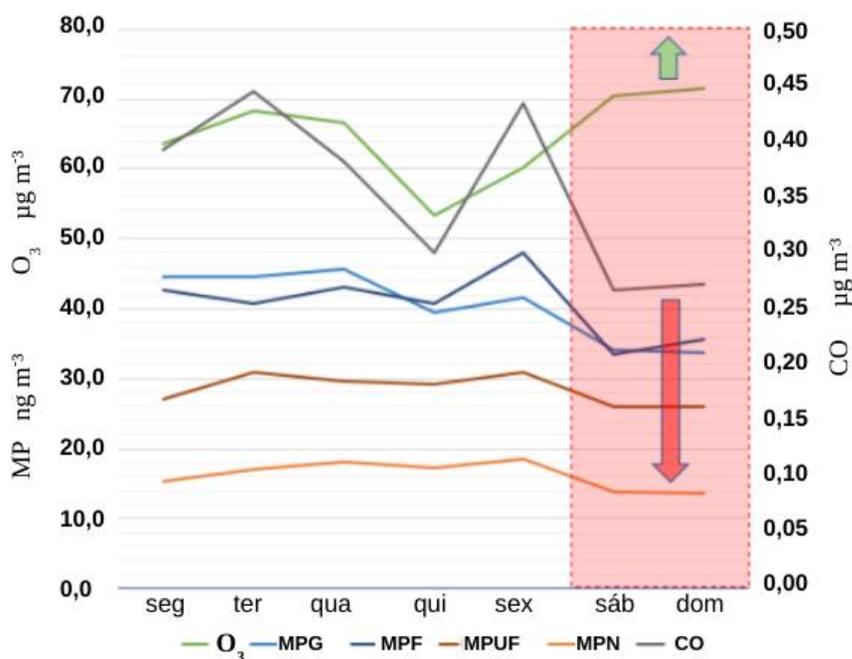


Fonte: A autora, 2022

Ressalta-se que, independentemente da faixa de tamanho de partícula, a concentração de metais no MP foi menor nos finais de semana do que nos dias úteis, porém é proporcional a semana. O Mn aumenta a concentração conforme o tamanho das partículas diminui. O Mg não é detectado no MPN. O Fe e Zn aparecem em todos os tamanhos das partículas. A Figura 23 mostra os valores médios para os metais das 57 amostras e os dados de média horária para os poluentes legislados (MP, CO e O₃). No caso do O₃, os dados corroboram o comportamento observado por Geraldino et al. (2020, 2017) para dois bairros da cidade do Rio de Janeiro, onde

há aumento de O_3 devido à redução de veículos pesados, com conseqüente redução de NO , que reage com O_3 . Um padrão semelhante para fins de semana pode ser observado para CO e MP .

Figura 23. Relação entre os metais no MP , CO e O_3 por dia de semana

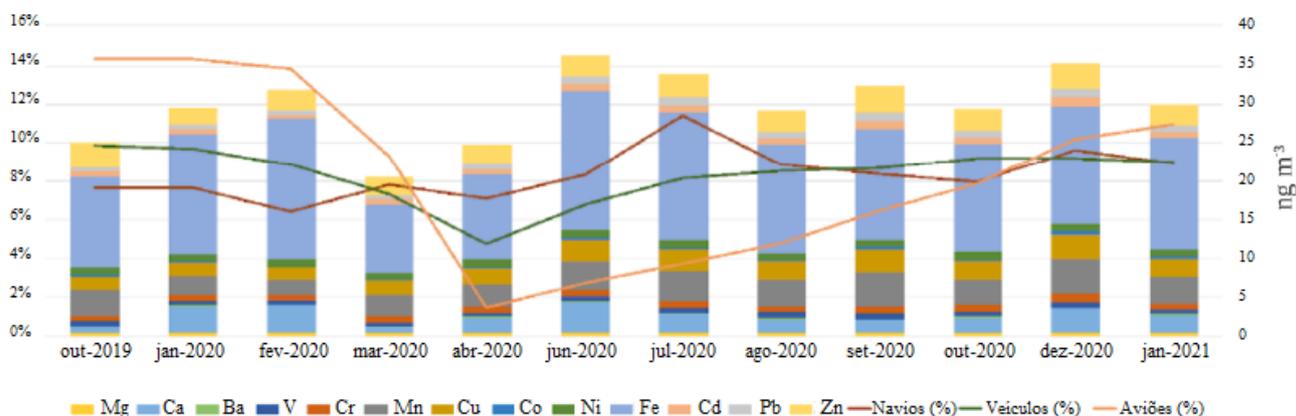


Fonte: A autora, 2022.

Na Figura 24, a concentração de metais encontrada foi agrupada mensalmente, de acordo com os meses em que houve coletas, e contrastada com o fluxo médio de navios, veículos e aviões de cada mês, com dados referentes ao Aeroporto Santos Dumont, localizado próximo a Baía de Guanabara. A porcentagem de navios, veículos e aviões é calculada de acordo com o número total de cada transporte durante todo o período, considerando a média de cada mês amostrado no período de coleta (outubro 2019 – janeiro 2021). Os meses amostrados foram outubro de 2019, janeiro, fevereiro, março, abril, junho, julho, agosto, setembro, outubro e dezembro de 2020 e janeiro de 2021.

Houve queda na quantidade de tráfego veicular e aéreo durante os meses de março e abril de 2020, em decorrência da pandemia, bem como a concentração dos metais avaliados na atmosfera. Em relação à quantidade de navios, houve um aumento do mês de fevereiro para março e uma diminuição de março para abril de 2020. A relação entre as variáveis para as 4 faixas de tamanho, foi calculada por meio do coeficiente de correlação de Pearson, conforme mostrado na Figura 25.

Figura 24. Comparação das concentrações de metais e do fluxo de navios, veículos e aviões.

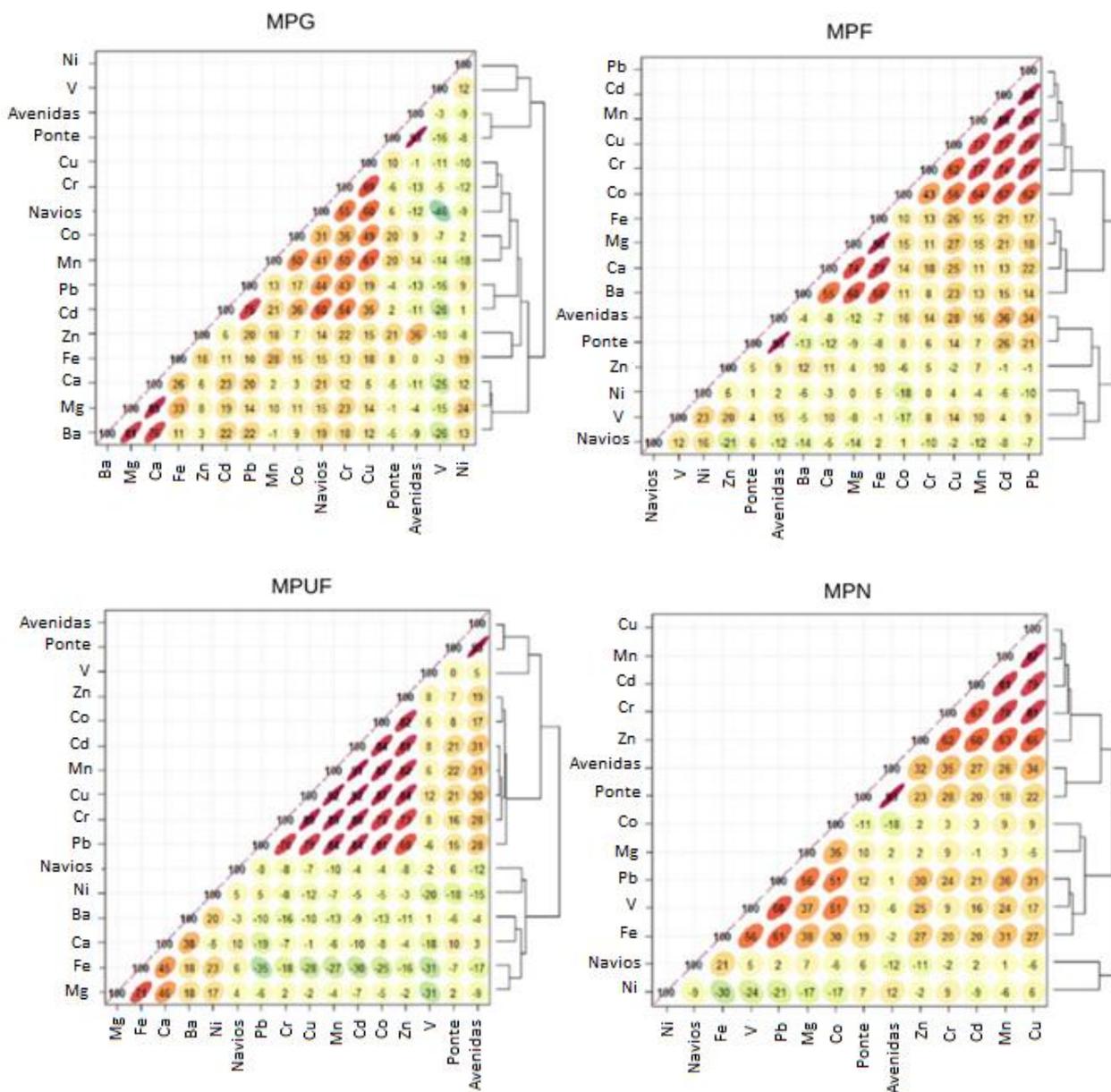


Fonte: A autora, 2022.

No MPG e MPF existe uma alta correlação entre os alcalinos terrosos (Mg, Ca e Ba), o que sugere que esses metais podem ter a mesma fonte emissora. Pb e Cd têm correlações próximas para MPG, MPF e MPUF, mas menos para MPN. Nas 4 faixas de tamanho, há sempre uma estreita correlação entre o fluxo de veículos na Ponte Rio-Niterói e nas avenidas Rio Branco e Presidente Vargas, como esperado, pois, são as principais vias do centro da cidade do Rio de Janeiro. Há também uma estreita correlação entre Cu, Cr e Mn e com Co, com exceção de MPN. Outras correlações próximas também são encontradas para o MPG entre Zn+Fe, Pb+Cd e Ni+V, para o MPF entre Mn+Fe, Pb+Cd e Ni+V, para o MPUF entre Fe+Mn+Ca e para o MPN entre Pb+V+Fe.

O cálculo seguinte foi uma Análise de Componentes Principais (PCA), que faz uma classificação e trabalha com um conjunto de dados mais coeso, conforme mostrado na Figura 26. O seguinte grupo foi obtido para as duas primeiras dimensões obtidas pela classificação PCA; 37,1, 41,2, 47,8 e 42,6 % para MPG, MPF, MPUF e MPN, respectivamente. Dois conjuntos de variáveis foram observados para MPG, por exemplo Ca+Mg+Ba+Fe+WD o que sugere que esses metais podem se originar no solo e serem transportados pelo vento. Outro agrupamento significativo ocorre entre Pb+Zn+Cd+Cr+Cu+Co+Mn, com o fluxo de navios. Esta é uma indicação notável de que esses metais no MPG podem se originar de emissões de transporte. No MPG, V e Ni não têm relação com nenhum outro metal, nem com navios ou fluxo de tráfego.

Figura 25. Matrizes de correlação de Pearson para as 4 faixas de tamanho

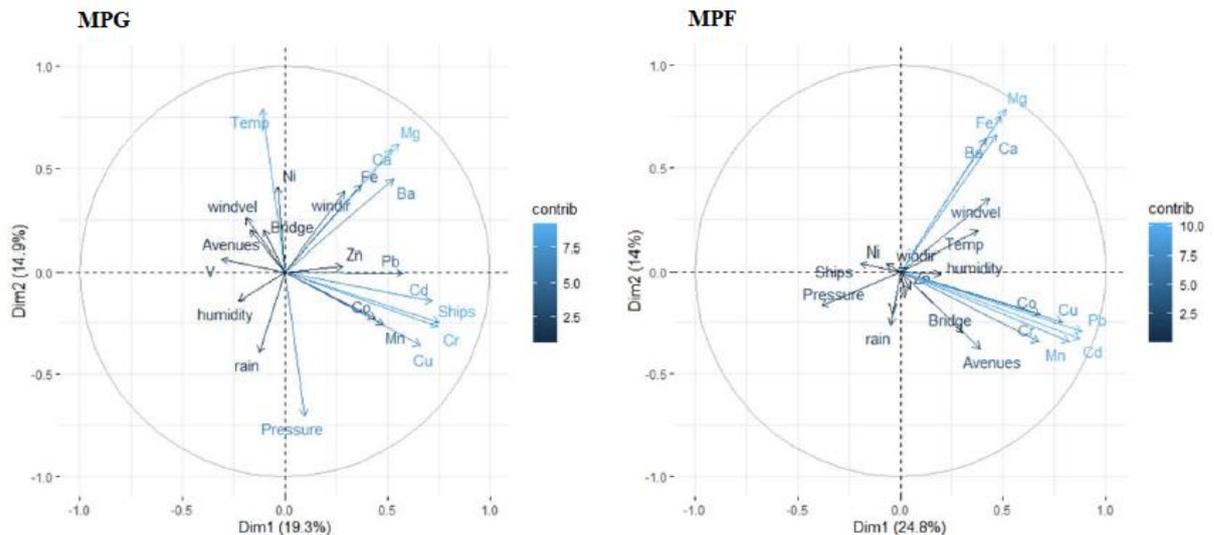


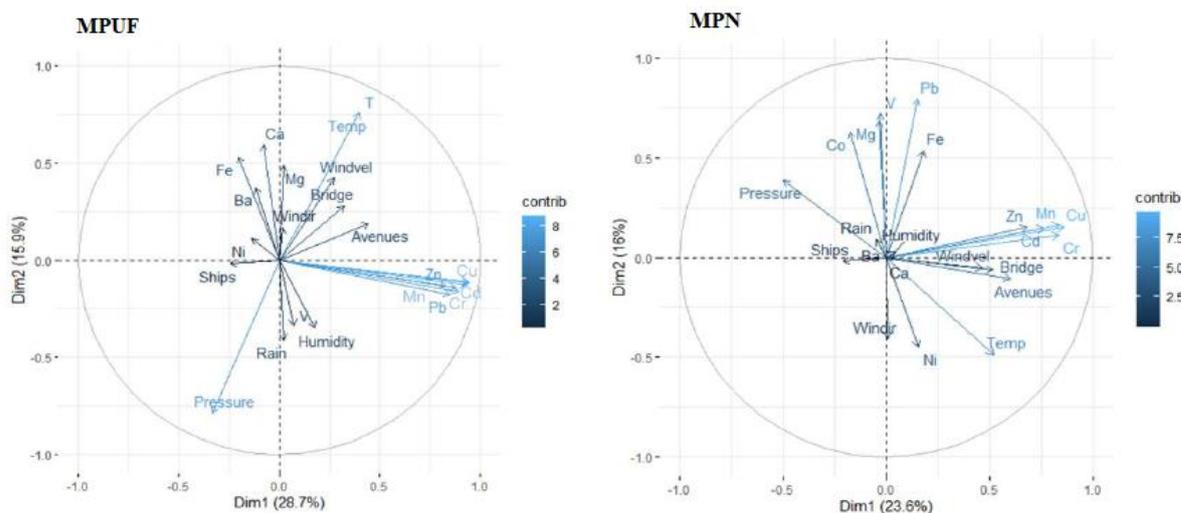
Fonte: A autora, 2022.

O mesmo conjunto $\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Ba}+\text{Fe}+\text{WD}$ foi observado para MPF, o que corrobora a visão de que esses metais podem se originar no solo e ser transportados pelo vento. Outro agrupamento significativo é entre $\text{Pb}+\text{Cd}+\text{Cr}+\text{Cu}+\text{Co}+\text{Mn}$, mas desta vez não estão relacionados ao fluxo de navios e sim de veículos. Ni e V têm pouca relação com os outros metais ou Zn. O fluxo de navios parece ter pouca correlação com todos os metais avaliados para o MPF.

Quando o MPUF foi novamente avaliado, o grupo formado por Pb+Zn+Cd+Cr+Cu+Co+Mn se destacou, mas não teve relação com o fluxo de navios, nem o grupo entre Ca+Mg+Ba+Fe e a direção do vento, o que sugere que pode ter sido transportado de outras regiões. Da mesma forma, V e Ni tiveram resultados diferentes dos demais. No caso do MPN, o grupo que se encontra nos demais tamanhos de MP entre Zn+Mn+Cd+Cu+Cr existe uma leve correlação com a velocidade do vento. Nessa faixa de tamanho, existe outro grupo que não é observado nos demais, como o grupo entre Mg+Co+V+Pb+Fe. Nesta faixa de tamanho de MP, Ba e Ca não se relacionam com as demais variáveis e, mais uma vez, o Ni parece estar destacado de todas as outras variáveis e é um metal que precisa ter sua fonte identificada. Quando todos os PCA são examinados de forma mais abrangente, percebe-se que MPG, MPF e MPUF têm distribuição de vetores semelhantes, apenas o MPN tem distribuição diferente e pode ter fontes diferentes.

Figura 26. Análise de Componentes Principais para as 4 faixas de tamanho.





Fonte: A autora, 2022.

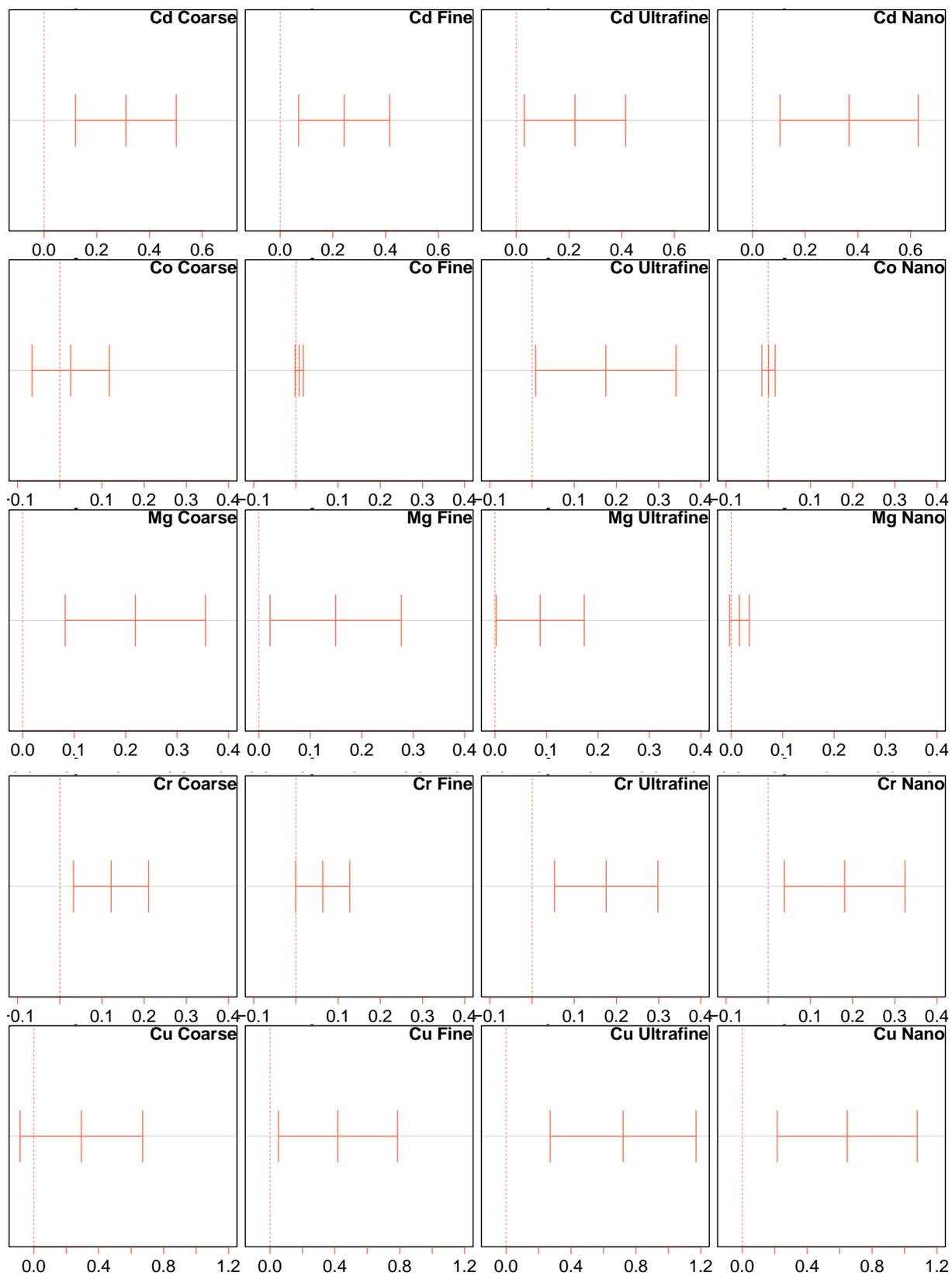
Como o local de amostragem estava localizado no centro da cidade do Rio de Janeiro, onde há fluxo constante de veículos leves e ônibus, foi realizado o teste de Tukey para verificar o efeito dos serviços móveis terrestres nos resultados. Este teste foi realizado (Figura 27) para determinar se seria necessário separar os dados dos dias da semana dos finais de semana, para que os dados obtidos das emissões navais pudessem ser correlacionados.

