

SÉRIE Tecnologia Ambiental

Fração bioacessível de metais em material particulado atmosférico (PM₁₀): Fator ambiental que pode contribuir para as doenças respiratórias na Região Metropolitana do Rio de Janeiro

Lílian Irene Dias da Silva

Lídia Yokoyama

Lucas Barros Maia

Maria Inês Couto Monteiro

Fernanda Veronesi Marinho Pontes

Manuel Castro Carneiro

Arnaldo Alcover Neto



SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Fração bioacessível de metais em material particulado atmosférico (PM₁₀): Fator ambiental que pode contribuir para as doenças respiratórias na Região Metropolitana do Rio de Janeiro

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Jair Messias Bolsonaro

Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES

Marcos Cesar Pontes

Ministro de Estado

Leonidas de Araújo Medeiros Junior

Secretário-Executivo

Cristina Vidigal Cabral de Miranda

Subsecretária Substituta de Unidades Vinculadas

Alexandre Mendonça Gonçalves

Coordenador-Geral de Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Silvia Cristina Alves França

Diretora

Marusca Santana Custodio

Coordenadora Substituta de Administração - COADM

Robson de Araújo D'Ávila

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

Paulo Fernando Almeida Braga

Coordenador de Processamento e Tecnologias Minerais - COPTM

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Coordenador de Rochas Ornamentais - CORON

José Antônio Pires de Mello

Coordenador de Análises Minerais - COAMI

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374

ISBN 978-65-5919-021-8

STA - 110

Fração bioacessível de metais em material particulado atmosférico (PM₁₀): Fator ambiental que pode contribuir para as doenças respiratórias na Região Metropolitana do Rio de Janeiro

Lílian Irene Dias da Silva

DSc. Escola de Química - UFRJ/CTSS/Vale

Lídia Yokoyama

DSc. Escola de Química - UFRJ

Professora Titular EQ/UFRJ

Lucas Barros Maia

DSc. IQ/UFRJ - Brainfarma

Maria Inês Couto Monteiro

Eng. Química, PhD pela PUC-RJ

Pesquisadora Titular CETEM/MCTI

Fernanda Veronesi Marinho Pontes

DSc. IQ/UFRJ

Professora Adjunta IQ/UFRJ

Manuel Castro Carneiro

PhD Universidade de Barcelona

Pesquisador Titular CETEM/MCTI

Arnaldo Alcover Neto

Químico, PhD pela Universidade de São Paulo

Pesquisador Titular CETEM/MCTI

CETEM/MCTI

2020

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Luis Gonzaga Santos Sobral

Editor

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Subeditora

CONSELHO EDITORIAL

Marisa Bezerra de M. Monte (CETEM), Paulo Sergio M. Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Sílvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánchez (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minerometalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Valéria Cristina de Souza

Coordenação Editorial

Editoração Eletrônica

Manuel Castro Carneiro

Revisão

Clarissa Cezário da Cunha

CRB 6123

Catálogo na Fonte

S586

Silva, Lílian Irene Dias

Fração bioacessível de metais em material particulado atmosférico (PM₁₀): fator ambiental que pode contribuir para as doenças respiratórias na Região Metropolitana do Rio de Janeiro / Lílian Irene Dias Silva [et al.]. — Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2020.

36p.: il (Série Tecnologia Ambiental, 110)

1. Material particulado atmosférico. 2. Metais bioacessíveis. 3. Fluido pulmonar simulado. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Yokoyama, Lídia. III. Maia, Lucas Barros. IV. Monteiro, Maria Inês C. V. Pontes, Fernanda V. Marinho. VI. Carneiro, Manuel Castro. VII. Neto, Arnaldo Alcover. VIII. Título. IX. Série.

