

# CARACTERIZAÇÃO DE METAIS TRAÇO PRESENTES NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO INFERIOR A 2,5 $\mu\text{m}$ ( $\text{MP}_{2,5}$ ) NO ENTORNO DE UMA ÁREA INDUSTRIAL

Characterization of trace metals present in atmospheric particulate matter inferior to 2,5 $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ) around an industrial area.

Maycon Maia<sup>1</sup>; Simone Lorena Quitério<sup>1</sup>; Rafael Lopes<sup>2</sup>; J. Loyola<sup>2</sup>, Graciela Arbilla<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, IFRJ. Rua Senador Furtado, 121/125, 20270-021, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.

<sup>2</sup>Departamento de Físico Química, Instituto de Química da UFRJ. CT, Bloco A, Sala 408, Cidade Universitária – Rio de Janeiro, RJ, 21949-900, Brasil

\*Autora correspondente: [simone.quiterio@ifrj.edu.br](mailto:simone.quiterio@ifrj.edu.br)

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo determinar as concentrações de metais traço encontradas no  $\text{MP}_{2,5}$  coletado em uma área altamente industrializada. A amostragem foi efetuada por um amostrador de grande volume (AGV- $\text{MP}_{2,5}$  Energética, Rio de Janeiro, RJ, Brasil) na estação de monitoramento da Polícia Rodoviária Federal (EMPRF), localizada na Rodovia Washington Luís e aproximadamente a 5km do complexo petroquímico. Os metais foram extraídos dos filtros com ácido nítrico concentrado e ácido clorídrico concentrado, e o extrato foi analisado por espectrometria de emissão por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). As concentrações de  $\text{MP}_{2,5}$  obtidas na EMPRF estiveram no intervalo de 12,1 a 73,8  $\mu\text{g m}^{-3}$ . A concentração média obtida no período da coleta foi de 36,1  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Os metais Ca, Mg, Cu, Fe, Zn, Cr, Co, Ni, Cd, Pb, V e Mo foram analisados. A concentração dos elementos Co, Mo e V estavam abaixo do limite de detecção. Fe, Zn e Ca foram os elementos mais abundantes. Os resultados de concentração de metais ficaram na faixa de 0,5 a 605,3  $\text{ng m}^{-3}$ . Fatores de enriquecimento foram calculados e os metais Cu, Zn, Ni, Cd e Pb, estão enriquecidos de fonte de origem antrópica. Esses metais têm como principal origem o intenso fluxo veicular, entretanto a contribuição dos processos industriais não pode ser descartada.

**Palavras - chave:** metais traço, material particulado, emissões atmosféricas.

## ABSTRACT

The objective of this paper was to determine the concentrations of trace metals in PM<sub>2.5</sub> collected in a high industrialized area. The samples' collection was done through a high volume sampler (AGV PM<sub>2.5</sub>, Energética, Rio de Janeiro, RJ, Brazil) in the Federal Road Police Station (EMPRF) is located by the Washington Luiz Highway and is approximately 5 km away from the Petrochemical Complex. The metals were extracted from the filters with concentrated nitric acid and hydrochloric acid, and the extract was analyzed through Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry (ICP-OES). The average PM<sub>2.5</sub> concentrations obtained in EMPRF were in the interval 12.1 and 73.8  $\mu\text{g m}^{-3}$ . The average concentration obtained in the period of collection was 36.1  $\mu\text{g m}^{-3}$ . The metals Ca, Mg, Cu, Fe, Zn, Cr, Co, Ni, Cd, Pb, V and Mo were analyzed. The concentrations of the elements Co, Mo e V were always lower than their detection limits. Fe, Zn e Ca were the most abundant elements. The results of the metals concentrations were between 0.5 and 605.3  $\mu\text{g m}^{-3}$ . The enrichment factors were calculated and the metals Cu, Zn, Ni, Cd e Pb are enriched of anthropic source. They have as principal origin the intense flow of vehicles, however industrial processes' contribution shouldn't be disregarded.

**Keywords:** trace metals, particle matter, atmospheric emissions.

## INTRODUÇÃO

A poluição do ar é um dos problemas mais urgentes da época atual, ocupando posição de destaque na busca da preservação do meio ambiente e na implementação de um desenvolvimento sustentável, pois seus efeitos afetam de diversas formas à saúde humana, os ecossistemas e os materiais.

Na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), dentre as diversas fontes que provocam a deterioração da qualidade do ar, 77% dos poluentes emitidos, tem origem no tráfego veicular e 23% são emitidos pelo setor industrial. Nesta região, as condições topográficas e meteorológicas impedem a dispersão dos poluentes, aumentando a preocupação com a saúde da população, existindo a possibilidade de desenvolver câncer e outros efeitos adversos (INEA, 2010; LIN *et al.*, 2001).