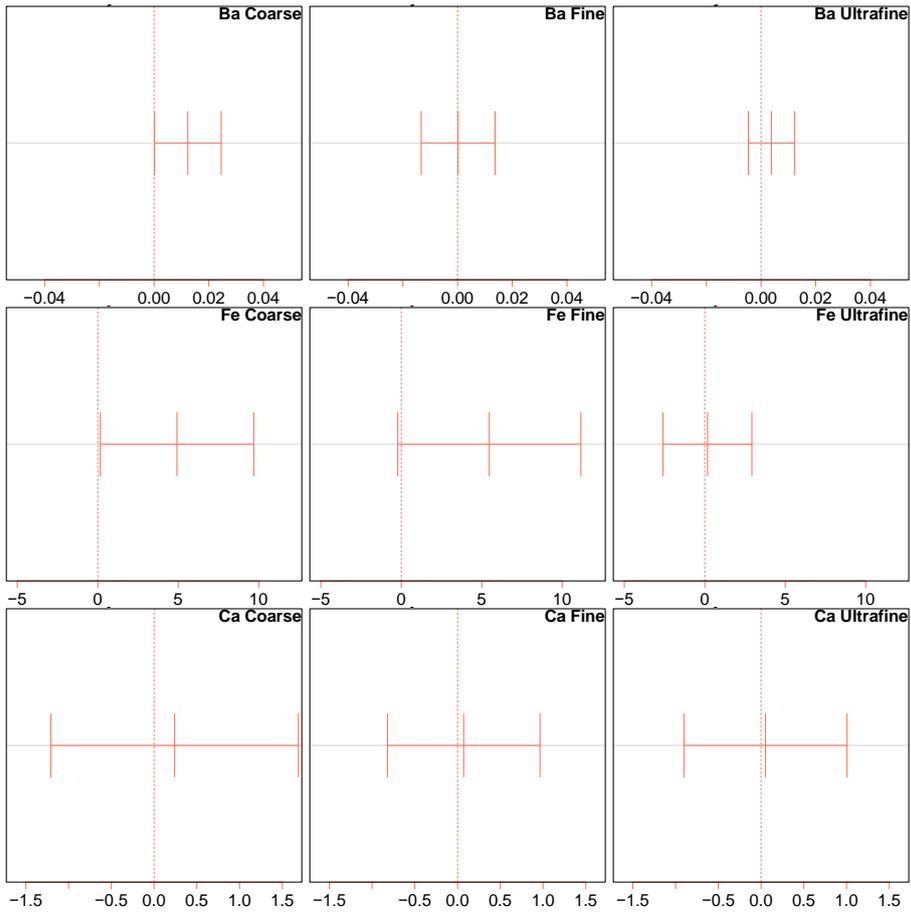
O teste de Tukey foi utilizado para comparar as amostras coletadas entre dias de semana e finais de semana com intervalo de confiança de 95 %. Os resultados indicaram que apenas Cd com alta certeza, e Cr e Mg (limiar) apresentam um padrão comportamental diferente entre finais de semana e dias de semana para todas as faixas de tamanho, como pode ser observado na Figura 28.

Diante disso, decidiu-se que as amostras poderiam ser manuseadas em conjunto para o estudo comparando os resultados na atmosfera com os resultados obtidos de 3 tipos de combustível utilizados por 3 navios da Marinha do Brasil, uma fragata, um navio-tanque e um rebocador, (como mostrado na Figura 28).

De acordo com Zhang et al. (2019), a fração do número de partículas emitidas pelos navios é diretamente proporcional ao aumento do tráfego marítimo, mas as partículas tendem a conter um teor de V menor. Isso está em conformidade com a política da Área de Controle de Emissões Domésticas (DECA) (TRANSPORTATION, 2019), que regulamenta as emissões de óxido de enxofre (SO_x) e óxido de nitrogênio (NO_x) dos navios em Xangai.

Figura 27. Resultados do teste de Tukey para metais nos dias de semana e fins de semana.





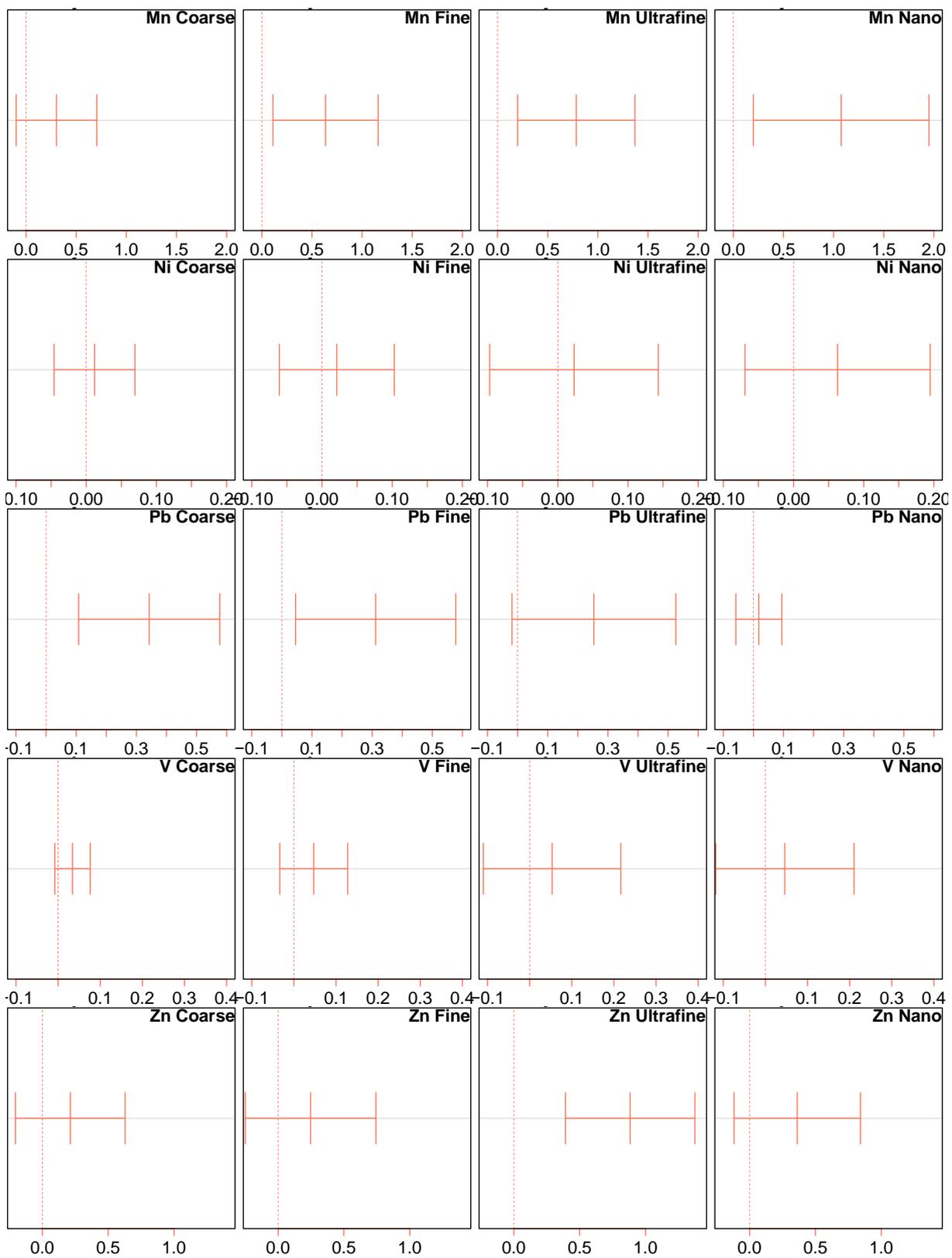
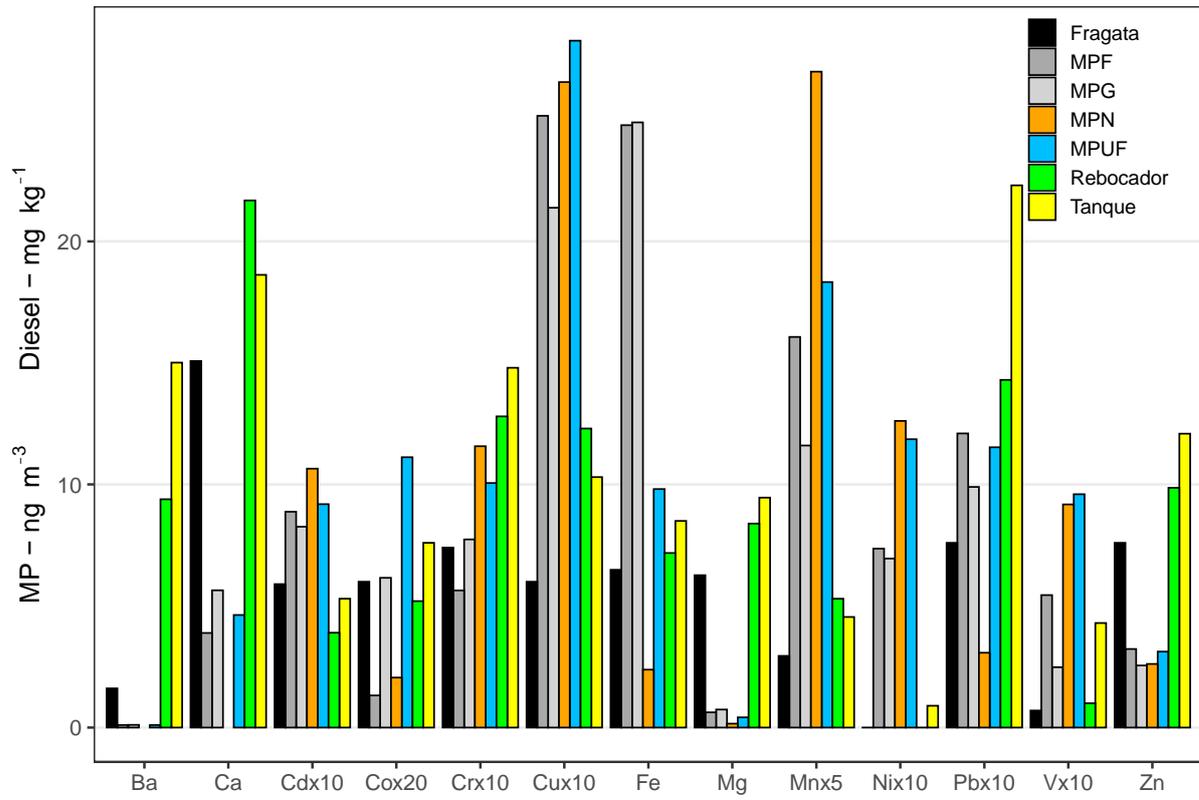


Figura 28. Comparação entre a concentração de metais na atmosfera e os combustíveis.



Fonte: A autora, 2022.

Devido à mudança de DECA 1.0 para DECA 2.0, o estudo de Yu et al. (2021) investigou o efeito dos regulamentos de óleo combustível marítimo no ar ambiente, em relação às concentrações de V e Ni com base em uma medição online de 4 anos (2017 ± 2020) em Xangai.

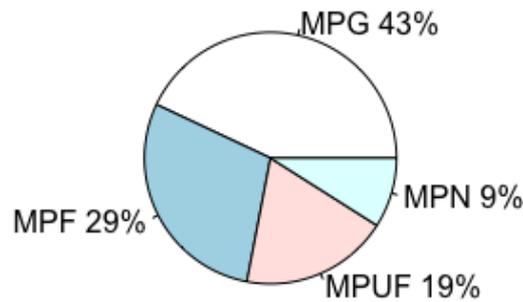
Eles afirmaram que tanto os regulamentos DECA quanto IMO 2020, que restringem o uso de enxofre em óleo combustível por navios que operam fora das áreas designadas de controle de emissões, reduziu efetivamente o V no ambiente; isso também se aplicava a amostras de óleo de transporte com uma viscosidade de 180 cSt de 2010 a 2020. No entanto, o teor de Ni ainda é complementado pelos óleos residuais dessulfurados em uso e partículas emitidas por navios na costa da China

Neste estudo, pode-se observar que o teor de Ni nos óleos utilizados no Brasil é menor do que no caso da China, já que no navio-tanque o valor encontrado foi de $0,09 \text{ mg kg}^{-1}$. Na fragata e rebocador, os resultados obtidos ficaram abaixo do limite de detecção. No que diz respeito ao V no ambiente, um valor máximo de $0,957 \text{ ng m}^{-3}$ foi obtido nas partículas ultrafinas e no combustível do caminhão-tanque, um valor máximo de $0,43 \text{ mg kg}^{-1}$.

3.3 Resultados dos HPA

As porcentagens obtidas pela média das 57 amostras referentes à composição do MP coletado, conforme os tamanhos das partículas, estão apresentados na Figura 29.

Figura 29. Distribuição média dos HPA pelo tamanho das partículas



Na Tabela 14, são apresentados os resultados médios das concentrações dos elementos no ar ambiente e nos combustíveis de três embarcações.

Tabela 14 Valores médios das concentrações dos HPA no ar ambiente, em ng m^{-3}

Elemento	Ar ambiente [ng m^{-3}]				Combustível [mg kg^{-1}]		
	MPG	MPF	MPUF	MPN	Navio-tanque	Rebocador	Fragata
PHE	3,632	2,752	2,746	1,570	14,12	11,22	12,76
ANT	0,715	0,813	0,400	0,139	< LQ	< LQ	< LQ
FLT	0,781	0,952	< LQ	< LQ	0,15	0,18	0,24
PYR	0,957	1,235	0,484	0,215	1,21	1,44	2,09
BaA	2,346	0,716	0,513	0,224	0,24	0,19	0,31
CRY	1,667	0,949	0,880	0,378	< LQ	< LQ	< LQ
BbF	1,690	0,766	0,630	0,241	< LQ	< LQ	< LQ
BkF	1,961	0,885	0,355	0,203	< LQ	< LQ	< LQ

Os principais HPA encontrados na atmosfera da região foram PHE, BaA e BkF para MPG, PHE, PYR e FLT para MPF e PHE, CRY e BbF para MPUF e MPN. Os HPA encontrados na análise de combustíveis foram PHE, FLT, PYR e BaA para os três tipos de

navios. Na Tabela 15 estão as razões diagnósticas encontradas nesta pesquisa para a Baía de Guanabara.

Tabela 15. Valores das razões diagnósticas para as concentrações de HPA obtidas na Baía de Guanabara.

Razão diagnóstica	MPG	MPF	MPUF	MPN
BaA / (BaA + CRY)	0,58	0,43	0,36	0,37
FLT/(FLT+PYR)	0,45	0,43	ND	ND
ANT/(ANT+PHE)	0,16	0,22	0,12	0,08

Na razão BaA / (BaA + CRY), foi encontrado na literatura um valor de 0,5, indicando uma influência de emissões de diesel (KHALILI et al., 1995) e de 0,73, representando uma influência de emissões de gasolina (RAVINDRA et al., 2008). Em geral, os valores maiores correspondem a emissões de veículos a gasolina, enquanto valores mais baixos caracterizam emissões de diesel (OLIVEIRA, 2015).

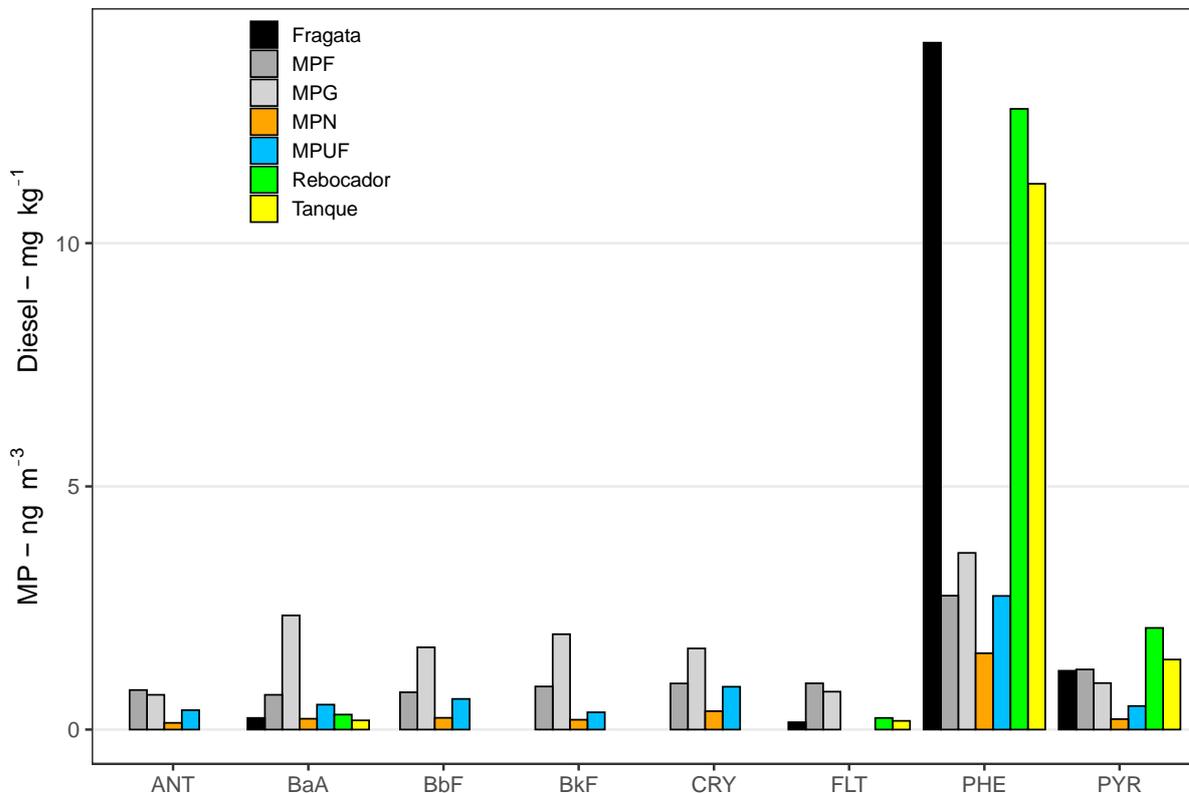
Na razão FLT / (FLT + PYR), valores encontrados na literatura entre 0,26 e 0,34, representam uma influência de emissão veicular (KHALILI et al., 1995; ROGULAKOZŁOWSKA et al., 2013). Valores próximos a 0,5, indicam fontes mistas e inferiores ($0,26 \pm 0,18$), representam influência de queima de gasolina (OLIVEIRA, 2015).

Segundo Pies et al. (2008), na razão ANT/(ANT+PHE), se o valor encontrado for $> 0,1$, a fonte é pirogênica e $< 0,1$, a fonte é petrogênica.

Na Figura 30 estão apresentados os resultados para HPA para as partículas e nos combustíveis de 3 embarcações.

Pode-se observar que, tanto no ar ambiente (em todos os tamanhos de partículas) como nos combustíveis, o PHE foi o HPA que obteve a maior concentração. Nos combustíveis dos navios somente o PHE, FLT, PYR e BaA foram quantificados.

Figura 30. Comparação entre a concentração de HPA na atmosfera e os combustíveis.



3.4 Análise estatística dos HPA

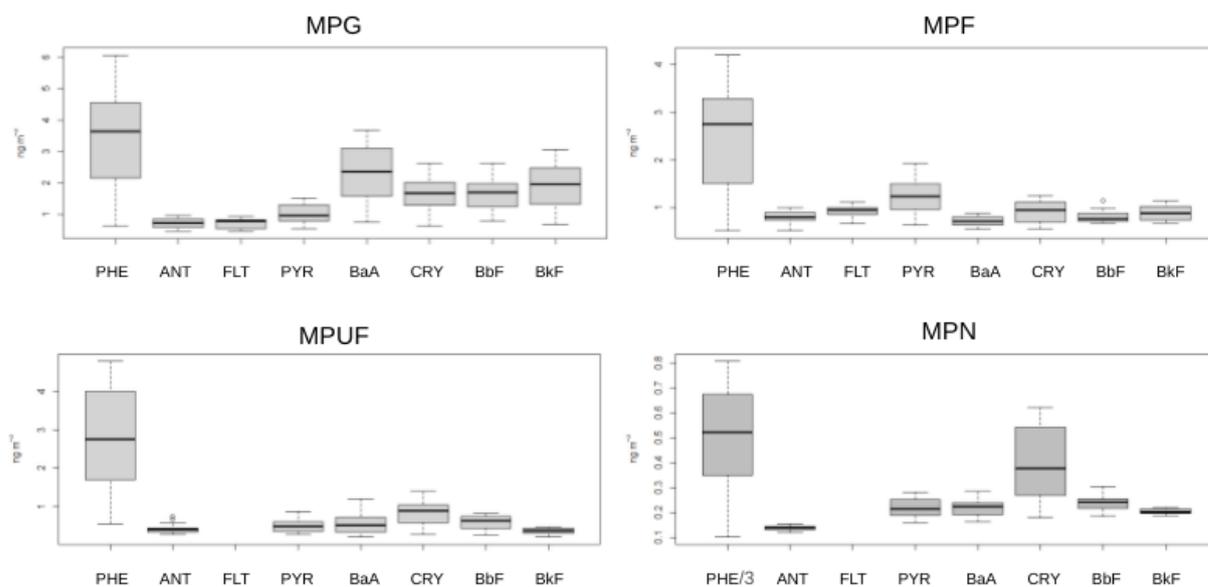
A primeira abordagem dos dados de HPA obtidos foi pela apresentação dos *boxplots* para cada faixa de tamanho dos elementos avaliados, como apresentado na Figura 31. Os três HPA de maior concentração foram PHE, BaA e BkF para o *boxplot* do MPG, PHE, PYR e FLT para o *boxplot* do MPF, PHE, CRY e BbF para os *boxplot* do MPUF e MPN.