CDD – 620.43

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1 INTRODUÇÃO	9
2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	14
2.1 Equipamentos	14
2.2 Reagentes, Padrões e Amostras	14
2.3 Área de Estudo	16
2.4 Amostragem	16
2.5 Procedimentos Analíticos	18
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	20
3.1 Características Analíticas dos Métodos	20
3.2 Resultados Analíticos	20
4 CONCLUSÕES	28
5 AGRADECIMENTOS	29
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30

RESUMO

Estudos de bioacessibilidade são importantes para a estimativa dos potenciais efeitos na saúde humana causados por metais presentes em material particulado atmosférico inalável (MPA), uma vez que suas formas químicas determinam se os mesmos estão biologicamente disponíveis. Neste trabalho, amostras de PM₁₀ foram coletadas durante 24 h em quatro estações de amostragem (Bonsucesso, Botafogo, Centro e Nova Iguaçu) da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), no inverno de 2010. Então, essas amostras foram expostas a um fluido pulmonar simulado 3,5 vezes menos salino (TDS = 2.922 mg L⁻¹) do que a solução de Gamble (composta de sais inorgânicos, carbonatos, cloretos e fosfatos, utilizada em pesquisa da acessibilidade de metais no pulmão a partir de materiais de referência certificados) (TDS de aproximadamente 10.200 mg L⁻¹). O uso de uma solução com menor salinidade teve a vantagem de evitar danos ao *skimmer* e/ou nebulizador do espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), utilizado nas determinações quantitativas dos metais estudados. Adicionalmente, um material de referência certificado de material particulado urbano (NIST 1648a) foi analisado. Um conjunto de vários metais (Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn) foi investigado. O uso de um fluido menos salino mostrou-se adequado para estimar a bioacessibilidade pulmonar de Cd e Co. Por outro lado, este procedimento poderia subestimar a bioacessibilidade de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn. As frações mássicas metálicas bioacessíveis, obtidas em todas as estações, variaram em uma grande faixa: de 0,04 µg g⁻¹ (para Cd na estação Centro) a 115 µg g⁻¹ (para Fe na estação Bonsucesso), enquanto que as frações bioacessíveis variaram de 1,1% (para Cr na estação Botafogo) a 93% (para Cd na estação Centro). Os resultados indicaram que a inalação de metais bioacessíveis, encontrados nas amostras de MPA da cidade do Rio de Janeiro, provavelmente têm uma contribuição importante para as doenças respiratórias graves relatadas nesta cidade.

Palavras-chave:

Material particulado atmosférico, metais bioacessíveis, fluido pulmonar simulado, Rio de Janeiro.

ABSTRACT

Bioaccessibility studies are important for estimating the potential effects on human health caused by metals present in inhalable airborne particulate matter (APM) since their chemical forms determine whether the metals are biologically available. In this work, 24-h PM₁₀ samples from four sampling stations (Bonsucesso, Botafogo, Centro and Nova Iguaçu) were collected from the Metropolitan Region of Rio de Janeiro city (MRRJ), in the winter of 2010. Then, these samples were exposed to a simulated lung fluid 3.5 times less saline (TDS = 2,922 mg L⁻¹) than the Gamble's solution (composed of inorganic salts, carbonates, chlorides and phosphates, used in the research of metals accessibility in the lung using certified reference materials) (TDS of approximately 10,200 mg L⁻¹). The use of a solution with lower salinity had the advantage of preventing damage to the skimmer and/or nebulizer of the inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS), used for the quantitative determination of the studied metals. A certified reference material of urban particulate matter (NIST 1648a) was also analyzed. A set of various metals (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V and Zn) was investigated. The use of a less saline fluid showed to be adequate to estimate the pulmonary bioaccessibility of Cd and Co. On the other hand, this procedure could underestimate the bioaccessibility of Cu, Mn, Ni, Pb and Zn. The bioaccessible metal concentrations obtained at all stations varied in a large range from 0.04 µg g⁻¹ (for Cd at Centro station) to 115 µg g⁻¹ (for Fe at Bonsucesso station), whereas the bioaccessible fractions varied from 1.1% (for Cr at Botafogo station) to 93% (for Cd at Centro station). The results indicated that the inhalation of bioaccessible metals, found in the APM samples of the Rio de Janeiro city, probably has an important contribution to the serious respiratory illnesses reported in this city.