No que se refere ao setor industrial, grandes contribuições para a emissão de poluentes atmosféricos são oriundas das indústrias de geração de energia e petroquímica. Indústrias petroquímicas são consideradas como fontes importantes de emissão de poluentes inorgânicos e orgânicos, como hidrocarbonetos, cuja contribuição corresponde à cerca de 90% do total emitido na RMRJ. Em relação ao material particulado menor que 10  $\mu\text{m}$  (MP<sub>10</sub>), a indústria petroquímica (2120 ton ano<sup>-1</sup>) só emite em menor quantidade do que a indústria de geração de energia (5400 ton ano<sup>-1</sup>) (INEA, 2009; NADAL *et al.*, 2007). Ressalta-se que no entorno da área de estudo tem-se uma grande refinaria de petróleo, uma termoeletrica e variadas instalações petroquímicas.

Um dos principais poluentes da atmosfera é o material particulado (MP). E, sua alta concentração na RMRJ tem sido considerada um dos maiores problemas na qualidade do ar. De forma geral, o MP tem sua origem na combustão incompleta (industrial ou veicular), no desgaste de pneus e freios, dentre outras (PAULINO *et al.*, 2014; LOYOLA *et al.*, 2012; QUITERIO *et al.*, 2006; PITTS & PITTS, 2000).

As emissões de MP de refinarias são oriundas de gases dos fornos, processos de regeneração de catalisadores das unidades de craqueamento, manipulação de coque e processos de incineração. O MP emitido pode conter metais, como, por exemplo, vanádio e níquel. Os catalisadores desativados podem ser fonte de diversos metais (molibdênio, níquel, cobalto, platina, paládio, vanádio, ferro, cobre, sílica e alumina) e resultam das atividades de diversas unidades no refino de petróleo, como hidrocrackeamento, reforma, dessulfurização, produção de 2-metoxi-2-metil-propano (MTBE) e 2-etoxi-2-metil-propano (ETBE), isomerização de butano e derivados, hidrogenação e hidroisomerização de alquenos, regeneração de ácido sulfúrico, plantas de hidrogênio, dentre outros (IFC, 2009; MARIANO, 2001).

O MP pode ser dividido em grosso (maior que  $2,5\mu\text{m}$ ), oriundo principalmente da dispersão do solo, da queima descontrolada e do desgaste de pneus e freios ou fino (menor que  $2,5\mu\text{m}$ ), proveniente de fontes de combustão móveis ou estacionárias (ALMEIDA, 2004).

E, um dos maiores problemas do MP é que este pode transportar outras substâncias mais perigosas, como os metais (PAULINO *et al.*, 2014), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (LOPES *et al.*, 2014), que em excesso podem causar graves danos ao sistema cardiorrespiratório e nervoso (BRAGA, 2011).

As principais fontes antrópicas de metais na atmosfera podem ser resumidas em: queima de combustíveis fósseis e incineração de resíduos industriais (BIRMILI *et al.*, 2006). Estudos mostram que veículos a diesel podem contribuir significativamente com emissões de Ca, Mg, Zn e Cu, devido ao desgaste dos pneus e freios e principalmente aos processos de combustão, eles podem estar presentes no combustível, óleo e lubrificantes (LOYOLA *et al.*, 2009). Resultados semelhantes foram obtidos para veículos movidos à gasolina e etanol (LOYOLA *et al.*, 2012).

Desta forma, o objetivo foi determinar as concentrações de metais traço encontradas no  $\text{MP}_{2,5}$  coletado na área de estudo e caracterizar as principais fontes de emissão. Estes resultados podem contribuir para compreender o possível impacto das atividades industriais na área.

## MATERIAL E MÉTODOS

### DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Localizado ao norte da cidade do Rio de Janeiro, o município de Duque de Caxias faz parte da Sub-região III. É uma área cercada por inúmeras vias de transporte (Rodovia Washington Luiz, Rodovia Presidente Dutra, Linha Vermelha, Linha Amarela e Avenida Brasil), próximo ao principal aeroporto do estado (Internacional Tom Jobim), sendo, portanto, um local estratégico para a instalação de diversas indústrias, sendo uma área urbano-industrial de grande importância econômica para a RMRJ. Esse fato, fez do município o maior parque industrial do estado, tendo destaque os setores de química e petroquímica. É uma região onde há emissões veiculares e industriais, sendo relevante o estudo de cada fonte de emissão para a qualidade do ar (INEA, 2009).

As amostras foram coletadas na estação de monitoramento Polícia Rodoviária Federal (latitude  $22^{\circ}40'$  e longitude  $43^{\circ}17'$ ) (Figura 1) instalada pela ASSECAMPE (Associação das Empresas de Campos Eliseos) no Distrito de Campos Eliseos, em frente à rodovia Washington Luiz (BR-040), Km 109 no bairro Jardim Primavera, que dista cerca de 5 km do Complexo Petroquímico de Duque de Caxias. O fluxo veicular da rodovia contribui com cerca de 3% do material particulado inferior a  $10\mu\text{m}$  e compostos orgânicos voláteis na RMRJ (INEA, 2009). Cabe ressaltar que é intenso o fluxo de veículos pesados (Diesel) e leves perto da estação de monitoramento.