O HPA que obteve maior concentração foi o PHE em todos os tamanhos de partículas, em segundo lugar foi o BaA nas partículas grossas, o PYR nas partículas finas, o CRY nas partículas ultrafinas e nas nanopartículas. Pode-se observar também que o FLT não foi detectado nas partículas ultrafinas e nano.

Figura 32 apresenta os dados médios para todos os elementos de HPA estratificados por dia da semana e pelos resultados observa-se uma pequena redução nos sábados e domingos para o MPG, MPF e MPUF. Entretanto, para o MPN observa-se um aumento da concentração de HPA no final de semana. Este aumento pode estar associado à oxidação atmosférica, pois elevadas concentrações de O₃, um forte oxidante, são capazes de promover a formação de

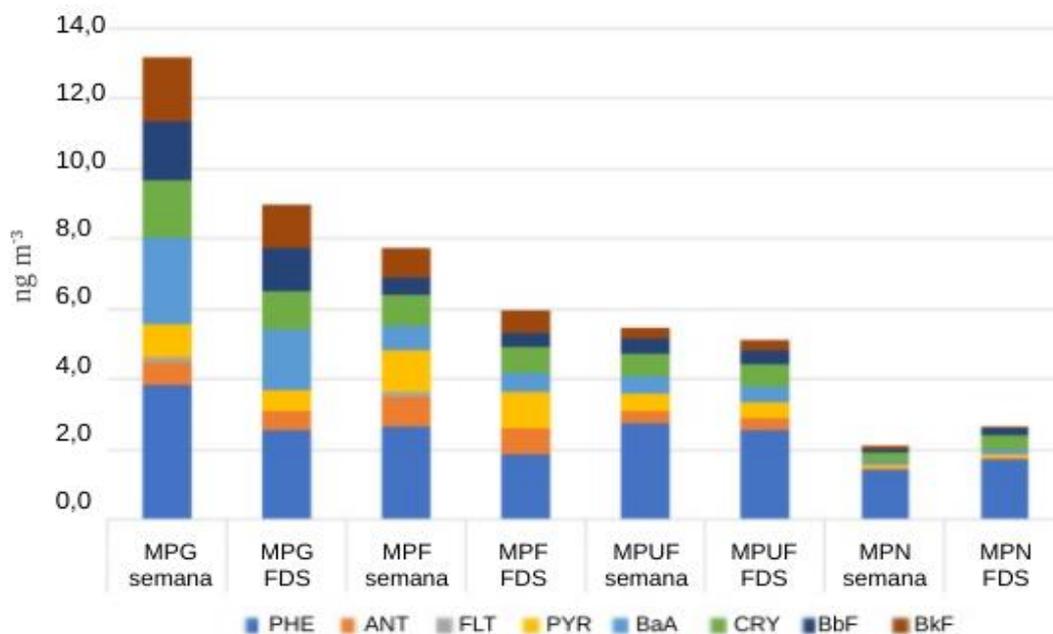
partículas secundárias. A interação entre O_3 e $PM_{2,5}$ é afetada principalmente por reações fotoquímicas (MENG; DABDUB; SEINFELD, 1997).

Figura 31. *Boxplot* de todas as amostras de HPA distribuídas em 4 tamanhos



Fonte: A autora, 2022.

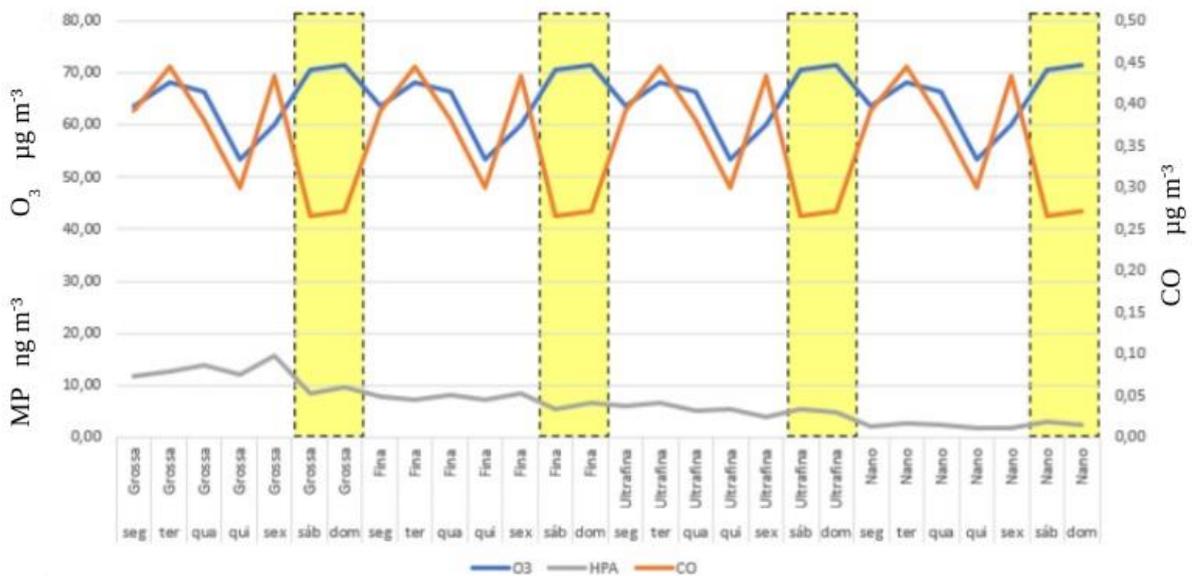
Figura 32. Distribuição de HPA por dia de semana e final de semana.



Fonte: A autora, 2022.

Ressalta-se que, para o MPG, MPF e MPUF faixa de tamanho de partícula, a concentração de metais no MP foi menor nos finais de semana do que nos dias úteis, diferentemente do MPN. A Figura 33 mostra os valores médios para os metais das 57 amostras e os dados de média horária para os poluentes (MP, CO e O₃).

Figura 33. Relação entre MP (HPA), CO e O₃ por dia de semana

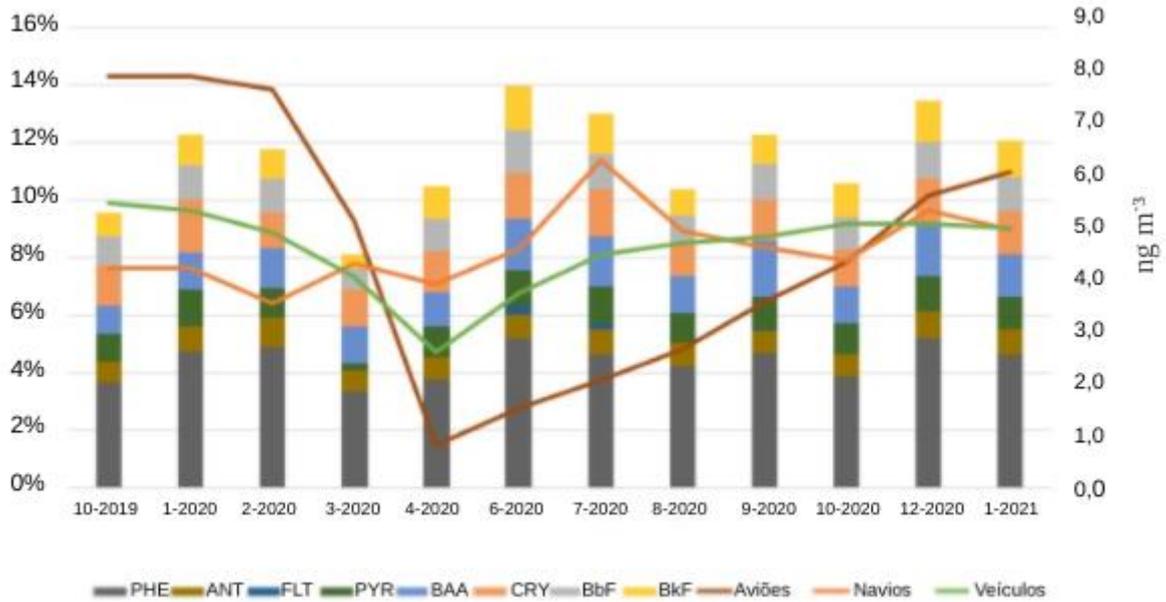


Na Figura 34, as médias das concentrações de HPA encontradas foram agrupadas mensalmente, de acordo com os meses em que houve coletas, e contrastada com o fluxo médio de navios, veículos e aviões de cada mês, com dados referentes ao Aeroporto Santos Dumont, localizado próximo a Baía de Guanabara. A porcentagem de navios, veículos e aviões é calculada de acordo com o número total de cada transporte durante todo o período, considerando a média de cada mês (outubro 2019 - janeiro 2021).

Houve queda na quantidade de tráfego veicular e aéreo durante os meses de março e abril de 2020, em decorrência da pandemia, bem como a concentração dos HPA avaliados na atmosfera. Em relação à quantidade de navios, houve um aumento do mês de fevereiro para março e uma diminuição de março para abril de 2020.

Na Figura 35 estão apresentadas as matrizes de correlação de Pearson para as 4 faixas de tamanho. Há sempre uma estreita correlação entre o fluxo de veículos na Ponte Rio-Niterói e nas avenidas Rio Branco e Presidente Vargas, como esperado, pois, são as principais vias do centro da cidade do Rio de Janeiro. No entanto, a correlação entre o fluxo de veículos e os HPA é baixa. Apenas no MPN, que a correlação é um pouco maior, especialmente com o BkF.

Figura 34. Comparação das concentrações de HPA e do fluxo de navios, veículos e aviões.



Fonte: A autora, 2022.

No MPG, existe uma alta correlação entre o fluxo de navios e os elementos PHE, CRY, PYR e BkF. Há também uma alta correlação entre os HPA no geral, o que sugere que esses elementos podem ter a mesma fonte emissora. Já no MPF, a correlação entre os HPA e os navios é baixa. E a correlação entre FLT e PYR, CRY, BaA e BbF, diminui.

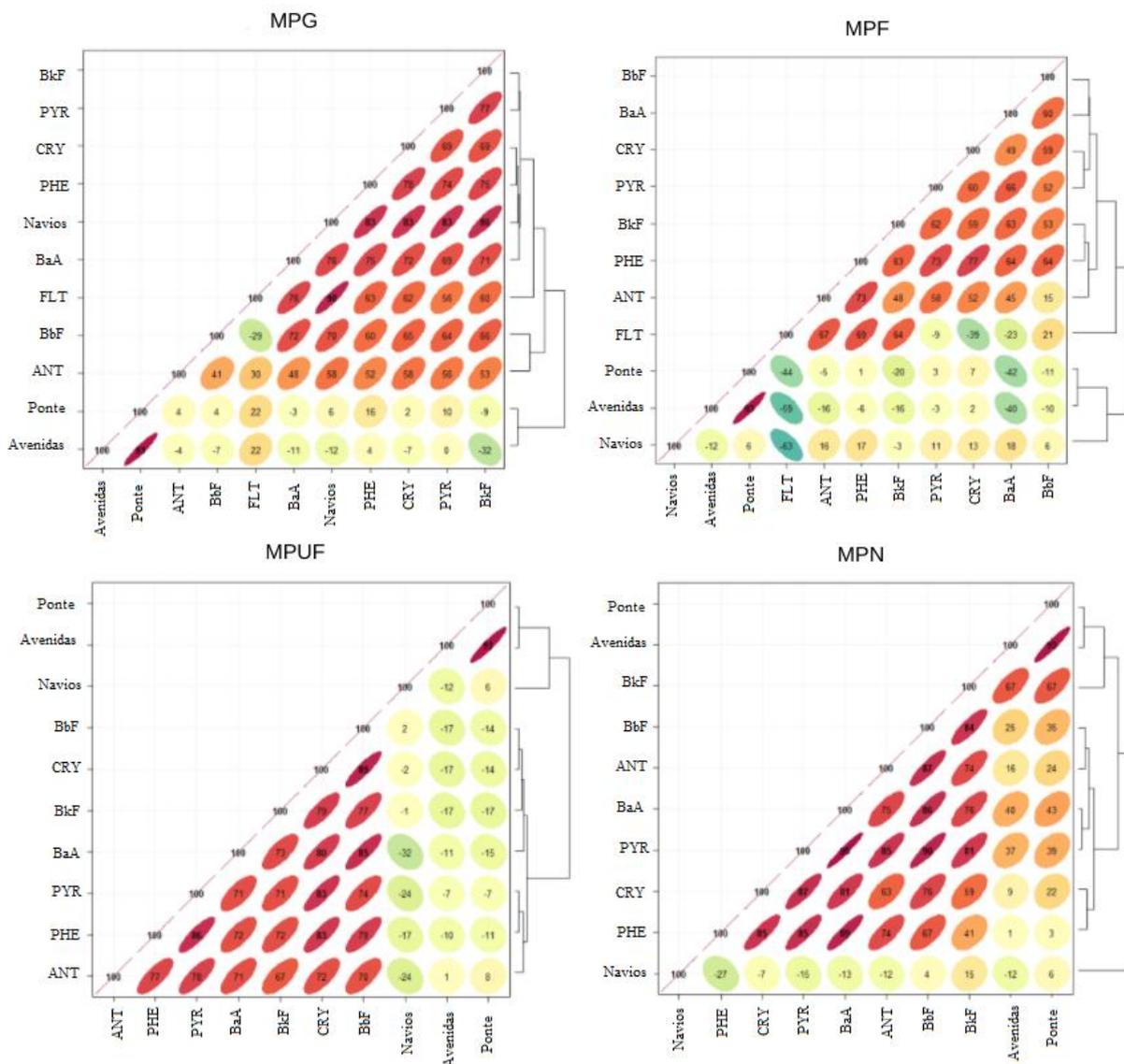
No MPUF, os HPA não se relacionam com o fluxo de navios nem com o fluxo de veículos e precisam ter a sua fonte identificada. Neste tamanho não foi detectado FLT e os demais HPA possuem alta correlação.

No MPN, há baixa correlação entre o fluxo de navios e os HPA. Entretanto, a correlação entre o fluxo de veículos e alguns elementos como BkF, BaA, PYR e BbF, aumentou em comparação aos outros tamanhos de partículas.

O cálculo seguinte foi a PCA, conforme mostrado na Figura 36. O seguinte grupo foi obtido para as duas primeiras dimensões obtidas pela classificação PCA: 67,2, 65,3 61,9 e 57,6 % para MPG, MPF, MPUF e MPN, respectivamente.

Dois conjuntos de variáveis foram observados para MPG, por exemplo FLT+BaA+BkF juntamente ao fluxo de navios, o que sugere que esses HPA podem se originar de emissões desse transporte. Outro agrupamento significativo ocorre entre PHE+PYR+CRY+ANT e o fluxo de veículos. Já o BbF, não tem relação com nenhum outro HPA, nem com navios ou fluxo de veículos.

Figura 35. Matrizes de Correlação de Pearson para 4 tamanhos de MP para HPA.



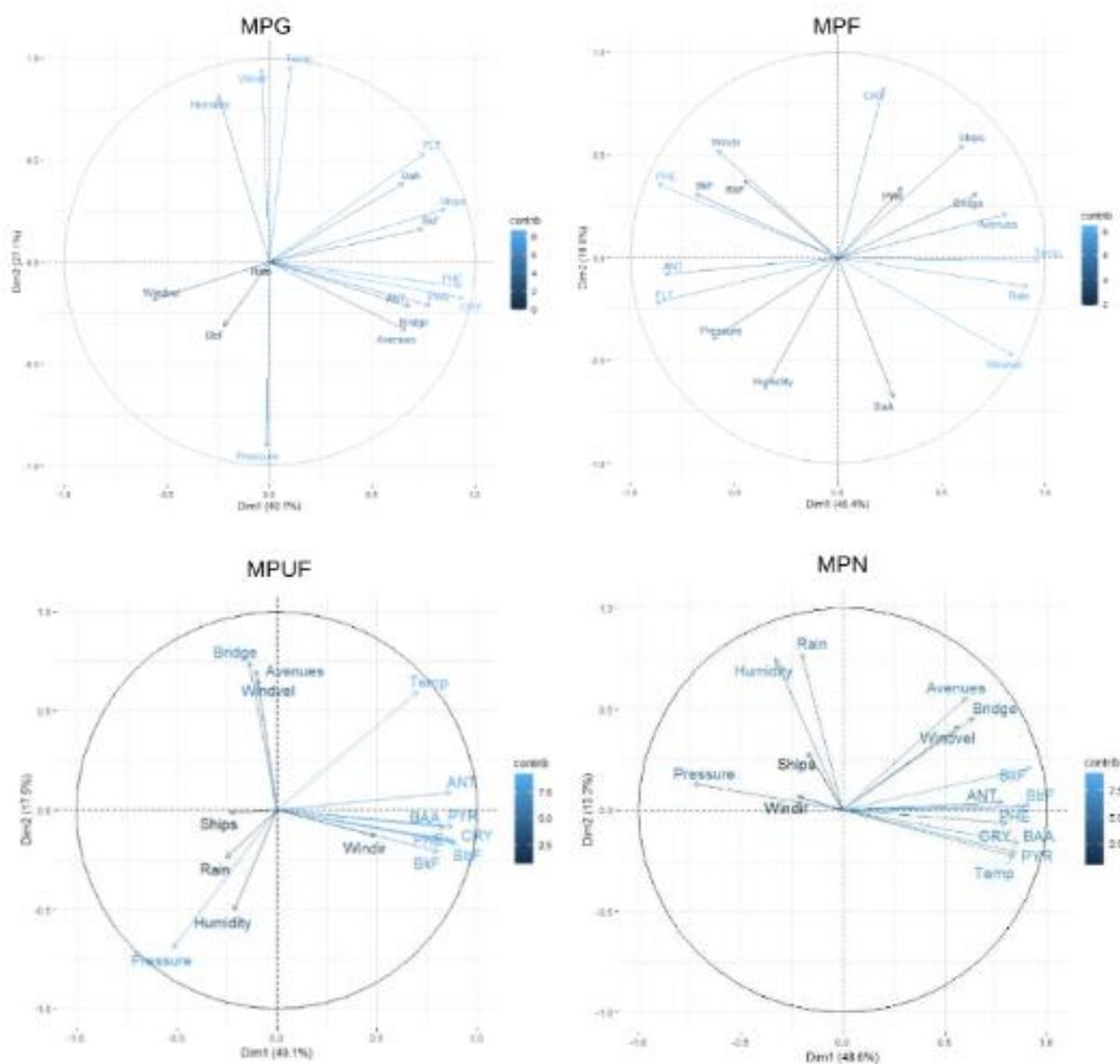
Fonte: A autora, 2022.

Foi observado no MPF, que há um agrupamento entre PHE+BkF+BbF+Windir e outro entre PYR e o fluxo de navios.

No MPUF, foram observados um agrupamento de todos os HPA, exceto o FLT, com a direção do vento. E um agrupamento entre o fluxo de veículos e a velocidade do vento.

Já no MPN, há um agrupamento dos HPA, exceto o FLT, com a temperatura. E, assim como no MPUF, há um agrupamento do fluxo de veículos com a velocidade do vento.

Figura 36. Análise do Componente Principal (PCA) para os quatro tamanhos de MP.



Fonte: A autora, 2022.

3.4.1. Resultados do CEQ, MEQ e TEQ

Para Ravindra, Sokhi e Vangrieken (2008) os valores maiores correspondem a emissões de veículos a gasolina, enquanto valores mais baixos caracterizam emissões de diesel.

O risco individual à exposição de HPA para humanos foi determinado pelo cálculo do fator equivalente de carcinogenicidade (CEQ). Este valor é obtido multiplicando-se as

concentrações individuais dos HPA pelos respectivos valores de fator equivalente de toxicidade (TEF) relativo ao BaP (BaPeq), desta forma o BaPeq calculado encontra-se na Tabela 16.

Tabela 16. Valores de BaPeq para os dados obtidos na Baía de Guanabara

Elemento	Média	TEF	BaPeq
PHE	2,68	0,001	$2,68 \times 10^{-3}$
ANT	0,52	0,01	$5,2 \times 10^{-3}$
FLT	0,87	0,001	$8,70 \times 10^{-4}$
PYR	0,72	0,001	$7,20 \times 10^{-4}$
BaA	0,95	0,1	$9,50 \times 10^{-2}$
CRY	0,97	0,01	$9,70 \times 10^{-3}$
BbF	0,83	0,1	$8,30 \times 10^{-2}$
BkF	0,85	0,1	$8,50 \times 10^{-2}$

O risco à carcinogenicidade (CEQ) para a Baía de Guanabara foi calculado pela Equação 4 e o valor encontrado foi de $0,282 \text{ ng m}^{-3}$, o qual mostra um valor de risco de carcinogenicidade inferior a valores encontrados na literatura, tais como 3,42 na saída do Túnel André Rebouças (OLIVEIRA, 2015).