Keywords:

Airborne particulate matter, Bioaccessible metals, Simulated lung fluid, Rio de Janeiro.

1 | INTRODUÇÃO

A população urbana tem sido exposta a metais, metalóides e compostos orgânicos presentes no material particulado atmosférico inalável (MPA), que muitas vezes são encontrados acima dos níveis naturais, devido às atividades antropogênicas (SMICHOWISKI; MARRERO; GÓMEZ, 2005; ESPINOSA et al., 2002). Os efeitos tóxicos causados pelo MPA têm sido atribuídos, principalmente, à inalação de pequenas partículas com diâmetros aerodinâmicos menores que 10 µm (PM₁₀) ou partículas mais finas, menores que 2,5 µm (PM_{2,5}) (SONG et al., 2003; BORM et al., 2007). Muitos estudos têm revelado que o aumento da exposição humana ao PM₁₀ causa um aumento de doenças cardiopulmonares, como inflamação pulmonar, início de infarto do miocárdio, variabilidade da frequência cardíaca e alterações no diâmetro da artéria braquial (DONALDSON et al., 2005).

No Brasil, muitas doenças respiratórias têm sido relacionadas à emissão de MPA (PM₁₀ e PM_{2,5}) na atmosfera. Uma revisão bibliográfica (DE OLIVEIRA; IGNOTTI; HACON, 2011) mostrou que entre 2000 e 2009 foram publicados 137 artigos sobre as características dos MPAs obtidos a partir de fontes de emissão distintas e seus efeitos sobre a saúde humana no Brasil. A compilação dos dados indicou que o risco relativo de internações por doenças respiratórias em crianças foi maior do que na população idosa. Além disso, foi feita uma avaliação da exposição diária das crianças à poluição atmosférica em uma escola localizada no Complexo de Manguinhos, no município do Rio de Janeiro. Este estudo indicou que na maioria dos casos, mesmo dentro de níveis aceitáveis, a exposição, principalmente ao PM₁₀ e NO₂, foi associada a uma diminuição da função pulmonar nessas crianças (DE CASTRO et al.,

2009). Observou-se uma relação entre o aumento dos níveis de material particulado em suspensão e o aumento da incidência de doenças respiratórias graves durante o inverno de 1991, especialmente em Bonsucesso, localizado na cidade do Rio de Janeiro (BRILHANTE; TAMBELLINI, 2002). Estudos revelaram que, entre 1998 e 2000, a prevalência de asma em adolescentes dos municípios de Duque de Caxias e Seropédica da RMRJ estava diretamente relacionada à poluição atmosférica (RIOS et al., 2004).

Pesquisadores revelaram três caminhos potenciais de partículas sólidas inaladas através dos pulmões. Partículas atmosféricas inaladas são primeiramente presas na traqueia ou brônquios. Depois, as partículas reagem no sistema alveolar e, em seguida, os fagócitos expõem os compostos estranhos. Essa reação pode ocorrer em qualquer lugar dos pulmões. Na primeira via, o sistema respiratório removerá a maioria dos sólidos usando cílios no revestimento mucoso, enquanto uma pequena porcentagem dos componentes solúveis é potencialmente liberada em células epiteliais. O acúmulo de partículas insolúveis provavelmente não é a causa de doenças respiratórias. No entanto, se as partículas conseguirem passar para o sistema traqueobronquial no sistema alveolar, os compostos solúveis restantes se dissolverão nos fluidos pulmonares intersticiais, enquanto os compostos insolúveis começarão a se acumular nos pulmões (DRYSDALE et al., 2012). Partículas com tamanhos menores que 10 μm podem atingir o trato respiratório inferior e causar efeitos adversos à saúde respiratória (FALTA et al., 2008).