**Figura 1.** Localização das principais empresas e da EMPRF, no município de Duque de Caxias.

Através do site do serviço de meteorologia da aeronáutica (REDEMET, 2012) foram obtidos os dados meteorológicos no período de amostragem. Houve predominância de ventos fracos nas direções sudeste e noroeste.

As coletas das amostras foram realizadas no período de março a agosto de 2010, num total de 17 amostras na EMPRF. O sistema de coleta do ar atmosférico foi constituído por um amostrador de grande volume (Figura 2) de partículas de até  $2,5\mu\text{m}$  (AGV- $\text{MP}_{2,5}$ ) da marca Energética e filtros de fibra de vidro de 203 X 254 mm, modelo E100, marca Energética e com diâmetro acima de  $0,3\mu\text{m}$ , previamente acondicionados e pesados. O fluxo de ar variou na faixa de  $1,05\text{-}1,21\text{ m}^3\text{ min}^{-1}$ . Seguindo as recomendações da Agência de Proteção Ambiental Americana as amostragens foram realizadas a 4,5 m de altura (EPA, 2006). Após 24 horas de amostragem, os filtros foram transportados para o laboratório. A concentração de  $\text{MP}_{2,5}$  foi determinada por gravimetria usando uma microbalança eletrônica com sensibilidade de  $1\mu\text{g}$ .



**Figura 2.** Amostrador para coleta de  $MP_{2,5}$  na EMPRF.

## EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os filtros amostrados foram extraídos, em 5 mL de ácido nítrico concentrado (Merck Suprapur 65%), 2mL de ácido clorídrico concentrado (Merck Suprapur 37%) e 20mL de água ultrapura Tipo I ( $18M\mu cm^{-1}$ ), com aquecimento por duas horas a  $95^{\circ}C$  (FERNANDEZ, 2000; METHOD 3020A). Posteriormente, o extrato obtido foi filtrado em papel de filtro Whatman n. 41 (WH1441-110) e o volume completado até 30 mL com água ultrapura (Tipo I) e armazenado em frascos de polietileno previamente descontaminados e conservado no refrigerador até a análise (EPA, 1999a).

## ANÁLISE DAS AMOSTRAS

Os metais foram determinados por ICP-OES (Espectroscopia de Emissão por Plasma Indutivamente Acoplado) de acordo com o Método IO-3.4 (EPA, 1999b), através de um equipamento OPTIMA 3000 (Perkin Elmer).

O método IO-3.4 foi utilizado na determinação do limite de detecção e na precisão do método. Calcularam-se os limites de detecção como sendo correspondentes à concentração que produziria um valor do sinal medido 3 vezes maior que o nível de ruído médio medido com a solução de controle ou branco (LEITE, 2002). Os limites de detecção calculados foram:  $30\text{ ng m}^{-3}$  para Ca, Fe e Pb;  $15\text{ ng m}^{-3}$  para Mg;  $9\text{ ng m}^{-3}$  para Mo;  $7\text{ ng m}^{-3}$  para Co;  $3\text{ ng m}^{-3}$  para Cu e  $1\text{ ng m}^{-3}$  para Ni, Cd, Cr, Zn e V.

Todas as amostras e material certificado de referência (SRM, 2783 Air particulate on Filter Media-NIST) foram analisados em triplicata e os resultados foram comparados com o certificado de análise. As concentrações obtidas são diferentes em menos de 8%. A acurácia foi determinada usando o material padrão de referência. Os resultados obtidos encontram-se no intervalo de 3 – 8% em relação ao valor certificado pelo rótulo. As diferenças foram menores que 1%.

## FATOR DE ENRIQUECIMENTO

A fim de determinar se os metais associados ao MP, têm origem natural ou antrópica, calcula-se o fator de enriquecimento (FE), onde:  $FE = (\text{metal}/Me_{ref})MP / (\text{metal}/Me_{ref})\text{crosta}$ .

O metal de referência pode ser Fe, Mg, Ca, Na ou K. Em geral, escolhe-se, dentre estes que podem ser utilizados, o de menor concentração (WEBELEMENTS, 2013; FANG *et al.*, 2004; KWANGSAM e COCKER III, 2009). Neste trabalho o metal de referência utilizado foi o Mg.

Segundo Ure e Davidson (1995), neste cálculo, valores inferiores a 10, em geral, indicam que este metal não está significativamente enriquecido de outra fonte, sendo de origem natural.