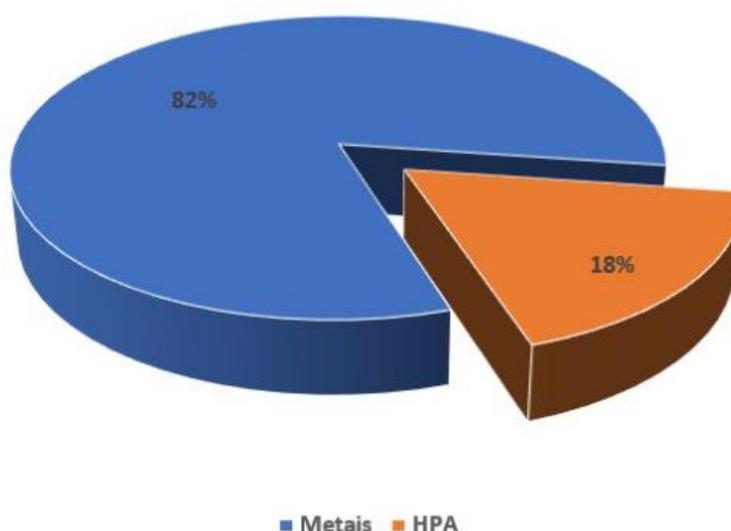
O risco à mutagenicidade (MEQ) foi calculado pela Equação 5 e o valor encontrado foi de $0,395 \text{ ng m}^{-3}$, o qual mostra um valor de risco de mutagenicidade superior a valores encontrados na literatura brasileira, como 0,062 para a Floresta da Tijuca e de 0,220 para a UERJ (OLIVEIRA, 2015). Porém, bem inferior a valores encontrados na literatura internacional (ROGULA-KOZŁOWSKA et al., 2013).

O equivalente tóxico (TEQ) foi calculado pela Equação 6 e o valor encontrado foi de $0,006 \text{ ng m}^{-3}$. Pela Equação 7, foi calculada a proporção da soma das concentrações do HPA carcinogênico ($\Sigma\text{PAH}_{\text{carc}}$) com a soma das concentrações dos 8 HPA determinados (ΣPAH), cujo valor encontrado foi de 0,328, quanto mais próximo de 1, mais perigoso é para os seres humanos. Em um estudo realizado no sul da Polônia, foram encontrados valores entre 0,5 e 0,6 (ROGULA-KOZŁOWSKA et al., 2013).

3.5 Análise estatística dos metais, HPA e navios em conjunto

No MP analisado neste trabalho, pode-se observar que a sua composição consiste em 82 % de metais e 18 % de HPA, como detalhado na Figura 37.

Figura 37. Percentual de metais e HPA no MP



Fonte: A autora, 2022.

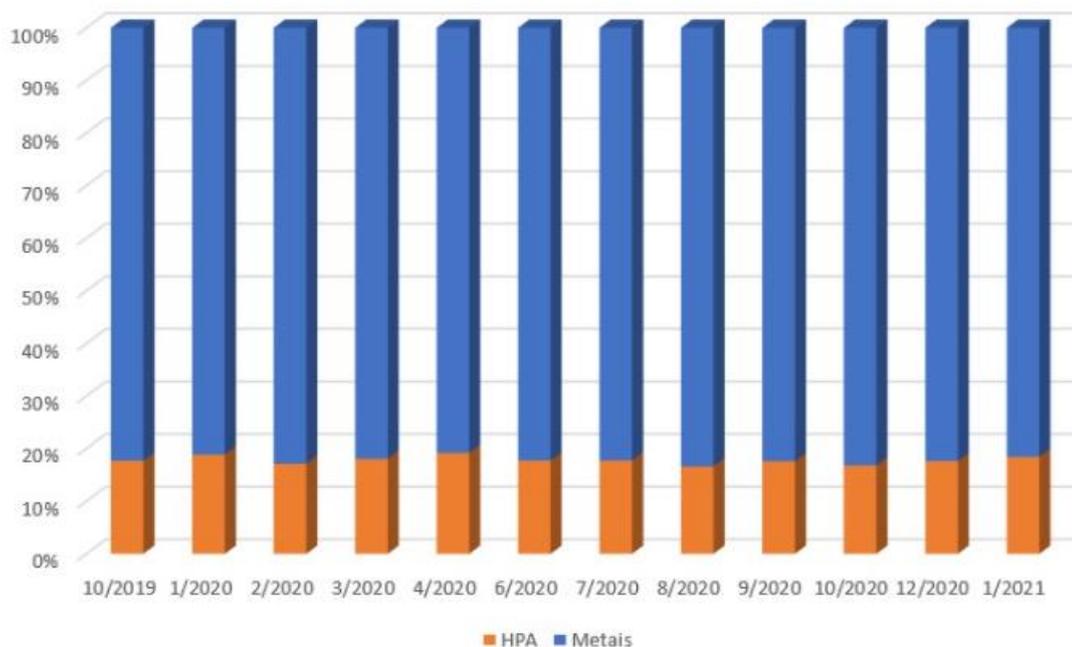
A proporção entre os metais e HPA foi constante ao longo das coletas, conforme detalhado na Figura 38, que apresenta também a relação entre os percentuais.

Pode-se observar que em fevereiro de 2020, apesar do menor quantitativo de navios, a concentração de metais nesse mês foi elevada (Figura 39). A concentração de HPA acompanha a variação da quantidade de embarcações ao longo do período das coletas. As menores concentrações, tanto de metais como de HPA, coincidiram em março de 2020, no período do *lockdown*, devido à pandemia de Covid-19. E as maiores concentrações de ambos, ocorreram em junho de 2020.

De acordo com Gregoris et al. (2016), a concentração de metais no MP₁₀ em Veneza variou de um alguns ng m⁻³ a cerca de 0,3 µg m⁻³ para o Fe. Os perfis de metais eram semelhantes nos três lugares de coletas. Em todos eles, o Fe e Zn foram os elementos mais abundantes (Fe: 290 ng m⁻³, 324 ng m⁻³, 274 ng m⁻³ e Zn: 41 ng m⁻³, 46 ng m⁻³, 98 ng m⁻³ em *Malamocco*, *Punta Sabbioni* e *Sacca Fisola*, respectivamente). Em comparação ao presente estudo, o Fe e Zn também foram elementos abundantes, porém as maiores médias encontradas

foram bem inferiores (Fe: 25 ng m⁻³ e Zn: 3,24 ng m⁻³, ambas para MPF) ao estudo na Itália.

Figura 38. Percentual de metais e HPA no MP

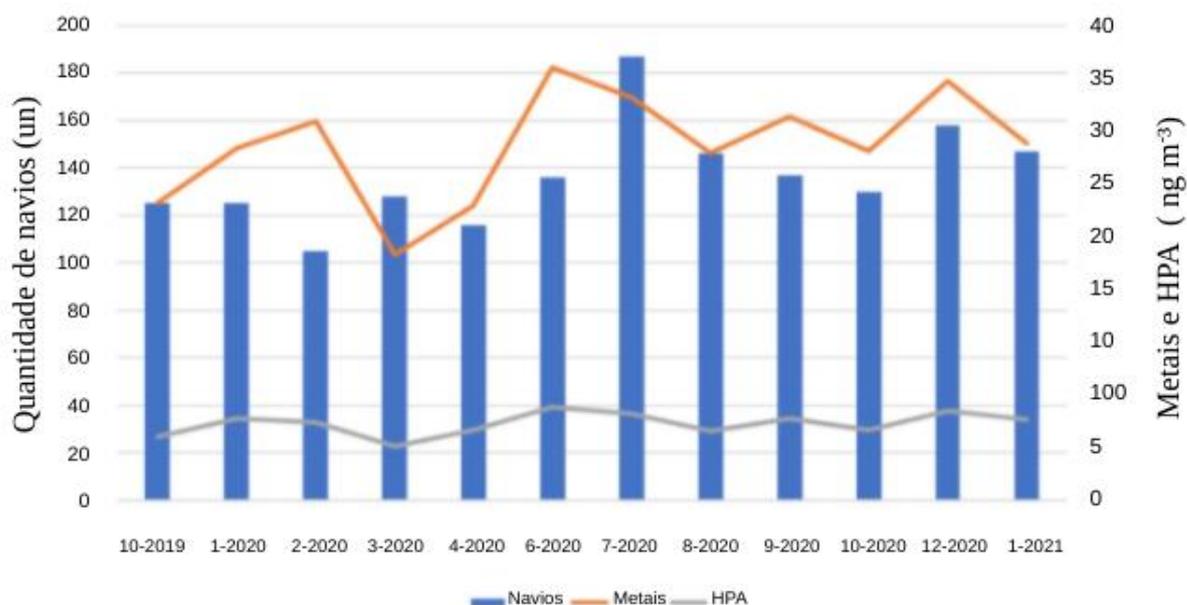


Fonte: A autora, 2022.

Pb e Zn são traçadores da emissão do tráfego Cesari et al. (2014), mas também podem estar presentes nas emissões industriais. Os outros metais podem ter origem industrial ou no tráfego aéreo e rodoviário. Portanto, não podem ser associados a uma fonte específica, sendo considerado uma fonte mista.

No estudo de Gregoris et al. (2016), a razão V/Ni foi de 2,0 para *Malamocco* e 3,2 para *Punta Sabbioni*. Com os dados da Baía de Guanabara, a razão V/Ni calculada foi de 0,36 para MPG, 0,78 para MPF, 0,80 para MPUF e 0,73 para MPN. Viana et al. (2009) estabeleceram V e Ni como rastreadores válidos de emissões de navios, com relações V/Ni típicas de 2,5 a 3,0, especificamente para os portos do Mediterrâneo. Portanto, como a razão encontra-se abaixo do valor esperado, pode-se concluir que não há uma importante contribuição do tráfego de navios na atmosfera da Baía de Guanabara.

Figura 39. Comparação mensal entre metais, HPA e navios



Fonte: A autora, 2022.

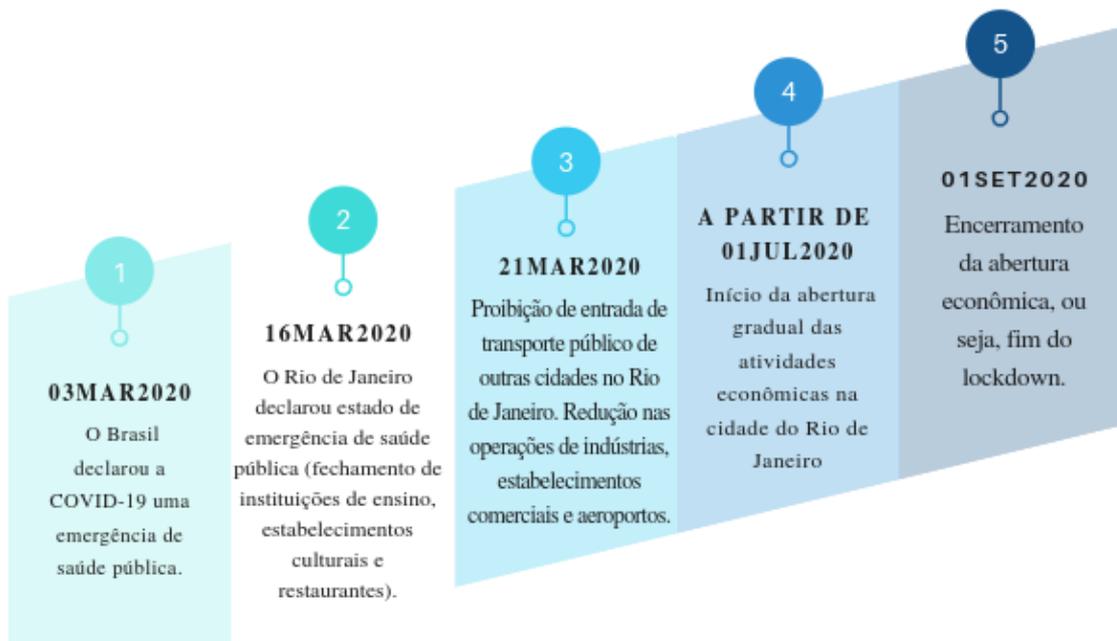
Há um número limitado de publicações com foco nas emissões de HPA do transporte marítimo. Em geral, a concentração de Σ HPA no presente estudo variou de 0,139 a 3,632 ng m⁻³. Esse resultado é inferior ao encontrado na cidade portuária de *Brindisi* (sul da Itália) (1,10 a 12,6 ng m⁻³) (DONATEO et al., 2014) e em outras cidades portuárias como Veneza (CONTINI et al., 2011) e na vizinhança do porto de Kaohsiung em Taiwan (2,90 a 33,0 ng m⁻³) (LAI et al., 2013).

Em um estudo sobre a contribuição das atividades portuárias e tráfego de navios para as concentrações de HPA na Itália, o ar proveniente do setor portuário/industrial foi mais rico em HPA (5,34 ng m⁻³) do que o ar amostrado de todas as direções (3,89 ng m⁻³). Os compostos mais presentes foram PHE, FLT e PYR, assim como no presente estudo, no qual o PHE foi o composto mais abundante nas partículas grossas e o PYR nas partículas finas. No entanto, no estudo italiano, os perfis de congêneres foram diferentes nas duas tipologias de amostras: no ar do porto/industrial houve um aumento da concentração relativa de PHE e FLU, que são os HPA mais presentes nas emissões de navios, foi observada (DONATEO et al., 2014). No presente estudo, o FLU não foi determinado, pois encontra-se predominantemente em fase gasosa, não sendo amostrado no MOUDI.

3.6 Análise no contexto da pandemia

Durante a pandemia de COVID-19, medidas restritivas foram tomadas ao redor do mundo, assim como no Rio de Janeiro, com o objetivo de reduzir as atividades rotineiras nos grandes centros urbanos e dificultar a propagação do coronavírus (Figura 40). Este tópico tem como objetivo apresentar a diferença no quantitativo de navios, veículos e aviões e as concentrações de metais e HPA durante esse bloqueio parcial, considerando as mudanças substanciais na rotina da cidade e os demais períodos. O período avaliado começa em março de 2020, quando foi decretado o lockdown parcial, e termina em setembro de 2020, quando encerrou a abertura econômica (JUSTO et al., 2020).

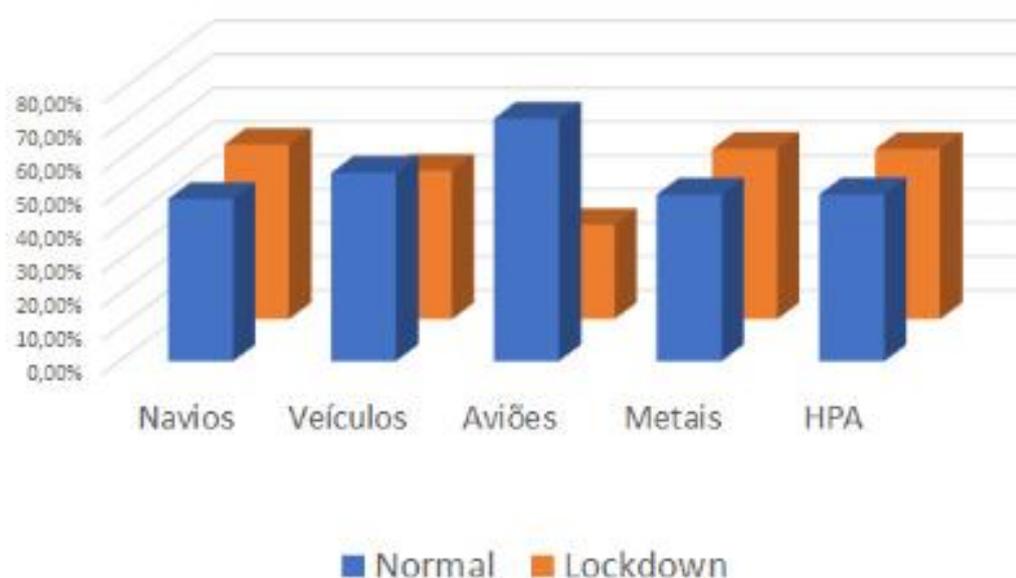
Figura 40. Recorte histórico das medidas restritivas no Rio de Janeiro



Fonte: A autora, 2022.

Em comparação com os dados no período normal, a quantidade de veículos e aviões reduziu significativamente, como esperado, devido à limitação de acesso a cidade do Rio de Janeiro. Por outro lado, no geral, a quantidade de navios aumentou, assim como a concentração de metais e HPA. Os resultados são apresentados na Figura 41.

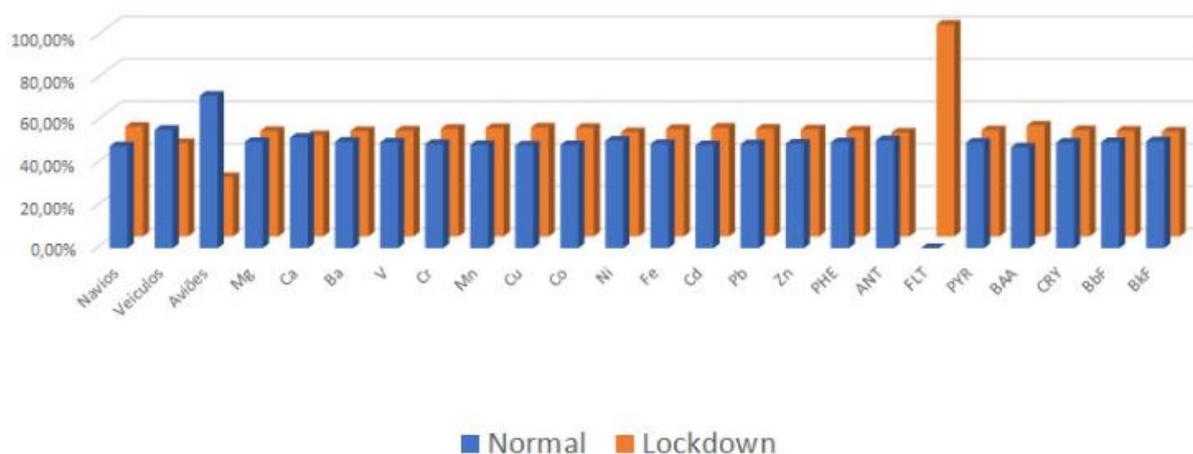
Figura 41. Comparação, no geral, da média percentual durante o período normal e o lockdown



Fonte: A autora, 2022.

Quando analisados isoladamente (Figura 42), os elementos cuja concentração diminuiu durante o lockdown, foram o Mg, Ca, Ba, Ni, ANT, BbF e BkF. Pode-se observar também que o FLT foi detectado apenas no período do lockdown.

Figura 42. Comparação detalhada da média percentual durante o período normal e o *lockdown*



Fonte: A autora, 2022.

Não se pode afirmar que os navios são os únicos responsáveis pela poluição do ar na Baía de Guanabara. Porém, os metais e HPA provenientes das emissões de navios associados ao tráfego aéreo, rodoviário e outras fontes industriais, certamente contribuem para a poluição

da atmosfera local. Portanto, a poluição não pode ser associada a uma fonte específica, sendo então considerada uma fonte mista.

4. CONCLUSÕES

A região da Baía de Guanabara foi estudada para quantificar o impacto do tráfego marítimo em poluentes não incluídos na legislação brasileira relacionada à qualidade do ar: metais e HPA presentes no MP, estratificado por quatro faixas de tamanho. A amostragem de MP na atmosfera da Baía de Guanabara foi realizada no período de outubro de 2019 a janeiro de 2021, totalizando 57 amostras, com duração de 24 horas, por meio do impactador em cascata MOUDI, seguido de abertura ácida do MP coletado e extração de metais e HPA, cujas distribuições foram determinadas por ICP-MS e CG-EM, respectivamente

Os principais metais encontrados na atmosfera da região foram Fe, Zn, Mn, Cu e Pb para MPG e MPF, Fe, Mn, Zn, Cu e Ni para MPUF e Mn, Cu, Zn, Fe e Ni para MPN. E os principais HPA encontrados na atmosfera da região foram PHE, BaA e BkF para MPG, PHE, PYR e FLT para MPF e PHE, CRY e BbF para MPUF e MPN. Os principais metais encontrados na análise de combustíveis foram Zn, Mg, Fe, Pb e Cr para o navio-tanque e o rebocador e Zn, Fe, Mg, Pb e Cr para a fragata.

As concentrações totais de metais para MPG, MPF, MPUF e MPN foram maiores na semana do que no final de semana. As concentrações totais de HPA para MPG, MPF e MPUF foram maiores na semana. Já para MPN, a concentração total de HPA foi maior durante o final de semana. Os HPA encontrados na análise de combustíveis foram PHE, FLT, PYR e BaA para os três tipos de navios.