Os mecanismos envolvidos nos efeitos adversos à saúde, causados por partículas inaladas, não são bem compreendidos. No entanto, foi proposto que os danos à saúde

podem ser derivados da geração, mediada por metais, de espécies reativas de oxigênio (ROS), que podem causar estresse oxidativo severo dentro das células ou tecidos através da oxidação de ácidos nucleicos, proteínas e lipídios. Metais de transição, como Co, Cu, Cr, Fe, Ni e V, são conhecidos por desempenhar um papel em reações redox, sob certas condições, causando danos oxidativos às biomoléculas. O ferro pode estar especialmente envolvido na geração do radical hidroxila OH[•], que é altamente reativo na presença de O₂ (ou H₂O₂) e/ou de um redutor como ascorbato ou cisteína. O ácido ascórbico também pode estar envolvido na produção de ROS, uma vez que o fluido de revestimento epitelial do pulmão humano contém cerca de 160 μmol L⁻¹ desse ácido (SONG et al., 2003). Recentemente, Vidrio e colaboradores (2009) quantificaram OH[•] em extratos produzidos a partir da extração de PM_{2,5}, usando um fluido pulmonar substituto (SLF). Os resultados indicaram que o ferro dissolvido poderia responder pela maioria dos OH[•] produzidos nos extratos de PM_{2,5}.

A determinação da composição química, especialmente a fração mássica de potenciais metais tóxicos no MPA, é importante para a avaliação da poluição atmosférica e seus riscos à saúde humana. No entanto, para estimar o efeito potencial sobre a saúde é crucial conhecer suas formas químicas, que determinam se os metais estão acessíveis para a captação celular (ou bioacessíveis) (SONG et al., 2003; JUASH et al., 2007; FALTA et al., 2008; SCHEICHER et al., 2011; DRYSDALE et al., 2012).

Vários procedimentos analíticos foram utilizados para a medição de frações mássicas de elementos-traço bioacessíveis em MPA (SMICHOWSKI; POLLA; GÓMEZ, 2005; MUKHTAR &

LIMBECK, 2013). Entre os fluidos pulmonares usados para estimar a bioacessibilidade dos elementos em MPA (SONG et al., 2003; MIDANDER et al., 2007; COLOMBO et al., 2008; VIDRIO et al., 2009; ZEREINI et al., 2012), foram encontrados a solução de Gamble e o fluido lisossomal artificial (ALF). A solução de Gamble é representativa do fluido intersticial encontrado nas profundezas dos pulmões humanos, enquanto que ALF representa uma condição celular mais ácida dentro do pulmão, que ocorre após a fagocitose (JULIEN et al., 2011; MARQUES et al., 2011; ZEREINI et al., 2012; MUKHTAR & LIMBECK, 2013). Devido aos altos valores totais de sólidos dissolvidos (TDS) das soluções de Gamble (aproximadamente 10.200 mg L^{-1}) (MIDANDER et al., 2007; COLOMBO et al., 2008; ZEREINI et al., 2012; JULIEN et al., 2011), as análises dos extratos não podem ser realizadas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) uma vez que causam danos ao cone de amostragem (*skimmer*) e entupimento do nebulizador. Portanto, fluidos pulmonares simulados alternativos, contendo valores de TDS mais baixos, devem ser testados.