## ANÁLISE ESTATÍSTICA

Tendo como objetivo correlacionar, caracterizando os poluentes encontrados as fontes de emissão, aplicou-se a estatística descritiva, a fim de preparar os dados e posteriormente, aplicar técnicas de análise multivariada. Estudos de correlação (coeficiente de Spearman's) foram realizados utilizando-se o programa *STATISTICA 7.0 (STAT SOFT)*. Aplicou-se também a combinação de duas técnicas de análise multivariada, análise de conglomerados (agrupamento) e análise dos componentes principais (ACP). Na análise de conglomerados (AC), para padronização da matriz de amostras, utilizou-se o Método de *Ward's e* a distância euclidiana. Na ACP, utilizou-se a rotação *varimax raw* (LOYOLA *et al.*, 2012; QUITERIO *et al.*, 2004).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### MATERIAL PARTICULADO - 2,5 $\mu\text{m}$

As concentrações de  $MP_{2,5}$  obtidas na EMPRF estiveram no intervalo de 12,1 a 73,8  $\mu\text{g m}^{-3}$ . A concentração média obtida no período da coleta foi de 36,1  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Paulino *et al.* (2014) obteve uma concentração média de 21,2  $\mu\text{g m}^{-3}$  na mesma região, sendo o valor encontrado 1,7 vezes superior. GODOY *et al.* (2009) realizou estudo em 10 diferentes localidades da RMRJ com características de emissão variadas, excetuando-se atividades petroquímicas, obtendo uma faixa de concentração de 7,3 a 11,4  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Ao se comparar, verifica-se que o valor obtido é cerca de 3 a 5 vezes superior na área estudada.

Por não existir padrões de qualidade do ar para  $MP_{2,5}$  não foi possível fazer comparações ou determinar se os níveis achados são aceitáveis do ponto de vista da qualidade do ar em relação a legislação brasileira (CONAMA 03/90). Entretanto, a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabelece, como valor guia para o  $MP_{2,5}$ , uma concentração média anual de 10  $\mu\text{g m}^{-3}$  e de 25  $\mu\text{g m}^{-3}$  (percentil 99) para 24 horas de exposição (CETESB, 2011).

Ao se avaliar as amostras individualmente (24hs de exposição), verifica-se que das 17 concentrações diárias obtidas em relação a estabelecida pela OMS (diária), o valor foi ultrapassado em 14 dias de amostragem, onde a maior ultrapassagem foi 2,95 vezes superior ao valor guia da OMS.

## METAIS

Os metais Ca, Mg, Cu, Fe, Zn, Cr, Co, Ni, Cd, Pb, V e Mo foram analisados. Co, V e Mo estavam abaixo do limite de detecção. E, os metais mais abundantes foram Fe, Zn e Ca.

As concentrações médias, desvio padrão, valores máximos e mínimos, em  $\text{ng m}^{-3}$ , são mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Concentrações ( $\text{ng m}^{-3}$ ) médias dos metais avaliados em  $\text{MP}_{2,5}$ , desvio padrão, mínimo (Min) e máximo (Max) são mostrados (N= 17).

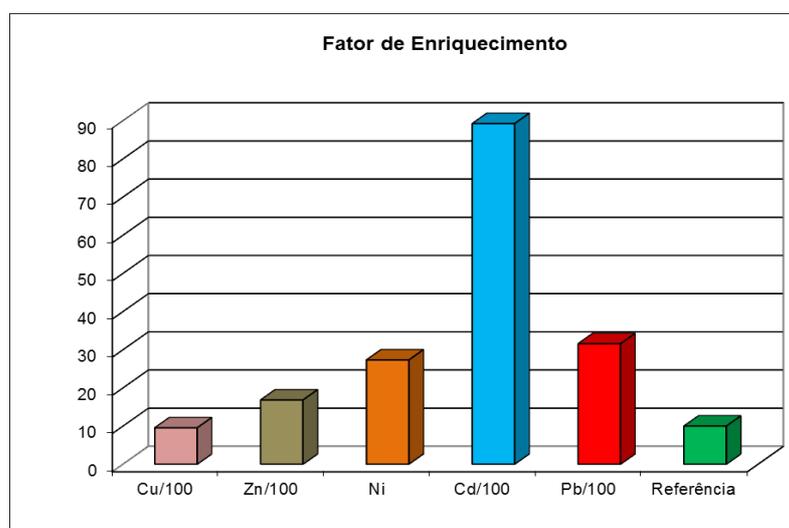
Metais	Ca	Mg	Cu	Fe	Zn	Cr	Ni	Cd	Pb
Médias	63,1	17,5	19,8	81	73,8	1,2	1,5	0,5	21,9
DP	31,6	6,9	27,5	42,2	139,5	0,5	2,0	0,7	30,4
Min	17,4	6,3	1,1	1,7	6,9	0,0	0,0	0,0	0,0
Máx	126,0	31,1	121,3	171,5	605,3	1,7	7,7	2,2	99,9

Comparando-se as concentrações de Cu, Ni e Pb obtidas com um estudo realizado em uma área industrial urbana na Espanha (Santander, Cantábria), as concentrações na área de estudo foram 10,4; 2,1 e 6,3 vezes superiores, respectivamente (QUEROL *et. al.*, 2008; ARRUTI *et. al.*, 2011).