Em relação aos metais, pode-se verificar que partículas grossas, finas, ultrafinas e nano de V e Ni emitidas por navios foram quantificadas. Porém, após o tratamento dos dados, os resultados sugerem que eles não possuem um efeito significativo na qualidade do ar das áreas costeiras. Além disso, valores significativos destes metais não foram encontrados nos combustíveis brasileiros. No que diz respeito aos HPA, nota-se que o PHE, um dos principais marcadores das emissões de navios, foi o composto mais abundante nas partículas grossas e nos combustíveis.

Não foi observada uma participação significativa das emissões dos navios para a concentração de metais na Baía de Guanabara. Porém, pode-se verificar uma contribuição do PHE das emissões dos navios na poluição da atmosfera local. Vale ressaltar que se deve considerar a influência das emissões do tráfego rodoviário, emissões de aeronaves durante a

decolagem e pouso, além de outras fontes de emissões na região, como o Arsenal de Marinha do Rio de Janeiro (AMRJ).

Os dados obtidos neste trabalho destacam a importância de quantificar e monitorar as emissões dos navios nas proximidades da área portuária e são úteis para aprimorar os bancos de dados relevantes e melhorar a precisão dos inventários de emissões dos navios. Por fim, para estudos futuros relacionados ao tema da tese para continuidade da pesquisa, sugere-se que sejam feitas medições aleatórias nas chaminés dos navios fundeados e realizados estudos de dispersão de pluma.

REFERÊNCIAS

- ABOUL-KASSIM, T. A. T.; SIMONEIT, B. R. T. Organic Pollutants in Aqueous-Solid Phase Environments: Types, Analyses and Characterizations. Em: **Pollutant-Solid Phase Interactions Mechanisms, Chemistry and Modeling**. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2001. p. 1–105.
- AGRAWAL, H.; EDEN, R.; ZHANG, X.; FINE, P. M.; KATZENSTEIN, A.; MILLER, J. W.; OSPITAL, J.; TEFFERA, S.; COCKER, D. R. Primary Particulate Matter from Ocean-Going Engines in the Southern California Air Basin. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 14, p. 5398–5402, 15 jul. 2009. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es8035016>>.
- ANTAQ. **Agência Nacional de Transportes Aquaviários**.
- ANTAQ. **Agência Nacional de Transportes Aquaviários**.
- ANTUNES, J. M. G. O Shipping, o Ambiente e a Poluição Atmosférica da Costa Portuguesa. **Revista de Marinha**, v. 980, p. 34–38, 2014.
- ARDREY, R. E. **Liquid chromatography-mass spectrometry: an introduction**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2003.
- AULT, A. P.; MOORE, M. J.; FURUTANI, H.; PRATHER, K. A. Impact of Emissions from the Los Angeles Port Region on San Diego Air Quality during Regional Transport Events. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 10, p. 3500–3506, 15 maio 2009. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es8018918>>.
- AUTOMOTIVE BUSINESS. **Noruega inaugura primeiro navio de carga elétrico e autônomo**.
- AZIMI, S.; ROCHER, V.; MULLER, M.; MOILLERON, R.; THEVENOT, D. R. Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France). **Science of The Total Environment**, v. 337, n. 1–3, p. 223–239, jan. 2005.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química ambiental**. 2. ed. [s.l.] Reverté, 2014.
- BORDIGNON, B.; SILVA, G. R. T.; SANTOS, L. H. **Protótipo de supervisão e controle de monóxido de carbono em ambientes fechados**. 2020. UFPR, Curitiba, 2020.
- BOULOUBASSI, I.; ROUSSIEZ, V.; AZZOU, M.; LORRE, A. Sources, dispersal pathways and mass budget of sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the NW Mediterranean margin, Gulf of Lions. **Marine Chemistry**, v. 142–144, p. 18–28, out. 2012.
- BRASIL ENGENHARIA. **AQUA-Portos: Fundação Vanzolini e USP certificam o 1º Projeto de Porto Sustentável do Brasil**.

BRITO, P. H. F. de; ARAÚJO, R. D. S.; MARINHO, G. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO: UMA REVISÃO DE LITERATURA. **HOLOS**, v. 4, p. 62–74, 1 nov. 2018a.

BRITO, P. H. F. de; ARAÚJO, R. dos S.; MARINHO, G. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO: UMA REVISÃO DE LITERATURA. **HOLOS**, v. 4, p. 62–74, 1 nov. 2018b.

CALIXTO, F. **Temporada de Cruzeiros 21/22 injeta R\$ 1,4 bilhão na economia do País.**

CALLÉN, M. S.; LÓPEZ, J. M.; ITURMENDI, A.; MASTRAL, A. M. Nature and sources of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the atmospheric environment of an urban area. **Environmental Pollution**, v. 183, p. 166–174, dez. 2013.

CAPRACE, J. D.; CEPEDA, M. F. S.; MNTEIRO, G. P.; MOLTA, J. V. M. O. Emissions Based on AIS Big Data for the Port of Rio de Janeiro. Em: 17th Conference on Computer Applications and Information Technology in the Maritime Industries, Pavone. **Anais...** Pavone: 2018. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/325578581_Estimating_Ship_Emissions_Based_on_AIS_Big_Data_for_the_Port_of_Rio_de_Janeiro>. Acesso em: 7 set. 2022.

CDRJ. **Rio de Janeiro Port.**

CDRJ. **Passenger Movement History.**

CDRJ. **Cargo Movement History - Rio de Janeiro.**

CDRJ. **Cargo Movement History - Niterói.**

CESAR, A. C. G.; NASCIMENTO, L. F. C.; CARVALHO JR, J. A. de. Associação entre exposição ao material particulado e internações por doenças respiratórias em crianças. **Revista de Saúde Pública**, v. 47, n. 6, p. 1209–1212, dez. 2013.

CESARI, D.; GENGA, A.; IELPO, P.; SICILIANO, M.; MASCOLO, G.; GRASSO, F. M.; CONTINI, D. Source apportionment of PM 2.5 in the harbour–industrial area of Brindisi (Italy): Identification and estimation of the contribution of in-port ship emissions. **Science of The Total Environment**, v. 497–498, p. 392–400, nov. 2014.

CITRA. **Console Imagens Táticas com Realidade Aumentada.** Disponível em: <<https://www.marinha.mil.br/casnav/?q=node/76>>.

CONTINI, D.; GAMBARO, A.; BELOSI, F.; DE PIERI, S.; CAIRNS, W. R. L.; DONATEO, A.; ZANOTTO, E.; CITRON, M. The direct influence of ship traffic on atmospheric PM2.5, PM10 and PAH in Venice. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 9, p. 2119–2129, set. 2011.

CONTINI, D.; MERICCO, E. Recent Advances in Studying Air Quality and Health Effects of Shipping Emissions. **Atmosphere**, v. 12, n. 1, p. 92, 9 jan. 2021.

CORBETT, J. J.; WINEBRAKE, J. J.; GREEN, E. H.; KASIBHATLA, P.; EYRING, V.; LAUER, A. Mortality from Ship Emissions: A Global Assessment. **Environmental Science**

& Technology, v. 41, n. 24, p. 8512–8518, 1 dez. 2007. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es071686z>>.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 35, p. 6821–6826, nov. 2006. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231006005644>>.

DE SOUZA, S. L. Q.; MARTINS, E. M.; CORRÊA, S. M.; DA SILVA, J. L.; DE CASTRO, R. R.; DE SOUZA ASSED, F. Determination of trace elements in the nanometer, ultrafine, fine, and coarse particulate matters in an area affected by light vehicular emissions in the city of Rio de Janeiro. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 193, n. 2, 2021.

DIAKOPOULOS, N.; CASS, S. **The 2017 Top Programming Languages**.

DIEME, D. **Caractérisation physicochimique et étude des effets toxiques sur des cellules pulmonaires de la ville de dakar (senegal)**. 2011. Université du Littoral Côte d'Opale, 2011.

DONATEO, A.; GREGORIS, E.; GAMBARO, A.; MERICO, E.; GIUA, R.; NOCIONI, A.; CONTINI, D. Contribution of harbour activities and ship traffic to PM_{2.5}, particle number concentrations and PAHs in a port city of the Mediterranean Sea (Italy). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 15, p. 9415–9429, 23 ago. 2014.

DUNNICK, K. **Metal oxide nanoparticles: the importance of size, shape, chemical composition, and valence state in determining toxicity**. 2015. West Virginia University Libraries, 2015. Disponível em: <<https://researchrepository.wvu.edu/etd/5516>>.

ECEH. Air Quality Guidelines. **Air Quality Guidelines**, n. 91, p. 1–496, 2006.

ECKHARDT, S.; HERMANSEN, O.; GRYPHE, H.; FIEBIG, M.; STEBEL, K.; CASSIANI, M.; BAECKLUND, A.; STOHL, A. The influence of cruise ship emissions on air pollution in Svalbard – a harbinger of a more polluted Arctic? **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, n. 16, p. 8401–8409, 26 ago. 2013. Disponível em: <<https://acp.copernicus.org/articles/13/8401/2013/>>.

EURACHEM. **A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics**. [s.l.: s.n.].

FERREIRA DA SILVA, M.; VICENTE DE ASSUNÇÃO, J.; DE FÁTIMA ANDRADE, M.; PESQUERO, C. R. Characterization of Metal and Trace Element Contents of Particulate Matter (PM₁₀) Emitted by Vehicles Running on Brazilian Fuels—Hydrated Ethanol and Gasoline with 22% of Anhydrous Ethanol. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, v. 73, n. 13–14, p. 901–909, 28 maio 2010. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15287391003744849>>.

FIGUEIREDO, V. S. Um gesto de humanidade. **Revista Marítima Brasileira**, v. 135, n. 7, p. 1–304, 2014.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. Global Tropospheric Chemistry and Climate Change. Em: **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere**. [s.l.: s.n.]

GERALDINO, C. G. P.; ARBILLA, G.; DA SILVA, C. M.; CORRÊA, S. M.; MARTINS, E. M. Understanding high tropospheric ozone episodes in Bangu, Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192, n. 3, 2020.

GERALDINO, C. G. P.; MARTINS, E. M.; DA SILVA, C. M.; ARBILLA, G. An Analytical Investigation of Ozone Episodes in Bangu, Rio de Janeiro. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, 2017.

GREGORIS, E.; BARBARO, E.; MORABITO, E.; TOSCANO, G.; DONATEO, A.; CESARI, D.; CONTINI, D.; GAMBARO, A. Impact of maritime traffic on polycyclic aromatic hydrocarbons, metals and particulate matter in Venice air. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 7, p. 6951–6959, 18 abr. 2016. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11356-015-5811-x>>.

GREGORIS, E.; MORABITO, E.; BARBARO, E.; FELTRACCO, M.; TOSCANO, G.; MERICO, E.; GRASSO, F. M.; CESARI, D.; CONTE, M.; CONTINI, D.; GAMBARO, A. Chemical characterization and source apportionment of size-segregated aerosol in the port-city of Venice (Italy). **Atmospheric Pollution Research**, v. 12, n. 2, p. 261–271, fev. 2021.

GUARIEIRO, A. L. N.; SANTOS, J. V. D. S.; EIGUREN-FERNANDEZ, A.; TORRES, E. A.; DA ROCHA, G. O.; DE ANDRADE, J. B. Redox activity and PAH content in size-classified nanoparticles emitted by a diesel engine fuelled with biodiesel and diesel blends. **Fuel**, 2014.

HÄRDLE, W. K.; SIMAR, L. **Applied multivariate statistical analysis**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015.

HE, C.; GE, Y.; TAN, J.; YOU, K.; HAN, X.; WANG, J. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons emissions of diesel engine fueled with biodiesel and diesel. **Fuel**, 2010.

IARC. **Agents classified by the IARC monographs**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://monographs.iarc.who.int/agents-classified-by-the-iarc/>>. Acesso em: 7 set. 2022.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rj/rio-de-janeiro/panorama>>.

ILLINOIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban runoffs - sources, sinks and treatment: a review**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <ILLINOIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban runoff – sources, sinks and treatment: a review, Chicago, 2010>. Acesso em: 7 set. 2022.

IMO. **International Maritime Organization**.

ITF. **Federação Internacional de Trabalhadores em Transportes**.

JUSTO, E.; QUIJANO, M. F.; BERINGUI, K.; SAINT'PIERRE, T.; GIODA, A. Assessment of Atmospheric PM10 Pollution Levels and Chemical Composition in Urban Areas near the 2016 Olympic Game Arenas. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2020. Disponível

em: <http://jbc.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=6839&nomeArquivo=2019-0429AR.pdf>.

KATTNER, L.; MATHIEU-ÜFFING, B.; BURROWS, J. P.; RICHTER, A.; SCHMOLKE, S.; SEYLER, A.; WITTROCK, F. Monitoring compliance with sulfur content regulations of shipping fuel by in situ measurements of ship emissions. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 17, p. 10087–10092, 9 set. 2015.

KHALILI, N. R.; SCHEFF, P. A.; HOLSEN, T. M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. **Atmospheric Environment**, v. 29, n. 4, p. 533–542, mar. 1995.

KLAASSEN, C. D. **Casarett & doull's toxicology: the basic science of poisons**. 9th. ed. [s.l.] McGraw-Hill, 2018.

KONGSBERG. **Yara and Kongsberg enter into partnership to build world's first autonomous and zero emissions ship**.

KREYLING, W. G.; SEMMLER-BEHNKE, M.; MÖLLER, W. Ultrafine Particle–Lung Interactions: Does Size Matter? **Journal of Aerosol Medicine**, v. 19, n. 1, p. 74–83, mar. 2006. Disponível em: <<http://www.liebertpub.com/doi/10.1089/jam.2006.19.74>>.

LACK, D. A.; CORBETT, J. J.; ONASCH, T.; LERNER, B.; MASSOLI, P.; QUINN, P. K.; BATES, T. S.; COVERT, D. S.; COFFMAN, D.; SIERAU, B.; HERNDON, S.; ALLAN, J.; BAYNARD, T.; LOVEJOY, E.; RAVISHANKARA, A. R.; WILLIAMS, E. Particulate emissions from commercial shipping: Chemical, physical, and optical properties. **Journal of Geophysical Research**, v. 114, p. D00F04, 25 fev. 2009.

LAI, I.-C.; CHANG, Y.-C.; LEE, C.-L.; CHIOU, G.-Y.; HUANG, H.-C. Source identification and characterization of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons along the southwestern coastal area of Taiwan – with a GMDH approach. **Journal of Environmental Management**, v. 115, p. 60–68, jan. 2013.

LEVER, J.; KRZYWINSKI, M.; ALTMAN, N. Principal component analysis. **Nature Methods**, v. 14, n. 7, p. 641–642, 1 jul. 2017.

MAIA, M.; QUITÉRIO, S. L.; LOPES, R.; LOYOLA, J.; ARBILLA, G. Caracterização de metais traço presentes no material particulado atmosférico inferior a 2,5 micrômetros (MP2,5) no entorno de uma área industrial. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, v. 6, n. 1/2, p. 2–13, 2014.

MANAHAN, S. E. **Química ambiental**. 9. ed. [s.l.] Bookman, 2012.

MARPOL. **International Convention for the Prevention of Pollution from Ships**. Disponível em: <[https://www.imo.org/en/About/Conventions/Pages/International-Convention-for-the-Prevention-of-Pollution-from-Ships-\(MARPOL\).aspx](https://www.imo.org/en/About/Conventions/Pages/International-Convention-for-the-Prevention-of-Pollution-from-Ships-(MARPOL).aspx)>.

MAYER, A. C.; ULRICH, A.; CZERWINSKI, J.; MOONEY, J. J. Metal-Oxide Particles in Combustion Engine Exhaust. Em: **Anais...** 12 abr. 2010. Disponível em: <<https://www.sae.org/content/2010-01-0792/>>.

MENG, Z.; DABDUB, D.; SEINFELD, J. H. Chemical Coupling Between Atmospheric Ozone and Particulate Matter. **Science**, v. 277, n. 5322, p. 116–119, 4 jul. 1997.

MIFKA, B.; ŽURGA, P.; KONTOŠIĆ, D.; ODORČIĆ, D.; MEZLAR, M.; MERICO, E.; GRASSO, F. M.; CONTE, M.; CONTINI, D.; ALEBIĆ-JURETIĆ, A. Characterization of airborne particulate fractions from the port city of Rijeka, Croatia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 166, p. 112236, maio 2021.

MIOT, H. A. Análise de correlação em estudos clínicos e experimentais. **Jornal Vascular Brasileiro**, v. 17, n. 4, p. 275–279, 29 nov. 2018.

MME. **Estudos da Resolução CNPE 18/2019. Comitê de Avaliação do Abastecimento de Combustíveis Aquaviários**. Disponível em:

<<http://antigo.mme.gov.br/documents/36220/895380/SUMARIO+EXECUTIVO+RCNPE+18-2019+v5.pdf/d1cc701c-3d0b-f145-44e4-e147f9f1d83d>>. Acesso em: 7 set. 2022.

MOMENIMOV AHED, A.; GAGNÉ, S.; GAJDOSECHOVA, Z.; CORBIN, J. C.; SMALLWOOD, G. J.; MESTER, Z.; BEHREND, B.; WICHMANN, V.; THOMSON, K. A. Effective density and metals content of particle emissions generated by a diesel engine operating under different marine fuels. **Journal of Aerosol Science**, v. 151, p. 105651, jan. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021850220301385>>.

MONTGOMERY, D. C.; GEORGE, C. R. **Applied statistics and probability for engineers**. 3rd. ed. USA: John Wiley & Sons, Inc., 2002.

MUELLER, D.; UIBEL, S.; TAKEMURA, M.; KLINGELHOEFER, D.; GRONEBERG, D. A. Ships, ports and particulate air pollution - an analysis of recent studies. **Journal of Occupational Medicine and Toxicology**, v. 6, n. 1, p. 31, 2011.

NANI GUARIEIRO, L. L.; NANI GUARIEIRO, A. L. Vehicle Emissions: What Will Change with Use of Biofuel? Em: **Biofuels - Economy, Environment and Sustainability**. [s.l.] InTech, 2013.

NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 765–773, 2000.

NGUYEN, T. C.; LOGANATHAN, P.; NGUYEN, T. V.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J.; SLEE, D.; STEVENSON, G.; NAIDU, R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in road-deposited sediments, water sediments, and soils in Sydney, Australia: Comparisons of concentration distribution, sources and potential toxicity. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 104, p. 339–348, jun. 2014.

OLIVEIRA, R. L. **Distribuição e fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em fase gasosa e material particulado na região do pólo petroquímico de duque de caxias - rj**. 2011. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

OLIVEIRA, R. L. **Avaliação da qualidade do ar no rio de janeiro: maracanã, floresta da tijuca e túnel rebouças**. 2015. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

ONU. **Transporte marítimo perfaz mais de 80% do comércio global**. [s.l: s.n.].

PANDOLFI, M.; GONZALEZ-CASTANEDO, Y.; ALASTUEY, A.; DE LA ROSA, J. D.; MANTILLA, E.; DE LA CAMPA, A. S.; QUEROL, X.; PEY, J.; AMATO, F.; MORENO, T. Source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 18, n. 2, p. 260–269, 11 fev. 2011. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11356-010-0373-4>>.

PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P. S.; JARDIM, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 421–430, 2010.

PAULAUSKAS, V.; FILINA-DAWIDOWICZ, L.; PAULAUSKAS, D. The Method to Decrease Emissions from Ships in Port Areas. **Sustainability**, v. 12, n. 11, p. 4374, 27 maio 2020. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2071-1050/12/11/4374>>.

PIES, C.; HOFFMANN, B.; PETROWSKY, J.; YANG, Y.; TERNES, T. A.; HOFMANN, T. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils. **Chemosphere**, v. 72, n. 10, p. 1594–1601, ago. 2008.

PIMENTA, M. V.; MARTINS, M. M. Combustíveis marítimos alternativos: Relevância e viabilidade. **Revista de Direito e Negócios Internacionais da Maritime Law**, v. 1, n. 2, p. 32–53, 2021.

PORTOGENTE. **Porto de Long Beach**.

PÖSCHL, U. Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 46, p. 7520–7540, 25 nov. 2005. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.200501122>>.

PRESUTI, T. R. **Aplicação da cromatografia a gás associada à espectrometria de massas em tandem no diagnóstico da deficiência de 3βhidroxidesidrogenase**. 2017. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; VANGRIEKEN, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 13, p. 2895–2921, abr. 2008.

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

RODRIGUES, C. C. S. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos superficiais de sistemas aquáticos amazônicos (estados do Pará e Amapá)**. 2018. Universidade Federal do Pará, Belém, 2018.

ROGULA-KOZŁOWSKA, W.; KOZIĘLSKA, B.; KLEJNOWSKI, K. Concentration, Origin and Health Hazard from Fine Particle-Bound PAH at Three Characteristic Sites in Southern Poland. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 91, n. 3, p. 349–355, 23 set. 2013.

SAMET, J. M. Defining an Adverse Respiratory Health Effect. **American Review of Respiratory Disease**, v. 131, n. 4, p. 487–487, abr. 1985.

SANDERSON, P.; DELGADO-SABORIT, J. M.; HARRISON, R. M. A review of chemical and physical characterisation of atmospheric metallic nanoparticles. **Atmospheric Environment**, v. 94, p. 353–365, set. 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231014003707>>.