Fluidos pulmonares simulados, 3,5 vezes menos salinos (TDS = 2.922 mg L^{-1}) do que as soluções de Gamble, foram aplicadas por Song e colaboradores (2003) para estudar a mobilização de metais (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V and Zn) em materiais de referência certificados (MRC) de MPA (NIST 1648 e NIST 1649a). Soluções de cloreto de sódio (50 mmol L^{-1}), com ou sem redutor (1 mmol L^{-1}) (ascorbato, cisteína, N-acetil-L-cisteína ou glutatona), e um quelante (1 mmol L^{-1}) (ácido etilenodiaminotetracético - EDTA, oxaloacetato, citrato ou ácido nitrilotriacético), foram testados. As soluções de teste foram adicionadas aos MRCs de MPA, misturadas em um

agitador a 60 rpm e mantidas no escuro por até 24 h. O pH das soluções de cloreto de sódio foi ajustado para 10,5 antes da adição ao MPA, de modo que os valores finais de pH das suspensões de MPA permanecessem próximos de 7,5. O citrato substituiu as proteínas (MIDANDER et al., 2007), enquanto que o ascorbato foi adicionado para representar ácidos orgânicos.

No Brasil, os estudos sobre metais presentes em MPA se concentraram, principalmente, na quantificação das frações mássicas totais. Na cidade do Rio de Janeiro, as frações mássicas de metais foram determinadas em materiais particulados emitidos a partir de fontes urbanas e industriais (QUITÉRIO et al., 2004a,b; 2005a,b; LOYOLA et al., 2006; QUITÉRIO et al., 2006; SELLA et al., 2006; TOLEDO et al., 2008; DA SILVA et al., 2008; PAULINO et al., 2010; DO NASCIMENTO et al., 2011; LOYOLA et al., 2012; MATEUS et al., 2013). Em apenas um trabalho, especificação operacional foi aplicada para o fracionamento de metais para identificar fontes de emissão (QUITÉRIO et al., 2006). Até o momento, não foram encontrados estudos sobre bioacessibilidade de elementos presentes em MPAs coletados no Brasil.

No presente trabalho, um fluido pulmonar simulado, baseado naquele utilizado por Song e colaboradores (2003), foi utilizado para estimar a bioacessibilidade de diversos metais (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn) presentes no MPA(PM₁₀) de quatro estações amostrais da RMRJ, Brasil, com diferentes densidades de tráfego e atividades antropogênicas. Além disso, as frações mássicas totais dos metais foram determinadas utilizando-se o método EPA-IO-3 modificado.

2 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 | Equipamentos

Um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado, modelo 7700x (Agilent, Japão), foi usado para a quantificação dos metais. As condições de funcionamento do ICP-MS são apresentadas na Tabela 1. O procedimento de extração dos metais, para a quantificação das frações mássicas totais, foi realizado em um banho ultrassônico aquecido, modelo USC-4850 A (Unique, SP, Brasil), e um agitador tipo vortex modelo MS1 (IKA, Econolab, SP, Brasil). Para testes de bioacessibilidade foi utilizado um agitador orbital Modelo MA141 (Marconi, Piracicaba, SP). Uma centrífuga modelo CT-6000 (Cientec, SP, Brasil) foi utilizada para separar os sobrenadantes para as análises.

2.2 | Reagentes, Padrões e Amostras

Todos os produtos químicos utilizados foram de grau analítico. Foi utilizada água ultrapura, obtida por um sistema de osmose reversa Elix 5 acoplado a um sistema Milli-Q Gradiente A-10 de ultra purificação (Millipore, Molsheim, France). Ácidos nítrico e clorídrico foram purificados usando um aparelho de destilação por sub-ebulição Model BSB-939-IR (Berghof, Eningen, Germany). Na determinação das frações mássicas totais de metais pesados foi utilizada uma mistura contendo HNO_3 5,55% v/v e HCl 16,75% v/v. Uma mistura de soluções (10 mL of NaCl 50 mmol L^{-1} + 100 μL ácido ascórbico 100 mmol L^{-1} + 100 μL de citrato de sódio 100 mmol L^{-1}), com base no trabalho descrito por Song e colaboradores (2003), foi usada para o

teste de bioacessibilidade. O pH da mistura foi ajustado para 7,4, em vez de 10,5, pela adição de uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. Soluções padrão estoque (CertPur, Merck, Darmstadt, Germany), contendo 1.000 mg L⁻¹ de cada metal, foram usadas. Soluções de calibração, contendo entre 0,5 e 5.000 µg L⁻¹ de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn em HNO₃ 3% v/v, foram preparadas diariamente. Um filtro em branco foi analisado para a determinação da fração mássica total de metais e outro foi usado para a determinação da fração mássica metálica bioacessível. Eles foram usados para corrigir os níveis de ruído de fundo. Foram analisados: um MRC, de material particulado urbano do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST 1648a), e quatro amostras de filtros PM₁₀.