Estes dados mostram que a concentração de metais no ar da área de estudo é alta, representando riscos para a saúde da população local e dos trabalhadores. Por exemplo, para o Ni, a OMS define que há risco de câncer nos pulmões para valores superiores a  $0,38 \text{ ng m}^{-3}$  (WHO, 2000).

## FATOR DE ENRIQUECIMENTO

Os Fatores de Enriquecimento (FEs) calculados para as concentrações médias dos metais Cu, Zn, Ni, Cd e Pb encontram-se na faixa de 27 a 8925, sugerindo que a fonte de origem natural está enriquecida de outra fonte, de origem antrópica, conforme Figura 3.



**Figura 3.** Gráfico do fator de enriquecimento dos metais com provável fonte antrópica.

Alguns dos principais componentes da crosta terrestre e do solo, são o Ca e o Fe, sendo sua origem atribuída a ressuspensão de poeira, que predominantemente encontra-se enriquecida de outros metais (Pb, Cu, Cd e Zn) emitidos de fontes antrópicas (ARDITSOGLU & SAMARA, 2005; THORPE & HARRISON, 2008; FIGUEIRA *et al.*, 2002).

Em trabalhos anteriores, 80% da concentração total de metais traço no diesel (Diesel) e nos gases do escapamento destes veículos, continham Ca, Fe, Zn, Mg, Al e Si (LOYOLA *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2003; WEBER *et al.*, 2000). Emissões provenientes do desgaste das lonas de freios contêm principalmente Fe, Cu, Zn, Ca e Mn. Zn também é normalmente emitido por desgaste de pneus (ARDITSOGLU & SAMARA, 2005; THORPE & HARRISON, 2008).

Segundo Silva (2007), Cu, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn estavam presentes nos gases de escapamento de veículos movidos a gasolina. Cd, Cu, Pb e Zn foram encontrados nas emissões dos motores a álcool. Cu também pode ser emitido pela corrosão de partes internas de motor a gasolina e a álcool (LOYOLA *et al.*, 2012). Cr, Cu e Zn foram também encontrados em aditivos (VALAVANIDIS *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2006). Cu, Fe, Pb e Ni foram determinados por espectrometria de absorção atômica em gasolina brasileira (BRANDÃO *et al.*, 2008).

De forma geral, para partículas finas, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, têm origem no tráfego veicular e também em processos de combustão (GODOY *et al.*, 2009). Em trabalho realizado por Paulino (2014) na mesma área, foram encontrados Ca, Mn, Fe, Zn e Cu devido principalmente a processos de combustão (tráfego veicular e proximidade de instalações industriais). E, a EMPRF fica próxima a Rodovia Washington Luís, sugerindo uma significativa contribuição do tráfego veicular e ressuspensão de poeira, além das atividades industriais e das emissões oriundas das instalações petroquímicas na área estudada.

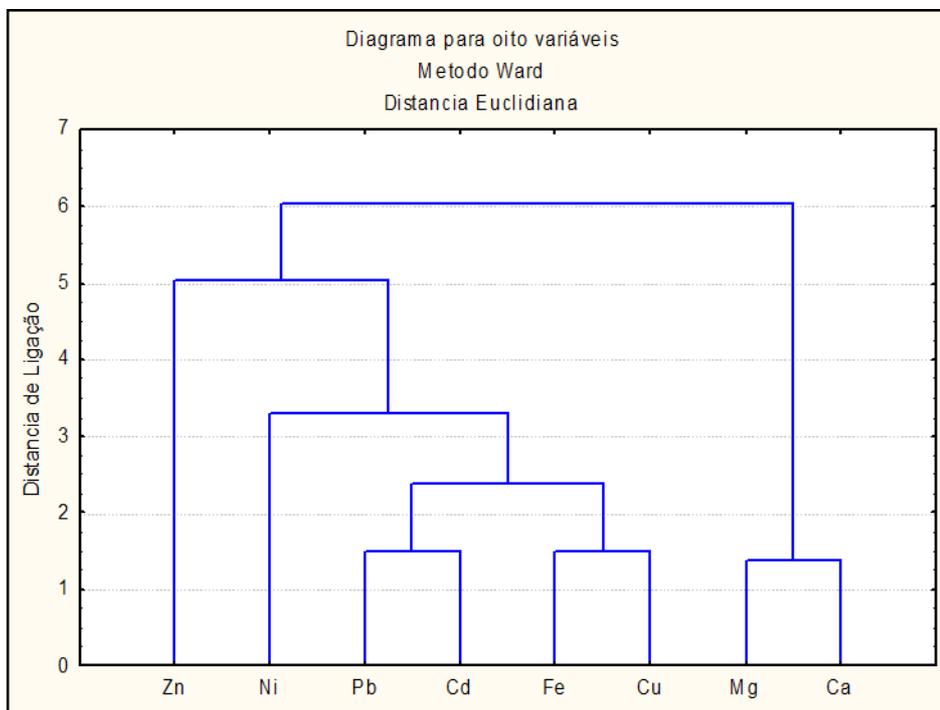
## COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO

Foram calculados os coeficientes de correlação de *Spearman*, com um nível de significância de 95%, para se obter uma informação inicial sobre as principais correlações dos metais.