SARDINHA, A. **Poluição e o Transporte Marítimo**. Disponível em: <<https://transportemaritimoglobal.files.wordpress.com/2013/08/poluic3a7c3a3o-e-o-transporte-marc3adtimo.pdf>>. Acesso em: 7 set. 2022.

SIMONEIT, B. R. T. Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. **Applied Geochemistry**, v. 17, n. 3, p. 129–162, mar. 2002.

SIMONSEN, M.; GÖSSLING, S.; WALNUM, H. J. Cruise ship emissions in Norwegian waters: A geographical analysis. **Journal of Transport Geography**, v. 78, p. 87–97, jun. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0966692318309116>>.

SOCLO, H. H.; GARRIGUES, P.; EWALD, M. Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 5, p. 387–396, maio 2000.

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

SOUZA, C. V.; CORRÊA, S. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel emission, diesel fuel and lubricant oil. **Fuel**, v. 185, p. 925–931, 2016.

SUSTENTAARQUI. Maior porto da Europa recebe energia solar.

TANG, L.; RAMACHER, M. O. P.; MOLDANOVÁ, J.; MATTHIAS, V.; KARL, M.; JOHANSSON, L.; JALKANEN, J.-P.; YARAMENKA, K.; AULINGER, A.; GUSTAFSSON, M. The impact of ship emissions on air quality and human health in the Gothenburg area – Part 1: 2012 emissions. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 20, n. 12, p. 7509–7530, 30 jun. 2020. Disponível em: <<https://acp.copernicus.org/articles/20/7509/2020/>>.

TAO, J.; ZHANG, L.; CAO, J.; ZHONG, L.; CHEN, D.; YANG, Y.; CHEN, D.; CHEN, L.; ZHANG, Z.; WU, Y.; XIA, Y.; YE, S.; ZHANG, R. Source apportionment of PM_{2.5} at urban and suburban areas of the Pearl River Delta region, south China - With emphasis on ship emissions. **Science of The Total Environment**, v. 574, p. 1559–1570, jan. 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969716318770>>.

TEAM, R. C. **A language and environment for statistical computing**. [s.l.] . R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2022.

TOBISZEWSKI, M.; NAMIEŚNIK, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. **Environmental Pollution**, v. 162, p. 110–119, mar. 2012.

TRANSPORT GLOBAL PRACTICE. **The Container Port Performance Index 2020**.

TRANSPORTATION, I. C. on C. **Action plan for establishing China's National Emission Control Area**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://theicct.org/wp-content/uploads/2021/06/DECA_China_policy_update_20190304.pdf>.

UNECE. **UNECE's Convention on Long-range Transboundary Air Pollution**.

U.S.EPA. **Compendium Method IO-3.5. Determination of Metals in Ambient Particulate Matter using Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry (ICP/MS) Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-io-3.1.pdf>>.

U.S.EPA. **National Ambient Air Quality Standards for Lead: Final Rule**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.govinfo.gov/content/pkg/FR-2008-11-12/html/E8-25654.htm>>. Acesso em: 7 set. 2022.

VÉKEY, K. Mass spectrometry and mass-selective detection in chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 921, n. 2, p. 227–236, jul. 2001.

VENTURA, L. M. B.; MATEUS, V. L.; DE ALMEIDA, A. C. S. L.; WANDERLEY, K. B.; TAIRA, F. T.; SAINT'PIERRE, T. D.; GIODA, A. Chemical composition of fine particles (PM_{2.5}): water-soluble organic fraction and trace metals. **Air Quality, Atmosphere & Health**, v. 10, n. 7, p. 845–852, 13 set. 2017. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11869-017-0474-z>>.

VIANA, M.; AMATO, F.; ALASTUEY, A.; QUEROL, X.; MORENO, T.; GARCÍA DOS SANTOS, S.; HERCE, M. D.; FERNÁNDEZ-PATIER, R. Chemical Tracers of Particulate Emissions from Commercial Shipping. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 19, p. 7472–7477, 1 out. 2009.

WANIA, F.; MACKAY, D. Peer Reviewed: Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 9, p. 390A-396A, 1 ago. 1996.

WHO. **Evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, chemical environmental and experimental data**, 32. [s.l: s.n.].

WHO. **Ambient (outdoor) air pollution**. [s.l: s.n.].

WOODYARD, D. **Pounder's marine diesel engines and gas turbines**. 8th. ed. [s.l.] Elsevier, 2004.

YTREBERG, E.; ÅSTRÖM, S.; FRIDELL, E. Valuating environmental impacts from ship emissions – The marine perspective. **Journal of Environmental Management**, v. 282, p.

111958, mar. 2021. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479721000207>>.

YU, G.; ZHANG, Y.; YANG, F.; HE, B.; ZHANG, C.; ZOU, Z.; YANG, X.; LI, N.; CHEN, J. Dynamic Ni/V Ratio in the Ship-Emitted Particles Driven by Multiphase Fuel Oil Regulations in Coastal China. **Environmental Science & Technology**, v. 55, n. 22, p. 15031–15039, 16 nov. 2021. Disponível em:

<<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.1c02612>>.

ZHANG, J.; CAI, L.; YUAN, D.; CHEN, M. Distribution and sources of polynuclear aromatic hydrocarbons in Mangrove surficial sediments of Deep Bay, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, n. 5–6, p. 479–486, set. 2004.

ZHANG, X.; ZHANG, Y.; LIU, Y.; ZHAO, J.; ZHOU, Y.; WANG, X.; YANG, X.; ZOU, Z.; ZHANG, C.; FU, Q.; XU, J.; GAO, W.; LI, N.; CHEN, J. Changes in the SO₂ Level and PM_{2.5} Components in Shanghai Driven by Implementing the Ship Emission Control Policy. **Environmental Science & Technology**, v. 53, n. 19, p. 11580–11587, 1 out. 2019.

Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.9b03315>>.

Apêndice 1. DADOS PARA HPA

Coleta	Data	Dia	Tamanho	ng/m ³							
				PHE	ANT	FLT	PYR	BAA	CRY	BbF	BkF
1	24/10/2019	qui	MPG	1,78	0,59		0,61	0,88	1,24	0,89	0,88
			MPF	1,52	0,65		1,02	0,57	0,56	0,69	0,70
			MPUF	3,81	0,39		0,57	0,77	1,01	0,71	0,36
			MPN	1,14					0,23		
2	07/01/2020	ter	MPG	1,78	0,61		0,64	1,15	0,98	1,24	1,00
			MPF	1,84	0,82		1,39	0,75	1,08	0,88	0,99
			MPUF	4,59	0,52		0,82	0,79	1,31	0,77	0,45
			MPN	2,43	0,15		0,28	0,27	0,59	0,30	0,22
3	29/01/2020	qua	MPG	1,53	0,49			1,03	1,41	0,97	0,78
			MPF	2,11	0,71		1,40	0,70	1,09		0,84
			MPUF	4,73	0,56		0,83	0,77	1,36	0,78	0,39
			MPN	2,36	0,16		0,27	0,28	0,58	0,28	0,22
4	01/02/2020	sáb	MPG	0,70	0,95			1,39		0,85	0,78
			MPF	3,20	0,74		1,27	0,66	0,91	0,85	0,77
			MPUF	4,79	0,48		0,80	0,77	1,22	0,76	0,46
			MPN	2,36	0,15		0,27	0,26	0,58	0,28	0,21
5	31/03/2020	ter	MPG	2,11	0,68			2,12	1,14	1,11	0,73
			MPF	0,74	0,59				0,58		
			MPUF	3,39	0,41		0,56	0,73	0,93	0,61	0,35
			MPN	1,29					0,18		
6	13/04/2020	seg	MPG	0,78			0,69	2,10	0,85	0,78	
			MPF	0,52	0,70		0,83		0,68		0,74
			MPUF	4,07	0,42		0,55	0,81	0,97	0,71	0,38

Coleta	Data	Dia	Tamanho	ng/m ³							
				PHE	ANT	FLT	PYR	BAA	CRY	BbF	BkF
			MPN	1,70			0,16	0,16	0,33	0,20	
7	27/04/2020	seg	MPG	2,14	0,54		0,54	1,35	1,40	1,06	1,51
			MPF	1,81	0,80		0,99		0,57	0,68	0,87
			MPUF	3,70	0,45		0,64	0,69	1,04	0,74	0,44
			MPN	1,86	0,14		0,21	0,21	0,29	0,22	0,19
8	29/04/2020	qua	MPG	1,67	0,80		0,82	1,60	1,53	1,75	2,13
			MPF	1,51	0,77		1,15		0,70	0,68	0,93
			MPUF	4,09	0,42		0,57	0,64	0,99	0,71	0,39
			MPN	1,76			0,18	0,17	0,35	0,21	
9	03/06/2020	qua	MPG	2,69	0,56	0,46	1,06	2,80	1,35	2,07	1,94
			MPF	4,05	1,00	1,12	1,60	0,88	0,89	0,89	1,11
			MPUF	4,57	0,44		0,69	0,74	1,12	0,74	0,40
			MPN	1,82	0,15		0,25	0,23	0,55	0,27	0,20
10	08/06/2020	seg	MPG	1,65			0,78	1,05		1,26	1,15
			MPF	3,27	0,83		1,25	0,72	1,21	0,76	1,09
			MPUF	2,02	0,37		0,45	0,71	0,75	0,47	0,30
			MPN	0,71							
11	15/06/2020	seg	MPG	4,18	0,85		0,98	2,88	1,70	2,54	2,41
			MPF	3,16	0,97		1,34	0,62	1,03		1,01
			MPUF	4,24	0,40		0,55	0,62	1,07	0,70	0,46
			MPN	1,57					0,22		
12	24/06/2020	qua	MPG	5,89	0,84		1,20	3,51	2,59	2,60	2,73
			MPF	3,29	0,52			0,87	1,25	1,15	1,00
			MPUF	0,56	0,28		0,28	0,20			
			MPN	0,32							

Coleta	Data	Dia	Tamanho	ng/m ³							
				PHE	ANT	FLT	PYR	BAA	CRY	BbF	BkF
13	25/06/2020	qui	MPG	4,20	0,72	0,81	0,99	2,91	1,77	1,52	2,19
			MPF	4,09	0,99	0,83	1,51	0,85	1,20	0,97	1,09
			MPUF	4,37	0,47		0,77	0,70	1,10	0,74	0,45
			MPN	2,03							
14	01/07/2020	qua	MPG	5,22	0,97		1,36	3,46	2,30	2,33	2,97
			MPF	1,82	0,84		1,30	0,72	0,88	0,77	0,86
			MPUF	1,62	0,33		0,33	0,30	0,28	0,26	0,29
			MPN	1,15					0,24		
15	02/07/2020	qui	MPG	5,95	0,63		1,37	3,25	2,51	2,44	2,95
			MPF	2,25	0,82		0,94	0,76	0,89	0,70	0,85
			MPUF	1,69	0,30		0,30	0,33	0,88		
			MPN	1,11							
16	03/07/2020	sex	MPG	3,34	0,94		1,37	3,39	2,51	2,34	2,74
			MPF	2,62	0,84		1,11	0,72	0,89		0,81
			MPUF	0,91	0,27		0,28	0,25			
			MPN	0,31							
17	06/07/2020	seg	MPG	3,34	0,49		1,04	2,53	1,53	1,95	2,02
			MPF	3,97	0,93	0,89	1,43	0,84	1,16	0,95	0,99
			MPUF	3,42	0,43		0,55	0,51	0,95	0,63	0,39
			MPN	1,09					0,23		
18	07/07/2020	ter	MPG	4,33	0,67	0,56	0,91	2,15	1,67	1,61	1,39
			MPF	4,20	0,97	1,01	1,55	0,81	1,08	0,87	1,15
			MPUF	4,03	0,43		0,59	0,65	1,34	0,74	0,41
			MPN	2,03	0,14		0,24	0,24	0,57	0,25	0,20
19	11/07/2020	sáb	MPG	1,12			0,56	1,05	0,61	1,00	0,77

Coleta	Data	Dia	Tamanho	ng/m ³							
				PHE	ANT	FLT	PYR	BAA	CRY	BbF	BkF
			MPF	2,91	0,90		1,66	0,66	1,21	0,82	0,96
			MPUF	1,81	0,36		0,40	0,37	0,67	0,42	0,33
			MPN	2,11	0,13			0,22	0,54	0,23	0,19
20	12/07/2020	dom	MPG	3,69	0,66		0,67	2,99	1,73	1,92	1,28
			MPF	3,45	0,97		1,47	0,72	0,98		0,85
			MPUF	2,08	0,38		0,68	0,55	0,77	0,50	0,34
			MPN	1,62	0,12		0,20	0,20	0,40	0,22	
21	15/07/2020	qua	MPG	4,76	0,80	0,51	1,31	2,45	1,95	1,77	2,00
			MPF	1,28	0,81		1,23	0,61	0,71	0,72	0,83
			MPUF	1,16	0,29						
			MPN	1,47							
22	16/07/2020	qui	MPG	3,83	0,67		1,03	2,35	2,64	1,48	2,13
			MPF	3,23	0,81		1,05	0,71	0,98		0,72
			MPUF	0,66	0,29		0,28	0,23			
			MPN	0,92							
23	18/07/2020	sáb	MPG	4,31	0,70		0,85	2,13	1,63	1,16	1,73
			MPF	0,85	0,76			0,69	0,59	0,71	0,68
			MPUF	2,47	0,40		0,49	0,35	0,79	0,40	0,23
			MPN	1,65	0,12		0,21	0,21	0,31	0,22	
24	19/07/2020	dom	MPG	0,64				1,35	0,96	0,78	
			MPF	1,78	0,70		0,82	0,75	0,60		
			MPUF	2,15	0,39		0,45	0,57	0,86	0,51	0,34
			MPN	2,02	0,13		0,22	0,23	0,43	0,25	0,19
25	21/07/2020	ter	MPG	4,93	0,82	0,78	1,43	3,63	2,00	1,67	3,06
			MPF	4,08	0,98	0,95	1,88	0,86	1,05	0,99	1,07

Coleta	Data	Dia	Tamanho	ng/m ³							
				PHE	ANT	FLT	PYR	BAA	CRY	BbF	BkF
			MPUF	4,13	0,50		0,75	0,66	1,01	0,74	0,34
			MPN	1,56	0,12		0,19	0,20	0,40	0,20	
26	22/07/2020	qua	MPG	5,53	0,90	0,92	1,51	3,44	2,14	1,94	2,70
			MPF	4,08	0,96	1,01	1,93	0,81	1,25	0,93	1,15
			MPUF	3,44	0,43		0,62	0,73	1,02	0,72	0,44
			MPN	1,93	0,13		0,21	0,23	0,43	0,25	0,20
27	24/07/2020	sex	MPG	4,30	0,49	0,82	1,45	3,38	1,70	1,69	1,93
			MPF	3,21	0,74		1,75	0,83	1,21	0,94	1,13
			MPUF	1,78	0,33						
			MPN	0,99							
28	12/08/2020	qua	MPG	4,53	0,75		0,83	3,16	1,78	2,05	1,56
			MPF	3,84	0,91		1,83	0,78	1,00	0,88	1,05
			MPUF	2,85	0,41		0,54	0,73	0,84	0,66	0,34
			MPN	2,14	0,14		0,21	0,21	0,27	0,22	0,20
29	17/08/2020	seg	MPG	3,63	0,64		1,00	1,87	1,51	1,32	1,82
			MPF	2,95	0,81		1,80	0,82	1,05	0,76	0,90
			MPUF	2,25	0,42		0,48	0,57	0,64	0,54	0,37
			MPN	1,03							
30	18/08/2020	ter	MPG	4,21	0,67		1,06	3,22	2,00	1,65	2,47
			MPF	3,06	0,87		1,15	0,75	0,96		0,72
			MPUF	3,17	0,36		0,57	0,46	0,88	0,41	0,29
			MPN	1,80	0,13		0,22	0,22	0,37	0,23	
31	20/08/2020	qui	MPG	5,57	0,81						
			MPF	0,71	0,53		0,69	0,62			
			MPUF	3,24	0,41		0,38	0,50	0,62	0,70	0,28

Coleta	Data	Dia	Tamanho	ng/m ³							
				PHE	ANT	FLT	PYR	BAA	CRY	BbF	BkF
			MPN	1,67	0,14		0,20	0,19	0,43	0,22	
32	22/08/2020	sáb	MPG	2,74	0,54						
			MPF	0,53	0,62		0,91				
			MPUF	1,60			0,17	0,18	0,33	0,19	
			MPN	1,47	0,33		0,45	0,36	0,46	0,32	0,33
33	23/08/2020	dom	MPG	1,15	0,64		0,92	0,59	0,71		0,88
			MPF	2,76	0,54		0,57	0,78	1,14	0,82	
			MPUF	2,75	0,33		0,33	0,33	0,47	0,35	0,33
			MPN	1,43			0,16	0,16	0,27	0,20	
34	27/08/2020	qui	MPG	1,54	0,48		0,78	1,04	1,03	1,23	1,09
			MPF	3,04	0,97		1,24	0,77	0,85		1,04
			MPUF	1,18	0,40		0,34	0,42	0,54	0,38	0,31
			MPN	0,57							
35	31/08/2020	seg	MPG	0,62	0,47			2,20	0,91	2,44	1,21
			MPF	2,75	0,80		1,32	0,71	1,18		1,11
			MPUF	3,25	0,42		0,49	0,61	0,65	0,55	0,36
			MPN	2,23	0,13		0,25	0,26	0,53	0,25	0,20
36	21/09/2020	seg	MPG	2,66				2,81	1,97	2,21	
			MPF	0,86	0,79		0,66	0,74			
			MPUF	1,32	0,29		0,30	0,33	0,32		
			MPN	0,82							
37	22/09/2020	ter	MPG	3,34				2,49			
			MPF	0,52	0,74		0,94	0,74			
			MPUF	1,89	0,41		0,43	0,39	0,70	0,43	0,29
			MPN	2,08	0,13		0,22	0,23	0,38	0,24	

Coleta	Data	Dia	Tamanho	ng/m ³							
				PHE	ANT	FLT	PYR	BAA	CRY	BbF	BkF
38	23/09/2020	qua	MPG	5,94	0,95		1,33	3,28	2,07	2,44	3,06
			MPF	2,75	0,80		0,67	0,66	1,01	0,74	0,73
			MPUF	0,54	0,27		0,28	0,20			
			MPN	0,65							
39	28/09/2020	seg	MPG	4,98	0,92		1,31	3,42	2,54	2,63	2,59
			MPF	3,87	0,92	0,67	1,84	0,87	1,09	0,82	1,02
			MPUF	3,98	0,47		0,56	0,52	0,97	0,65	0,43
			MPN	2,28	0,14		0,22	0,23	0,55	0,25	0,21
40	29/09/2020	ter	MPG	6,07	0,83		1,51	3,60	2,13	1,72	1,97
			MPF	2,84	0,81		1,46	0,73	1,14	0,72	1,04
			MPUF	3,78	0,40		0,51	0,50	0,92	0,55	0,41
			MPN	1,68			0,17	0,17	0,36	0,22	
41	18/10/2020	dom	MPG	2,66	0,57		0,54	2,45	1,96	1,85	1,55
			MPF	1,47	0,76		1,06	0,61	0,75	0,73	0,72
			MPUF	2,30	0,35		0,30	0,26	0,36	0,28	0,23
			MPN	1,42					0,25		
42	19/10/2020	seg	MPG	4,39	0,72		0,83	1,73	1,33	1,29	2,01
			MPF	1,85	0,86		1,15	0,67	0,91		0,97
			MPUF	0,65	0,31		0,34	0,23	0,51	0,49	0,20
			MPN	1,05							
43	22/10/2020	qui	MPG	5,69	0,88		0,96	3,06	1,56	1,93	1,88
			MPF	1,85	0,68		1,18	0,63	0,59	0,68	0,67
			MPUF	1,33	0,36		0,40	0,27	0,36	0,37	0,32
			MPN	1,23					0,32		
44	25/10/2020	dom	MPG	0,92			0,79	0,75	0,67	1,64	1,19

Coleta	Data	Dia	Tamanho	ng/m ³								
				PHE	ANT	FLT	PYR	BAA	CRY	BbF	BkF	
			MPF	0,65	0,54		0,73	0,61	0,56			
			MPUF	2,00	0,36		0,37	0,36	0,51	0,41	0,20	
			MPN	1,34					0,27	0,19		
45	27/10/2020	ter	MPG	3,59	0,57		0,84	1,55	1,43	1,15	1,51	
			MPF	1,98	0,71		0,96	0,63	0,64		0,73	
			MPUF	1,54	0,36		0,33	0,24	0,27			
			MPN	1,02								
46	28/10/2020	qua	MPG	1,99	0,77		0,67	0,91	1,07	1,33	0,69	
			MPF	4,05	0,90		1,81	0,84	1,20	0,73	0,93	
			MPUF	4,68	0,66		0,72	0,71	1,30	0,78	0,47	
			MPN	2,42	0,15		0,27	0,29	0,58	0,28	0,21	
47	29/10/2020	qui	MPG	2,82	0,55		0,83	1,67	0,77	1,84	2,00	
			MPF	3,68	0,93		1,06	0,62	1,16	0,77	1,11	
			MPUF	1,78	0,47		0,35	1,20	1,07	0,81	0,46	
			MPN	0,47					0,18	0,24	0,20	
48	20/12/2020	dom	MPG	3,96	0,89		1,51	2,27	2,02	1,97	2,24	
			MPF	3,20	0,81		1,71	0,67	0,93	0,93	0,83	
			MPUF	4,74	0,47		0,87	0,81	1,39	0,81	0,45	
			MPN	2,38	0,15		0,28	0,28	0,62	0,31	0,22	
49	21/12/2020	seg	MPG	5,13	0,90		1,35	3,67	2,24	2,06	3,07	
			MPF	3,21	0,88		1,62	0,83	0,91	0,75	0,89	
			MPUF	4,52	0,47		0,57	0,74	1,12	0,75	0,41	
			MPN	2,17	0,14		0,24	0,24	0,46	0,26	0,20	
50	22/12/2020	ter	MPG	5,21	0,93		1,28	1,97	2,61	2,22	2,71	
			MPF	3,51	0,93		1,31					