Os coeficientes de correlação obtidos para as concentrações de metais em MP<sub>2,5</sub> na EMPRF mostram uma alta correlação (> 0,90) entre Cu-Fe, Cd-Pb, Cd-Cu e Cu-Pb. Observou-se uma correlação relativamente alta (valores no intervalo de 0,80 – 0,89), especialmente para Cd-Fe e Pb-Fe (0,82). O Ni apresentou coeficientes de correlação com Cd, Pb, Fe e Cu maiores que 0,70. No caso dos metais geralmente associados à crosta terrestre há uma boa correlação entre Ca-Mg (0,94). O material particulado MP<sub>2,5</sub> é devido, em sua maior parte, aos processos de combustão e reações químicas. Correlações fracas podem indicar contribuição de várias fontes (Ni-Zn – 0,52).

## ANÁLISE DE CONGLOMERADO (AC) E DE COMPONENTE PRINCIPAL (ACP)

A análise de conglomerados (AC) e de componente principal (ACP) foi aplicada à matriz de amostras. Resultando em dois grupos e três componentes principais significativos (CP), que explicam aproximadamente 93,9% da variação dos dados. Na Figura 4 é mostrada a AC para a matriz de amostras da EMPRF.



**Figura 4.** Análise de conglomerados para os dados de concentração de material particulado na EMPRF.

Os resultados mostrados na Figura 4 são consistentes com os valores de coeficientes de correlação obtidos. A análise de conglomerados mostra dois grupos, um de componentes naturais (Ca-Mg), outro de origem predominantemente antrópica (Zn, Ni, Cd, Pb, Fe e Cu).

Os metais do primeiro grupo (Ca-Mg) têm como principal origem, provavelmente, à ressuspensão de poeira das estradas. Entre as variáveis Ca e Mg (correlação 0,92), as distâncias de ligação são menores havendo assim uma maior similaridade, provavelmente indicando que os mesmos são oriundos da mesma fonte natural.

Os metais do segundo grupo (Zn, Ni, Cd, Pb, Fe e Cu) também apresentam uma correlação importante, entretanto o Ni, apresenta uma correlação menor com o Zn (0,52), o que também é confirmado pelo maior valor da distância de ligação do Zn, que demonstra uma baixa similaridade, indicando que não são oriundos da mesma fonte. Ressalta-se que Zn e Ni em relação aos demais metais do grupo também apresentam baixa similaridade.

Os metais Cd, Pb, Cu e Fe apresentam menores distâncias de ligação havendo assim uma maior similaridade entre eles. Tal grupo reflete uma complexa origem, provavelmente fonte natural e antrópica.

A análise do componente principal para a Estação Polícia Rodoviária Federal resultou em três componentes principais (CPs). O CP1 inclui Cu, Cd, Ni e Pb (fatores maiores que 0,8), indicando que é predominantemente antrópico sua origem, o CP2 contém Ca e Mg (fatores maiores que 0,9), predominantemente natural, e o CP3 contém Zn (fator de 0,95).

Os dados da EMPRF mostram que a região é impactada por atividades na área industrial, mas principalmente pelas emissões veiculares, sugerindo que a principal fonte de poluição nesta área é o fluxo veicular.

## CONCLUSÕES

Os fatores de enriquecimento para Cu, Zn, Ni, Cd e Pb são muito altos, indicando que a fração de material inalável está enriquecida destes metais potencialmente prejudiciais a saúde. A contribuição dos processos industriais não pode ser desconsiderada, entretanto, não pode ser confirmada uma vez que a EMPRF fica próxima a rodovia, e os metais Cu, Zn, Cd e Pb são típicos de emissões veiculares. Cabe ressaltar que as emissões de MP de refinarias podem conter Ni. Desta forma, o presente trabalho busca um melhor entendimento das emissões atmosféricas em uma região onde há emissões provenientes de veículos pesados, leves e industriais.

## AGRADECIMENTOS

Ao IFRJ, CNPq, ASSECAMPE, EMBRAPA-Solos e UFRJ (Grupo de Cinética e Dinâmica Aplicada a Química Atmosférica e Poluição do IQ/UFRJ).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, J.C.S. **Estudo do Comportamento de poluentes em ambientes confinados: o caso do Túnel Rebouças**. 2004. Dissertação (Mestrado em Físico Química). Rio de Janeiro, RJ: Programa de Pós Graduação Stricto Sensu do Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
- ARDITSOGLU, A.; SAMARA, C. Levels of total suspended particulate matter and major trace elements in Kosovo: a source identification and apportionment study. **Chemosphere**, **59**, 669-678, 2005.
- ARRUTI, A.; FERNÁNDEZ-OLMO, I.; IRABIEN, A. Regional evaluation of particulate matter composition in an Atlantic coastal area (Cantabria region, northern Spain): Spatial variations in different urban and rural environments. **Atmospheric Research**, **101** (1-2), 280-293, 2011.
- BIRMILI, W.; ALLEN, A.G.; BARY, F.; HARRISON, R.M. Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. **Environmental Science Technology**, **40**, 1144-1153, 2006.
- BRAGA, A. **Quantificação dos efeitos da poluição do ar sobre a saúde da população pediátrica da cidade de São Paulo e proposta de monitorização**. São Paulo, SP: 1998. Tese de Doutorado - Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo.
- BRANDÃO, G.P.; CAMPOS, R.C.; CASTRO, E.V.R.; JESUS, H.C. Determination of manganese in diesel, gasoline and naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry using microemulsion medium for sample preparation. **Spectrochimica Acta, Part B**, **63**, 880-884, 2008.
- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de Qualidade do Ar do Estado de São Paulo**: 2011. São Paulo: CETESB. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em: Maio de 2012.
- CONAMA. Comissão Nacional do Meio Ambiente nº 003,1990. **Padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR**. Disponível em: <www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>. Acesso em: Abril de 2012.
- EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 40 CFR Part 50. 2006. Rules and Regulations (2006). Environmental Protection Agency. National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter; Final Rule. Federal Register. v71, n°. 200 / Tuesday, October 17, 2006 / Disponível em: <http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/pm25/pt5006.pdf>. Acesso em: agosto de 2013.
- EPA. Method 3020A. Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts for Metals for Analysis by GFAA Spectroscopy. CD-ROM. USA: EPA, 1992.
- EPA. METHOD IO-3.1. Selection, Preparation and Extraction of filter material. CD-ROM. USA: EPA, 1999a.
- EPA. METHOD IO-3.4. Determination of metals in ambient particulate matter using inductively coupled plasma (ICP) spectroscopy. CD-ROM. USA: EP, 1999b.
- FANG, G-C; WU, Y-S; HUANG, S-H; RAU, J-Y. Dry deposition (downward, upward) concentration study of particulates and heavy metal during daytime, nighttime period at the traffic sampling site of Sha-Lu, Taiwan. **Chemosphere**, **56**, 509-518, 2004.