Coleta	Data	Dia	Tamanho	ng/m ³								
				PHE	ANT	FLT	PYR	BAA	CRY	BbF	BkF	
			MPUF	3,13	0,35		0,40	0,45	0,62	0,49	0,29	
			MPN	1,03								
51	23/12/2020	qua	MPG	5,13				3,67				
			MPF	1,33	0,84			0,64	0,65	0,67	0,74	
			MPUF	0,61			0,26	0,24				
			MPN	0,34								
52	26/12/2020	sáb	MPG	3,11	0,88		0,94	3,03	1,38	1,88	2,60	
			MPF	0,89	0,56		0,64	0,54	0,59		0,71	
			MPUF	2,37	0,34		0,36	0,43	0,57	0,48	0,21	
			MPN	1,77			0,16	0,18	0,31	0,24		
53	31/12/2020	qui	MPG	3,74	0,74		1,00	2,27	1,67	1,47	2,63	
			MPF	2,22	0,78		1,49	0,61	1,22	0,71	0,73	
			MPUF	4,68	0,74		0,81	0,77	1,13	0,75	0,46	
			MPN	2,22	0,14		0,27	0,24	0,55	0,30	0,22	
54	01/01/2021	sex	MPG	4,56	0,77		1,30	2,27	1,92	1,96	1,96	
			MPF	3,01	0,83		1,23	0,65	0,97	0,73	0,92	
			MPUF	4,01	0,40		0,76	0,52	0,97	0,69	0,43	
			MPN	2,24	0,14		0,24	0,23	0,59	0,25	0,21	
55	02/01/2021	sáb	MPG	2,99	0,83		0,67	2,72	1,33	1,23	1,39	
			MPF	0,99	0,78		0,76		0,74		0,85	
			MPUF	2,98	0,33		0,35	0,33	0,51			
			MPN	1,39					0,27	0,20		
56	03/01/2021	dom	MPG	3,39	0,65		0,84	1,45	1,06	1,25	2,40	
			MPF	3,54	0,80		1,84	0,86	0,85	0,81	1,14	
			MPUF	0,92	0,33							

Coleta	Data	Dia	Tamanho	ng/m ³							
				PHE	ANT	FLT	PYR	BAA	CRY	BbF	BkF
			MPN	0,79							
57	04/01/2021	seg	MPG	3,72	0,63		0,67	2,97	2,10	1,96	1,32
			MPF	3,57	0,97		0,82	0,66	1,15	0,89	0,73
			MPUF	2,46	0,34		0,42	0,34	0,58	0,39	0,27
			MPN	1,42	0,12		0,18	0,16	0,39	0,19	

APÊNDICE 2. DADOS PARA METAIS

Coleta	Data	Dia	Tamanho	ng/m ³												
				Mg	Ca	Ba	V	Cr	Mn	Cu	Co	Ni	Fe	Cd	Pb	Zn
1	24/10/2019	qui	MPG	0,54	3,05	0,09	0,15	0,63	3,49	1,57	0,41	0,62	17,47	0,49	1,09	3,47
			MPF	0,43		0,1	0,62	0,48	3,41	1,92	0,05	0,78	16,23	0,74	0,76	4,45
			MPUF	0,44		0,11	0,98	0,82	2,44	1,81	0,27	1,45	13,46	0,43	0,8	3,1
			MPN	0,18			1	0,87	3,74	1,85	0,14	1		0,63	0,3	1,49
2	07/01/2020	ter	MPG	0,81	5,8	0,11	0,29	0,64	1,68	1,61	0,15	0,64	27,69	0,52	0,82	1,84
			MPF	0,74		0,09	0,65	0,49	2,63	1,93	0,07	0,89	19,34	0,73	0,72	4,49
			MPUF	0,51	5,86	0,11	0,6	0,86	2,59	1,81	0,1	1,39	17,51	0,45	0,38	1,96
			MPN	0,15			0,68	1,52	3,81	1,9		1,51		0,44	0,16	1,51
3	29/01/2020	qua	MPG	0,82	5,99	0,11	0,25	0,57	1,41	1,15	0,51	0,75	28,5	1,14	1,18	2,54
			MPF	0,75	3,89	0,12	0,37	0,39	1,53	1,66	0,07	0,57	16,59		0,62	2,21
			MPUF	0,46	5,91	0,11	0,64	0,75	2,35	1,62		0,86	15,85	0,48	0,6	1,83
			MPN	0,19			0,7	0,82	3,83	1,7	0,07	1,24		0,6	0,16	1,68
4	01/02/2020	sáb	MPG	0,99	7,29	0,13	0,32	0,52	1,29	1,08		0,8	27,17	0,35	1,18	2,97
			MPF	0,67	2,81	0,11	0,51	0,36	1,55	1,71	0,05	0,75	28,8	0,34	0,48	4,13
			MPUF	0,5	3,69	0,12	0,86	0,65	2,29	1,66	0,19	0,92	17,25	0,36	0,34	2,03
			MPN	0,19			0,74	0,93	2,92	1,6	0,07	1,53		1,01	0,17	1,52
5	31/03/2020	ter	MPG	0,8	3,23	0,09	0,35	0,65	1,69	1,68	0,16	0,75	12,18	0,54	0,42	3,23
			MPF	0,31			0,44	0,44	2,35	1,87	0,05	0,8	9,466	0,46	0,89	2,42
			MPUF	0,46			0,92	0,91	2,88	1,98	0,28	0,88	13,66	0,62	0,85	2,33
			MPN	0,13			0,67	0,92	4,27	1,71		0,99		1,06	0,14	1,93
6	13/04/2020	seg	MPG	0,93	6,92	0,12	0,36	0,92	1,38	1,12		0,84	12,57	0,73	1,23	1,86
			MPF	0,31			0,42	0,38	1,5	1,76	0,05	0,91	12,79	0,36	0,51	2,53
			MPUF	0,49	3,72	0,09	0,76	0,68	2	1,79	0,33	0,98	11,52	0,38	0,5	2,07

Coleta	Data	Dia	Tamanho	ng/m ³												
				Mg	Ca	Ba	V	Cr	Mn	Cu	Co	Ni	Fe	Cd	Pb	Zn
			MPN				1,24	0,75	3,22	1,67	0,07	1,26		0,43	0,14	1,62
7	27/04/2020	seg	MPG	0,52	2,95	0,09	0,33	0,66	1,71	1,69	0,17	0,76	17,41	0,56	1,38	2,55
			MPF	0,45		0,1	0,43	0,48	2,42	1,87	0,05	0,64	18,19	0,52	0,9	4,51
			MPUF	0,59	4,04	0,1	0,75	0,93	2,97	2,09	0,29	1,33	14,98	0,63	1,09	2,38
			MPN				0,55	0,92	4,21	1,75	0,07	0,98		1,07	0,11	1,95
8	29/04/2020	qua	MPG	0,43	2,95	0,09	0,24	0,78	2,28	2,32	0,33	0,57	16,6	0,83	0,84	1,55
			MPF	0,39		0,09	0,44	0,72	3,27	2,37	0,06	0,7	15,99	0,85	1,13	3,76
			MPUF	0,49	3,73	0,11	0,85	1	3,97	3,01	0,47	1,17	11,92	0,99	0,81	3,81
			MPN				0,55	1,23	5,47	3,46	0,07	1,5		0,82	0,11	1,74
9	03/06/2020	qua	MPG	1,08	7,96	0,14	0,26	0,73	2,08	2,1	0,29	0,8	37,39	0,64	0,88	2,26
			MPF	0,83	4,62	0,11	0,63	0,53	2,94	2,2	0,07	0,7	36	0,7	1,07	3,81
			MPUF	0,61	6,35	0,11	1,05	1	3,47	2,83	0,56	1,31	16,41	0,83	0,8	3,17
			MPN				0,56	1,18	4,15	3,12	0,07	1,59		0,76	0,12	3,33
10	08/06/2020	seg	MPG	0,98	7,26	0,12	0,23	0,61	1,49	1,21	0,45	0,66	26,83	0,44	0,5	2,4
			MPF	0,66		0,1	0,4	0,41	2,51	1,9	0,07	0,74	28,5	0,62	0,47	2,81
			MPUF	0,37	5,15	0,12	0,99	0,8	2,43	2,57	0,2	1,2	5,941	0,53	0,63	2,46
			MPN	0,09			0,63	0,85	3,73	1,5	0,09	0,93		0,61	0,13	1,43
11	15/06/2020	seg	MPG	0,79	5,31	0,1	0,18	0,87	2,69	2,61	0,4	0,82	27,02	1,12	1,21	1,49
			MPF	0,56	3,67	0,1	0,65	0,59	4,17	3,01	0,09	0,62	24,2	1,1	1,55	2,48
			MPUF	0,66	5,66	0,13	1,02	1,07	3,34	3,61	0,56	0,95	11,27	1,26	1,24	3,66
			MPN	0,1			0,83	1,05	6,37	3,11		1,6		0,95	0,26	3,05
12	24/06/2020	qua	MPG	0,68	4,3	0,1	0,26	0,69	1,9	1,95	0,21	0,64	18,53	1,26	1,41	1,88
			MPF	0,97	4,78	0,13	0,65	0,65	2,85	3,24	0,05	0,95	40,83	1,27	1,91	3,02
			MPUF	0,18	5,9	0,11	1,12	1,31	4,82	3,84	0,86	0,9	3,983	1,13	1,69	3,62
			MPN	0,11			0,65	1,39	6,66	3,66		1,4		1,91	0,26	3,46
13	25/06/2020	qui	MPG	1,07	7,92	0,14	0,19	0,87	2,7	2,74	0,13	0,66	36,27	1,12	1,23	1,86
			MPF	0,91	3,73	0,12	0,59	0,6	4,2	3,02	0,07	0,91	33,87	1,1	1,57	3,42

Coleta	Data	Dia	Tamanho	ng/m ³												
				Mg	Ca	Ba	V	Cr	Mn	Cu	Co	Ni	Fe	Cd	Pb	Zn
			MPUF	0,61	4,08	0,11	0,94	1,08	4,99	3,46	0,86	1,11	15,25	1,17	1,27	3,5
			MPN	0,11			0,66	1,31	6,38	3,17		1,19		0,96	0,39	3,08
14	01/07/2020	qua	MPG	0,81	5,67	0,1	0,24	1,02	3,44	1,4	0,5	0,6	31,16	1,42	1,74	2,65
			MPF	0,74		0,09	0,56	0,73	4,3	3,37	0,05	0,57	19,2	1,25	1,96	2,89
			MPUF	0,27		0,11	1,42	1,18	5,13	4,16	0,96	0,98	3,428	1,32	1,67	4,6
			MPN				0,98	1,42	7,77	3,76	0,09	1,51		1,7	0,26	3,89
15	02/07/2020	qui	MPG	0,68	3,86	0,13	0,15	1,02	1,67	3,09	0,1	0,62	24,01	1,44	1,79	3,23
			MPF	0,52		0,09	0,66	0,49	4,37	3,46	0,09	0,66	15,45	1,26	2,01	3,13
			MPUF	0,29		0,1	1,29	1,33	4,97	3,77	1	0,88	3,447	1,43	1,84	4,62
			MPN	0,13			0,99	1,44	7,99	3,58	0,09	1,4		1,81	0,26	3,67
16	03/07/2020	sex	MPG	0,75	4,8	0,1	0,16	0,66	1,72	1,77	0,18	0,83	24,87	0,58	0,66	2,36
			MPF	0,39	3,44	0,1	0,75	0,74	4,36	3,44	0,09	0,83	21,03	1,26	1,99	4
			MPUF	0,27		0,09	0,97	1,31	5,14	3,79	0,98	1,36	9,698	1,38	1,84	4,62
			MPN	0,12			0,76	1,43	7,95	3,81	0,1	1,13		1,78	0,28	3,89
17	06/07/2020	seg	MPG	1,07	7,91	0,13	0,25	0,77	2,26	2,3	0,32	0,81	36,25	0,76	0,57	1,65
			MPF	0,91	4,78	0,12	0,33	0,7	3,66	2,01	0,06	0,94	33,64	0,66	1,13	3,95
			MPUF	0,47		0,11	0,7	0,96	3,01	2,68	0,44	1,4	14,05	0,96	1,07	3,75
			MPN	0,13			0,78	1,09	6,56	2,67	0,12	1,46		0,82	0,28	1,7
18	07/07/2020	ter	MPG	1,07	7,93	0,14	0,32	0,76	2,13	2,17	0,3	0,84	36,3	0,74	1,63	3,25
			MPF	0,96	3,79	0,12	0,32	0,58	3,55	2,27	0,06	0,59	35,07	0,85	1,29	2,59
			MPUF	0,49	3,83	0,1	0,98	1	3,76	2,65	0,83	1,41	11,94	0,74	0,96	4,54
			MPN				0,79	1,06	4,48	2,58	0,11	1,1		1,14	0,28	2,4
19	11/07/2020	sáb	MPG	0,31			0,22	0,52	2,84	1,11		0,71	32,74	0,36	0,66	1,5
			MPF	0,77	4,12	0,11	0,64	0,37	1,62	1,75	0,05	0,64	31,49		0,49	2,73
			MPUF	0,36	4,9	0,12	0,92	0,67	2,59	1,78	0,19	1,08	16,01	0,37	0,47	2,07
			MPN	0,2			0,79	0,74	2,94	1,64	0,13	1,49		0,41	0,28	1,53
20	12/07/2020	dom	MPG	0,38			0,3	0,71	1,97	2,04	0,24	0,67	33,52	0,62	0,58	3,43

Coleta	Data	Dia	Tamanho	ng/m ³												
				Mg	Ca	Ba	V	Cr	Mn	Cu	Co	Ni	Fe	Cd	Pb	Zn
			MPF	0,79	4,45	0,12	0,52	0,56	3,17	2,9	0,05	0,89	25,62	0,93	0,94	1,97
			MPUF	0,38	5,31	0,13	1,19	0,9	3,16	2,41	0,5	1,24	9,764	0,93	1,43	2,17
			MPN	0,18			0,81	1,11	4,75	2,23	0,13	1,18		0,68	0,29	2,1
21	15/07/2020	qua	MPG	0,58	3,68	0,09	0,19	0,83	2,36	2,46	0,36	0,62	19,97	0,95	1,28	2,98
			MPF	0,66		0,11	0,62	0,64	3,7	2,82	0,07	0,56	19,97	0,92	1,17	2,77
			MPUF	0,22		0,11	1,21	1,22	4,15	3,36	0,67	1,18	4,839	1,05	1,39	2,9
			MPN	0,17			1,13	0,98	5,85	2,82		1,04	2,337	1,33	0,3	3,65
22	16/07/2020	qui	MPG	0,79	5,65	0,1	0,24	0,83	2,42	2,5	0,39	0,57	16,84	1,04	0,33	1,62
			MPF	0,73	3,68	0,09	0,78	0,58	3,8	3,32	0,08	0,83	24,41	1	1,35	4,05
			MPUF	0,31		0,11	1,23	1,23	4,17	3,42	0,69	0,85	3,144	1,12	1,2	3
			MPN	0,18			0,58	1,37	5,11	2,1	0,08	1,18		1,39	0,23	3,76
23	18/07/2020	sáb	MPG	0,63	3,74	0,09	0,2	0,83	2,36	2,49	0,37	0,62	22,24	0,37	0,6	3,36
			MPF	0,46		0,1	0,54	0,57	3,5	2,25	0,08	0,65	20,75	0,8	1,02	2,03
			MPUF	0,36	3,36		1,38	0,97	3,04	2,61	0,83	1,02	9,921	0,73	0,94	2,42
			MPN	0,13			0,61	0,92	4,33	2,2		1,11		1,11	0,24	2,22
24	19/07/2020	dom	MPG	0,48		0,09	0,28	0,55	1,41	1,14	0,42	0,82	27,27	1,12	0,91	1,59
			MPF	0,45		0,13	0,7	0,39	1,52	1,57		0,88	17,09		0,54	3,63
			MPUF	0,48	5,55	0,12	0,79	0,69	2,01	1,62	0,07	1,27	9,891	0,48	0,54	1,79
			MPN	0,13			0,63	0,77	4,31	1,68	0,09	1,45		0,51	0,24	1,65
25	21/07/2020	ter	MPG	1,1	8,28	0,14	0,16	0,94	2,98	2,78	0,44	0,78	37,72	1,2	0,6	3,33
			MPF	0,84	4,64	0,11	0,64	0,61	4,02	3,11	0,07	0,83	36,5	1,09	1,7	3,25
			MPUF	0,66	3,97	0,12	0,7	1,13	4,5	3,06	0,69	1,3	14,64	1,14	1,51	3,9
			MPN	0,13			0,96	1,46	7,42	3,4	0,08	1,39	2,184	1,72	0,24	2,64
26	22/07/2020	qua	MPG	0,67	4,26	0,1	0,27	0,92	2,85	2,77	0,43	0,59	38,38	0,62	1,12	2,54
			MPF	0,85	4,7	0,12	0,66	0,61	3,89	3,1	0,08	0,86	40,32	1,06	1,67	4,28
			MPUF	0,67	4,02	0,1	1,09	1,12	4,29	3,54	0,69	1,41	14,79	1,09	1,45	3,58
			MPN	0,2			0,96	1,46	6,1	3,39	0,09	0,98	2,186	1,03	0,25	2,6

Coleta	Data	Dia	Tamanho	ng/m ³												
				Mg	Ca	Ba	V	Cr	Mn	Cu	Co	Ni	Fe	Cd	Pb	Zn
27	24/07/2020	sex	MPG	0,74	4,41	0,1	0,3	0,95	2,99	2,79	0,11	0,61	28,7	1,2	1,39	3,35
			MPF	0,91	4,84	0,13	0,41	0,61	4,07	3,17	0,09	0,73	40,99	1,14	1,71	2,3
			MPUF	0,24	3,46	0,11	1,29	1,15	4,63	3,15	0,76	1,4	4,937	1,26	1,4	3,93
			MPN	0,15			0,97	1,49	7,46	3,41	0,09	1,16		1,73	0,33	2,65
28	12/08/2020	qua	MPG	1	7,84	0,13	0,21	0,83	2,35	2,42	0,34	0,82	35,51	0,88	1,13	3,1
			MPF	0,87	3,37	0,11	0,49	0,63	3,34	2,49	0,05	0,95	39,02	0,89	1,24	2,5
			MPUF	0,44		0,11	1	1,05	4,09	2,77	0,49	1,44	12,29	0,99	1,81	2,78
			MPN	0,19			1,11	0,96	5,64	2,7	0,13	0,96	2,278	0,89	0,5	1,8
29	17/08/2020	seg	MPG	0,34			0,26	0,71	1,97	2,03	0,23	0,67	32,84	0,62	0,73	2,89
			MPF	0,78	4,33	0,12	0,48	0,49	2,61	2,93	0,06	0,61	32,04	0,93	0,95	1,93
			MPUF	0,61		0,08	1,19	0,96	3,21	2,45	0,29	1,29	7,315	0,78	1,52	2,21
			MPN	0,2			1,12	1,13	4,75	2,24	0,11	1,02	2,111	0,68	0,5	2,15
30	18/08/2020	ter	MPG	0,78	5,2	0,1	0,21	0,9	2,73	2,75		0,66	25,42	0,42	0,45	2,33
			MPF	0,53	3,57	0,1	0,49	0,61	4,26	3,03	0,08	0,59	23,85	1,06	1,6	4,47
			MPUF	0,54	4,46	0,09	0,56	1,09	5,01	3,49	0,85	1,07	7,252	1,34	1,54	3,5
			MPN	0,18			1,15	1,31	5,95	3,21	0,1	1,03	2,162	0,98	0,5	3,12
31	20/08/2020	qui	MPG	0,89	6,37	0,11	0,16	0,94	2,89	2,77	0,43	0,71	10,15	1,17	1,34	3,32
			MPF	0,39			0,53	0,68	4,08	3,18	0,07	0,57	9,396	1,17	1,62	3,86
			MPUF	0,48	4,17		0,56	1,3	4,8	3,67	0,76	1,04	9,986	1,27	1,42	4,67
			MPN	0,15			1,22	1,5	7,76	3,45	0,12	1,32		1,76	0,5	2,81
32	22/08/2020	sáb	MPG	0,41		0,08	0,18	0,62	1,54	1,44	0,11	0,52	16,31	0,48	0,52	1,88
			MPF	0,34			0,76	0,68	2,83	1,93		0,83	13,19	0,4	0,81	2,95
			MPUF	0,28		0,1	1,12	0,86	2,6	1,87	0,16	1,08	8,601	0,76	0,49	2
			MPN	0,19			1,23	1,04	3,97	2	0,1	1,41		0,45	0,31	2,88
33	23/08/2020	dom	MPG	0,43		0,08	0,39	0,83	2,31	2,41	0,34	0,54	13,99	0,6	0,67	1,87
			MPF	0,35		0,09	0,67	0,41	1,82	1,95		0,93	9,762	0,41	0,82	3,27
			MPUF	0,28		0,11	1,16	0,69	2,05	1,92	0,34	1,38	8,867	0,58	0,66	2,56