- FERNÁNDEZ, A.J.; TERNERO, M.; BARRAGÁN, F.J. JIMÉNEZ, J.C. An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation. **Chemosphere**, **2**, 123-136, 2000.
- FIGUEIRA, R; SERGIO, C.; SOUZA, A.J. Distribution of trace metals in moss biomonitors and assessment of contamination sources in Portugal. **Environmental Pollution**, **118**, 153-163, 2002.
- GODOY, M.L.D.P.; GODOY, J. M.M.; ROLDÃO, L.A.; SOLURI, D.S.; DONAGEMMA, R.A. Coarse and fine aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brazil. **Atmospheric Environment**, **4**, 2366–2374, 2009.
- IFC. **Environmental, Health, and Safety Guidelines for Petroleum Refining Environmental and Social Sustainability at IFC**. Disponível em: <[www.ifc.org/ifcext/sustainability.nsf/Content/EnvironmentalGuidelines](http://www.ifc.org/ifcext/sustainability.nsf/Content/EnvironmentalGuidelines)>. Acesso em: Junho 2009.
- INEA - Instituto Estadual do Ambiente. Relatório Anual da Qualidade do Ar do Estado do Rio de Janeiro, 2009. Disponível em:< <http://www.inea.rj.gov.br/fma/qualidade-ar.asp#inicio>>. Acesso em: Agosto de 2013.
- INEA - Instituto Estadual do Ambiente. Relatório Anual da Qualidade do Ar do Estado do Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <<http://www.inea.rj.gov.br/fma/qualidade-ar.asp#inicio>>. Acesso em: Agosto de 2013.
- KWANGSAM; COCKER III. Characterization and source identification of trace elements in PM<sub>2.5</sub> from Mira Loma, Southern California. **Atmospheric Research**, **93**, 793–800, 2009.
- LEITE, F. **Validação em Análise Química**. 4ed. São Paulo: Átomo; 2002.
- LIN, M.; CHIAO, Y.; HSIN-SU; T.; SHANG-SHYUE; C.; BI-HUA; H.; TE-YAO; W.; TRONG-NENG; Y.; CHUN-YUH. Adverse pregnancy outcome in a petrochemical polluted area in Taiwan. **Journal of Toxicology and Environmental Health Part A**, **63** (8), 565-574, 2001.
- LOPES OLIVEIRA, R.; VARANDAS, L.; ARBILLA, G. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon levels in the vicinity of a petrochemical complex located in a densely populated area of the Rio de Janeiro, Brazil. **Atmospheric Pollution Research**, **5**, 87-95, 2014.
- LOYOLA, J.; ARBILLA, G.; QUITERIO, S.L.; ESCALEIRA, V.; BELLIDO, A.V. Concentration of airborne trace in a bus station with a high heavy-duty diesel fraction. **Journal Brazilian Chemical Society**, **20**, 1343-1350, 2009.
- LOYOLA, J.; ARBILLA, G.; QUITERIO, S.L.; ESCALEIRA, V.; MINHO, A.S. Trace Metals in the Urban Aerosols of Rio de Janeiro City. **Journal Brazilian Chemical Society**, **23** (4), 628-638, 2012.
- MARIANO, J.B. **Impactos ambientais do refino do Petróleo**. Rio de Janeiro, RJ: Tese de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001. Disponível em: <<http://ppe.ufrj.br/ppe/production/tesis/jbmariano.pdf>>. Acesso em: Junho 2009
- NADAL M.; SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J.J. Levels of metals, PCBs, PCNs and PAHs in soils of a highly industrialized chemical/petrochemical area: Temporal trend. **Chemosphere** **66**, 267-276, 2007.
- PAULINO, S. dos A., OLIVEIRA, R.L., LOYOLA, J., ARBILLA, G., QUITERIO, S.L., MINHO, A. da S., ESCALEIRA, V. Trace Metals in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> Samples Collected in a Highly Industrialized Chemical/Petrochemical Area and its Urbanized Surroundings. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, **92**, 590 - 595, 2014.
- PITTS, J. N. JR., FINLAYSON-PITTS, B.J. **Chemistry of the upper and lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications**. Flórida: Academic Press, 2000.
- QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; MORENO, T.; Viana, M.M.; Castillo, S.; Pey, J.; Rodriguez, S.; Artíñano, B.; Salvador, P.; Sánchez, M.; Garcia, S.; Herce, M.D.; Fernandez, R.; Moreno, S.; Negral, L.; Minguillón, M.; Monfort, E.; Sanz, M.; Palomo, R.; Pinilla, E.; Cuevas, E.; Rosa, J. de la; Sanchez, A. Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>) across Spain 1999–2005. **Atmospheric Environment**, **42**, 3964-3979, 2008.
- QUITERIO, S.L.; ARBILLA, G.; SILVA, C.R.S.; ESCALEIRA, V. Metals in airborne particulate matter in the Industrial District of Santa Cruz, Rio de Janeiro, in an annual period. **Atmospheric Environment**, **38**, 320–331, 2004.
- QUITERIO, S.L.; Arbilla, G.; BAUERFELDT, G.F.; MOREIRA, J.C. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in airborne particles (PM<sub>10</sub>) collected at Rio de Janeiro, Brazil. **Water, Air and Soil Pollution**, **179**, 79 - 92, 2006.
- REDEMET, 2010. Disponível em:<<http://www.redemet.aer.mil.br/>>. Acesso em: 2010.
- SILVA, M.F.; **Emissão de Metais por Veículos Automotores e seus Efeitos à Saúde Pública**. Dissertação (Dissertação de Mestrado). Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. Disponível em:< <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/6/6134/tde-08112007-152445/en.php>>. Acesso em: Maio 2011.
- THORPE, A.; HARRISON, R. M. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. **Science of the Total Environment**, **400**, 270-282, 2008.
- URE, A.M., DAVIDSON, C.M. **Chemical Speciation in the Environment**. London: Blackie Academic & Professional, 1995. 408p.
- VALAVANIDIS, A.; FIOTAKIS, K.; VLAHOGIANNI, T.; BAKEAS, E. B.; TRIANTAFILLAKI, S. Characterization of atmospheric particulates, particle-bound transition metals and polycyclic aromatic hydrocarbons of urban air in the centre of Athens (Greece). **Chemosphere**, **65**(5), 760,768, 2006.

WANG, Y. F.; HUANG, K. L.; LI, C. T.; MI, H. H.; LUOC, J. H.; TSAID, P. J. **Emissions of fuel metals content from a diesel vehicle engine. Atmospheric Environment, 37**, 4637-4643, 2003.

WANG, X.; SATO, T.; XING, B. Size distribution and anthropogenic sources apportionment of airborne trace metals in Kanazawa, Japan. **Chemosphere, 65**, 2440–2448, 2006.

WEBELEMENTS. Disponível em: <<http://www.webelements.com/geology.html>>. Acesso em: Jun. 2013.

WEBER, S.; HOFFMANN, P.; ENSLING, J.; DEDIC, A. N.; WEINBRUCH, S.; MIEHE, G.; GUTLICH, P.; ORTNER, H. M. Characterization of iron compounds from urban and rural aerosol sources. **Journal of Aerosol Science, 31**, 987-997, 2000.

WHO (World Health Organization), 2000. **Guidelines for air quality, Geneve**. Disponível em: [www.who.int/environmental information/Air/Guidelines/aqguide7.pdf](http://www.who.int/environmental_information/Air/Guidelines/aqguide7.pdf)> Acesso em: Jun. 2003.