Coleta	Data	Dia	Tamanho	ng/m ³												
				Mg	Ca	Ba	V	Cr	Mn	Cu	Co	Ni	Fe	Cd	Pb	Zn
			MPN	0,17			1,27	1,04	4,02	2,04	0,11	1,17		0,45	0,31	2,89
34	27/08/2020	qui	MPG	0,95	6,98	0,12	0,37	0,87	2,48	2,61	0,4	0,71	26,64	1,15	1,3	2,88
			MPF	0,62		0,1	0,57	0,4	2,51	1,68		0,7	27,88	0,62	0,44	3,68
			MPUF	0,34	2,84	0,09	0,83	0,79	2,36	2,27	0,1	0,9	5,279	0,41	0,62	1,84
			MPN	0,14			1,37	0,84	3,64	1,47	0,11	0,99		0,61	0,32	2,87
35	31/08/2020	seg	MPG	0,84	6,26	0,11	0,25	0,55	3,43	1,13		0,56	31,42	0,41	0,43	3,38
			MPF	0,58	3,89	0,11	0,57	0,46	1,51	1,77		0,61	30,08		0,54	4,13
			MPUF	0,4		0,09	1	0,68	2,01	1,53		1,34	7,369	0,45	0,5	1,77
			MPN	0,13			1,37	0,75	3,33	1,67	0,13	1,39		0,94	0,32	1,63
36	21/09/2020	seg	MPG	0,64	3,99	0,1	0,37	0,74	2,1	2,15	0,29	0,79	22,62	0,71	0,91	2,95
			MPF	0,49		0,1	0,52	0,56	3,47	2,22	0,06	0,57	18,66	0,77	1,34	2,12
			MPUF	0,36		0,09	0,57	0,69	3,58	2,14	0,64	1,43	3,24	0,67	1,33	2,4
			MPN	0,16			0,97	1,2	6,23	2,13	0,09	1,39		0,8	0,36	2,17
37	22/09/2020	ter	MPG	0,43		0,08	0,17	0,76	2,2	2,24	0,31	0,66	16,23	0,75	1,08	3,62
			MPF	0,36		0,09	0,3	0,69	3,59	2,3	0,07	0,61	15,54	1,14	1,35	3,98
			MPUF	0,36	5,01	0,09	0,97	0,95	3,97	2,68	0,43	1,12	5,936	0,74	1,07	3,21
			MPN	0,16			0,98	1,07	4,55	2,59	0,08	1,05		1,16	0,4	2,42
38	23/09/2020	qua	MPG	1,12	8,58	0,14	0,24	0,98	3,22	2,88	0,48	0,56	23,82	1,33	1,43	3,16
			MPF	0,52		0,1	0,43	0,66	4,38	3,52	0,09	0,82	18,73	1,13	1,64	3,01
			MPUF	0,28		0,08	1,08	1,19	4,72	3,95	0,92	1,05	3,007	1,41	1,74	4,31
			MPN	0,16			0,83	1,52	7,09	3,5	0,13	1,1		1,57	0,41	3,49
39	28/09/2020	seg	MPG	1,02	7,9	0,13	0,2	0,97	3,12	2,83	0,46	0,63	35,66	1,22	1,41	3,59
			MPF	0,9	4,61	0,13	0,4	0,66	4,13	3,51	0,08	0,56	33,62	1,23	1,77	3,27
			MPUF	0,68			0,92	1,31	5,2	3,95	0,88	1,08	10,05	1,14	1,7	4,23
			MPN	0,16			0,83	1,5	6,84	3,91	0,11	1,48		1,56	0,23	3,47
40	29/09/2020	ter	MPG	0,35			0,34	0,96	3,07	2,8	0,46	0,76	33,52	1,21	1,4	3,39
			MPF	0,78	4,37	0,12	0,71	0,68	4,08	3,2	0,09	0,86	32,78	1,11	1,62	4,15

Coleta	Data	Dia	Tamanho	ng/m ³												
				Mg	Ca	Ba	V	Cr	Mn	Cu	Co	Ni	Fe	Cd	Pb	Zn
			MPUF	0,44		0,11	0,58	1,3	4,81	3,77	0,86	1,4	12,26	1,27	1,68	3,6
			MPN	0,17			0,87	1,41	6,6	3,63	0,12	1,13		1,86	0,23	3,35
41	18/10/2020	dom	MPG	0,43		0,08	0,39	1,02	3,46	3,09	0,51	0,77	16,6	0,57	0,63	1,48
			MPF	0,37		0,09	0,42	0,47	3,03	2,32	0,05	0,92	15,73	0,53	0,91	4,42
			MPUF	0,29			1,37	1,07	3,97	2,71	0,33	1,07	12,1	0,9	0,86	3,19
			MPN	0,18			0,89	0,99	4,68	2,5	0,1	1,17		1,18	0,23	1,96
42	19/10/2020	seg	MPG	0,77	5,16	0,1	0,19	1,01	1,55	1,51	0,12	0,64	24,9	0,88	1,13	3,72
			MPF	0,42	3,54	0,1	0,76	0,62	3,31	2,43	0,05	0,56	21,98	0,88	1,16	4,31
			MPUF	0,24	3,5	0,1	0,57	1,04	4,05	2,73	0,49	1,05	4,983	0,99	1,76	3,88
			MPN	0,18			0,93	1,25	5,63	2,68	0,1	1,46		0,84	0,42	1,75
43	22/10/2020	qui	MPG	0,54	3,2	0,09	0,26	0,58	1,42	1,15	0,11	0,8	19,3	1,09	1,2	1,48
			MPF	0,45		0,1	0,52	0,58	3,82	3,33	0,07	0,82	19,69	1,01	1,49	2,35
			MPUF	0,31		0,09	0,98	1,27	4,2	3,28	0,51	1,38	7,546	1,22	1,22	3,08
			MPN	0,19			0,94	1,37	5,39	3,61	0,1	1,6		1,49	0,45	3,03
44	25/10/2020	dom	MPG	0,89	6,64	0,12	0,14	0,61	1,51	1,34	0,11	0,8	10,72	0,46	0,52	2,23
			MPF	0,27			0,59	0,43	1,84	2,04	0,06	0,67	10,96	0,43	0,84	1,94
			MPUF	0,28		0,09	1,09	0,72	2,17	1,94	0,37	1,45	8,927	0,61	0,66	2,57
			MPN	0,19			0,82	0,89	4,02	2,04	0,11	1,14		0,48	0,45	3,01
45	27/10/2020	ter	MPG	0,51	2,91	0,09	0,19	0,7	1,92	1,95	0,21	0,8	27,43	1,43	1,76	2,56
			MPF	0,45		0,11	0,46	0,5	2,91	2,04	0,06	0,66	17,53	0,95	1,1	2,52
			MPUF	0,27	3,56	0,09	1,47	0,74	3,37	2,55	0,29	1,44	6,033	0,8	0,69	3,1
			MPN	0,2			0,82	1,15	4,75	2,43	0,13	1,03	2,396	0,7	0,41	2,17
46	28/10/2020	qua	MPG	0,99	7,76	0,13	0,27	0,64	1,69	1,67	0,16	0,65	33,66	0,53	0,59	2,08
			MPF	0,81	3,14	0,12	0,36	0,44	1,96	1,86	0,05	0,62	27,04	0,44	0,86	3,48
			MPUF	0,65	4,08	0,11	1,24	0,91	2,66	1,98	0,41	0,97	14,53	0,62	0,68	2,61
			MPN	0,19			1,08	0,9	4,05	2,07	0,11	1,49	2,233	0,51	0,49	3,03
47	29/10/2020	qui	MPG	1,12		0,09	0,35	0,97	3,21	2,85	0,47	0,81	30,17	0,61	0,69	2,44

Coleta	Data	Dia	Tamanho	ng/m ³												
				Mg	Ca	Ba	V	Cr	Mn	Cu	Co	Ni	Fe	Cd	Pb	Zn
			MPF	0,95	4,87	0,13	0,79	0,54	3,13	2,84		0,82	41,62	0,56	0,94	3,68
			MPUF	0,53	6,32	0,13	0,77	0,89	3,07	2,3	0,33	1,27	16,79	0,95	0,92	3,22
			MPN	0,19			1,11	1,1	4,74	2,93	0,13	1,57	2,235	1,2	0,5	1,96
48	20/12/2020	dom	MPG	0,83	6,03	0,11	0,22	0,53	2,84	2,76	0,42	0,67	30,54	0,43	0,47	2,5
			MPF	0,69	2,93	0,11	0,33	0,61	3,89	3,09	0,08	0,6	28,67	1,06	1,66	3,64
			MPUF	0,52	6,09	0,12	0,71	1,09	4,25	3,52	0,85	1,39	15,92	1,09	1,55	3,57
			MPN	0,19			1,06	1,32	5,98	3,34	0,13	1,22		0,98	0,31	2,51
49	21/12/2020	seg	MPG	0,88	6,35	0,11	0,17	0,98	3,23	2,93	0,49	0,76	31,69	1,34	1,58	2,51
			MPF	0,76	4,04	0,1	0,68	0,68	4,39	1,7	0,08	0,56	30,22	1,32	1,95	3,42
			MPUF	0,62	6,33	0,11	0,96	1,2	4,76	4,04	0,95	1,29	14,31	1,42	1,83	4,35
			MPN	0,19			1,39	1,53	7,77	3,56	0,13	0,96	2,827	1,57	0,48	3,76
50	22/12/2020	ter	MPG	0,83	6,15	0,11	0,16	1,01	3,43	3,03	0,49	0,69	31,32	1,4	1,69	2,47
			MPF	0,71	2,94	0,12	0,44	0,73	2,9	3,34	0,08	0,64	29,56	1,15	1,72	3,27
			MPUF	0,32	4,37	0,1	1,15	1,16	5,13	4,11	1,04	1,04	7,224	1,32	1,61	4,59
			MPN	0,14			1,31	1,38	7,74	3,58	0,14	0,95	2,829	1,69	0,49	3,87
51	23/12/2020	qua	MPG	0,61	3,74	0,09	0,2	0,63	3,27	3	0,49	0,79	21,64	0,62	0,71	2,4
			MPF	0,57		0,1	0,62	0,64	4,39	3,14	0,09	0,8	20,11	1,32	1,62	2,23
			MPUF	0,19			0,61	1,16	4,79	4,05	1	1,04	3,997	1,42	1,59	4,43
			MPN	0,19			1,34	1,55	8,12	3,57	0,11	1,33	2,488	1,59	0,49	3,8
52	26/12/2020	sáb	MPG	0,9	6,67	0,12	0,2	0,67	1,74	1,78	0,18	0,73	11,92	1,08	1,2	2,57
			MPF	0,3			0,58	0,59	3,88	1,95	0,07	0,76	11,82	1,05	1,53	3,33
			MPUF	0,34	3,22	0,1	1,47	1,28	4,66	3,3	0,53	0,99	5,823	1,23	1,24	3,08
			MPN	0,19			1,42	1,04	7,13	3,08	0,13	1,07	2,445	1,54	0,5	3,04
53	31/12/2020	qui	MPG	0,82	6,02	0,11	0,25	0,75	2,12	2,17	0,3	0,57	18,72	1	1,18	1,65
			MPF	0,75	3,57	0,09	0,54	0,64	3,79	2,82	0,07	0,93	27,15	0,99	1,2	3,61
			MPUF	0,64	6,03	0,13	0,61	1,23	4,16	3,38	0,67	1,47	14,47	1,11	1,17	2,92
			MPN	0,2			1,42	1,34	5,88	2,87	0,14	1,36	2,635	1,36	0,46	3,67

Coleta	Data	Dia	Tamanho	ng/m ³												
				Mg	Ca	Ba	V	Cr	Mn	Cu	Co	Ni	Fe	Cd	Pb	Zn
54	01/01/2021	sex	MPG	0,94	6,95	0,12	0,18	0,83	2,35	2,45	0,36	0,63	18,87	0,94	1,14	1,81
			MPF	0,6		0,09	0,44	0,63	3,37	2,57	0,06	0,94	27,45	0,9	1,16	2,01
			MPUF	0,6	5,65	0,1	0,75	1,21	4,09	3,34	0,5	1,37	10,53	1	1,38	2,87
			MPN	0,1			0,56	0,98	5,76	2,79	0,08	1,22		1,31	0,18	1,89
55	02/01/2021	sáb	MPG	0,43		0,09	0,27	0,73	2,05	2,08	0,26	0,57	16,7	0,64	0,85	2,9
			MPF	0,33	3,77	0,09	0,7	0,69	2,99	2,22	0,05	0,8	14,58	0,76	1,29	2,16
			MPUF	0,33		0,11	0,57	0,86	3,53	2,11	0,62	1,24	5,069	0,88	1,59	2,39
			MPN	0,18			0,56	1,2	4,17	2,1	0,09	1,43		0,78	0,2	3,34
56	03/01/2021	dom	MPG	0,31	3,75		0,37	0,68	1,85	1,92	0,2	0,59	14,17	0,48	0,55	2,25
			MPF	0,95	4,93	0,12	0,65	0,54	3,16	2,88	0,07	0,64	42,03	0,92	0,98	4,37
			MPUF	0,22			0,8	0,89	3,13	2,34	0,34	1,3	4,193	0,92	1,37	2,17
			MPN	0,18			0,57	1,1	4,74	1,75	0,05	1,55		0,66	0,23	2,03
57	04/01/2021	seg	MPG	0,68	4,25	0,13	0,31	0,72	2	2,08	0,25	0,74	32,16	0,44	0,48	3,3
			MPF	0,97	4,72	0,13	0,36	0,51	2,92	2,12	0,05	0,58	39,46	0,97	1,25	2,74
			MPUF	0,35	3,3	0,12	1,42	0,75	3,43	2,81	0,33	1,01	5,931	0,82	0,77	3,15
			MPN				0,57	1,16	4,86	2,44	0,06	1,6		0,72	0,14	3,28

APÊNDICE 3. Trabalho Publicado

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

Área: **AMB**

Possible influence of ships in Guanabara Bay (Rio de Janeiro, Brazil) on metals associated with size-segregated particulate matter

Renata S. Silveira (PG)^{1*}; Newton M. Neto (PQ)²; Sergio M. Corrêa (PQ)³

sergiomc@uerj.br; renata.eng.uerj@gmail.com; newtonmagalhaesbio@hotmail.com

¹Faculty of Engineering, UERJ; ²Faculty of Geography, UERJ; ³Faculty of Technology, UERJ

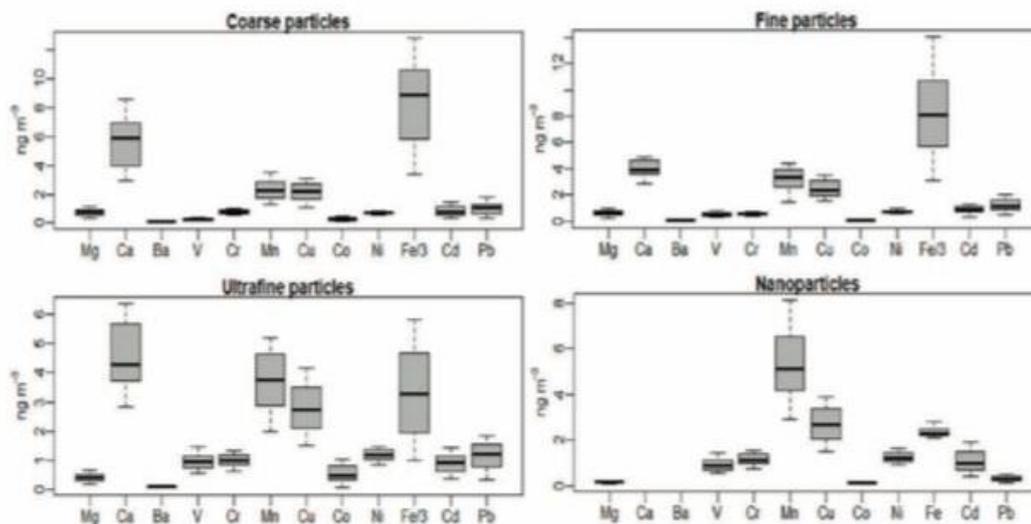
Keywords: Air Pollution, Ships, Particulate Matter, Metals, Emission.

Highlights

- PM were sampled using a MOUDI and metals were determined by ICP/MS
- 57 samples were collected between 2019/2021
- Fe, Ca, Cu, Mn were the main components of Coarse, Fine, Ultrafine and Nano particles

Abstract

A total of 57 samples lasting 24 h were collected between October 2019 and January 2021 with a 10-stage MSP MOUDI 120R cascade impactor at 30 L min⁻¹ for 24 h. The stages were grouped into coarse (PMC), fine (PMF), ultrafine (PMU) and nano (PMN) particles. The opening of the samples followed the U.S.EPA IO 3.5 methodology and chemical analysis by ICP/MS (Perkin Elmer ELAN 6000). The results are presented in the form of boxplots below.



The data show that for PMC and PMF the predominant metals were Fe and Ca. For smaller particles, Mn and Cu are also representative. The correlation study indicates that for PMC and PMF the alkali metals present high correlation, indicating a similar source. Pb and Cd present high correlation for PMC, PMF and PMU, as well as the group formed by Cu, Cr and Mn. For all PM size ranges, they correlate with the vehicular flow of nearby roads. Other high correlations are also observed for the PMC between Zn+Fe, Pb+Cd and Ni+V, for the PMF between Mn+Fe, Pb+Cd and Ni+V, for the PMU between Fe+Mn+Ca and for the PMN between Pb+V+Fe.

Acknowledgments

FAPERJ, CNPq e Marinha do Brasil.

45^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: Química para o Desenvolvimento Sustentável e Soberano

APÊNDICE 4. Artigo Publicado

Environ Monit Assess (2022) 194:828
<https://doi.org/10.1007/s10661-022-10517-7>



Possible influence of shipping emissions on metals in size-segregated particulate matter in Guanabara Bay (Rio de Janeiro, Brazil)

Renata S. Silveira · Sergio M. Corrêa ·
 Newton de M. Neto

Received: 13 May 2022 / Accepted: 16 September 2022
 © The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature Switzerland AG 2022

Abstract In the world of growing maritime fleets, ships powered by fossil fuels are being widely used that are responsible for atmospheric emissions such as particulate matter (PM). When inhaled, these can cause serious injury to the body and affect internal organs, because the particle size is on a tiny scale. The International Convention for the Prevention of Pollution from Ships (MARPOL) regulates the standards for emissions from marine diesel engines. However, although they pose risks to human health and the environment, the metals present in PM are not covered by Brazilian national current legislation. This study is based on the results of sampling of PM in the atmosphere of Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil, by means of the MOUDI cascade impactor, followed by acid opening of the collected PM and subsequent chemical analysis by ICP-MS for the determination

of Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, V, and Zn. In coarse particles, the mean values ranged from 0.11 ng m⁻³ for Ba to 24.9 ng m⁻³ for Fe; in fine particles, from 0.07 ng m⁻³ for Co to 25.0 ng m⁻³ for Fe; and in ultrafine particles, from 0.11 ng m⁻³ for Ba to 9.71 ng m⁻³ for Fe. Finally, the nanoparticles (Ba and Ca) were not detected and the maximum value obtained was 5.32 ng m⁻³ for Mn.

Keywords Air pollution · Emissions · Ships · Particulate matter · Metals · ICP-MS

Introduction

Ships are widely recognized as being air polluters and an important source of urban pollution in ports; their transport over long distances affects the air quality of the land-based population. In the case of Brazil, most international freight is transported by sea, and the fact that the ships depend almost exclusively on fossil fuels has led to an increase in the emissions of atmospheric pollutants.

The health hazard posed by shipping is often overlooked when compared with land mobile services and fixed sources of energy. However, it includes activities such as construction, maintenance, disassembly, painting, hull cleaning, and paint removal and, above all, it should be noted that its energy matrix is based on heavy diesel oil with a high sulfur content, which is highly polluting. Prior to the application

R. S. Silveira · S. M. Corrêa (✉)
 Rio de Janeiro State University, Faculty of Engineering,
 Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, Rio de Janeiro,
 RJ, Brazil 20551-013
 e-mail: sergiomc@uerj.br

S. M. Corrêa
 Rio de Janeiro State University, Faculty of Technology,
 Rodovia Presidente Dutra km 298, Resende, RJ,
 Brazil 27537-000

N. de M. Neto
 Rio de Janeiro State University, Faculty of Geography/
 IGEOG/LABMODEL, Rua São Francisco Xavier, 524,
 Maracanã, Rio de Janeiro, RJ, Brazil 20550-013

Published online: 26 September 2022

Springer