Tabela 1. Condições de operação do ICP-MS.

Parâmetro	Modo de reação	Modo sem gás
Potência da radio frequência	1.550 W	1.550 W
Fluxo do gás do plasma	15 L min ⁻¹	15 L min ⁻¹
Fluxo do gás carreador	1,05 L min ⁻¹	1,05 L min ⁻¹
Nebulizador	Micromist	Micromist
Bomba do nebulizador	0,1 rps	0,1 rps
Tempo de integração	0,10 s (Fe); 0,50 s (V, Cr, Ni, Cu)	0,10 s (Mn, Co, Zn, Cd, Pb)
Tempo de estabilização	30 s	30 s
Tempo total	126 s	126 s
Fluxo do gás de colisão	(He) 4 L min ⁻¹	sem gás
Isótopos	⁵¹ V, ⁵² Cr, ⁵⁶ Fe, ⁶⁰ Ni, ⁶³ Cu	⁵⁵ Mn, ⁵⁹ Co, ⁶⁶ Zn, ¹¹¹ Cd, ²⁰⁸ Pb

2.3 | Área de Estudo

A RMRJ, localizada no estado do Rio de Janeiro, possui a segunda maior concentração de pessoas, veículos, indústrias e fontes de emissão de poluentes do país, contribuindo para a geração de problemas locais de poluição atmosférica. Além disso, há cadeias de montanhas localizadas à beira-mar, como os Maciços da Tijuca e Pedra Branca, que bloqueiam os ventos do mar, influenciando na dispersão de poluentes (INEA, 2013). A RMRJ possui, aproximadamente, 5.292 km² (IBGE, 2013a) e inclui dezenove municípios da seguinte forma: Rio de Janeiro, Belford Roxo, Duque de Caxias, Guapimirim, Itaboraí, Itaguaí, Japeri, Magé, Maricá, Mesquita, Nilópolis, Niterói, Nova Iguaçu, Paracambi, Queimados, São Gonçalo, São João de Meriti, Seropédica e Tanguá. No ano de coleta das amostras (2010), a população estimada da RMRJ era de 11.711.233 habitantes (IBGE, 2013b).

2.4 | Amostragem

As amostras foram coletadas em quatro estações de amostragem permanentes do Instituto Estadual do Meio Ambiente (INEA) (Figura 1). Três estações estavam localizadas no município do Rio de Janeiro: Botafogo (latitude: 22°57' e longitude: 43°10'), Centro (latitude: 22° 54' e longitude: 43° 10') e Bonsucesso (latitude: 22° 51' e longitude: 43° 15'). A quarta estação estava localizada no município de Nova Iguaçu (latitude: 22° 45' e longitude: 43° 26'). A estação de Botafogo se situa perto da praia de Botafogo, e é uma área residencial e comercial com intenso tráfego de carros e ônibus. A estação Centro está localizada no centro do Rio de Janeiro, à beira da Baía de Guanabara, com fluxo intenso de tráfego. A estação

Bonsucesso fica em uma localidade residencial, comercial e industrial, próxima à Avenida Brasil, com uma via de tráfego de alta densidade (caminhões e carros). O município de Nova Iguaçu é uma área industrial e zona rural. Várias indústrias estão localizadas nessa região como p.ex.: de perfumaria, alimentos e bebidas (INEA, 2013).

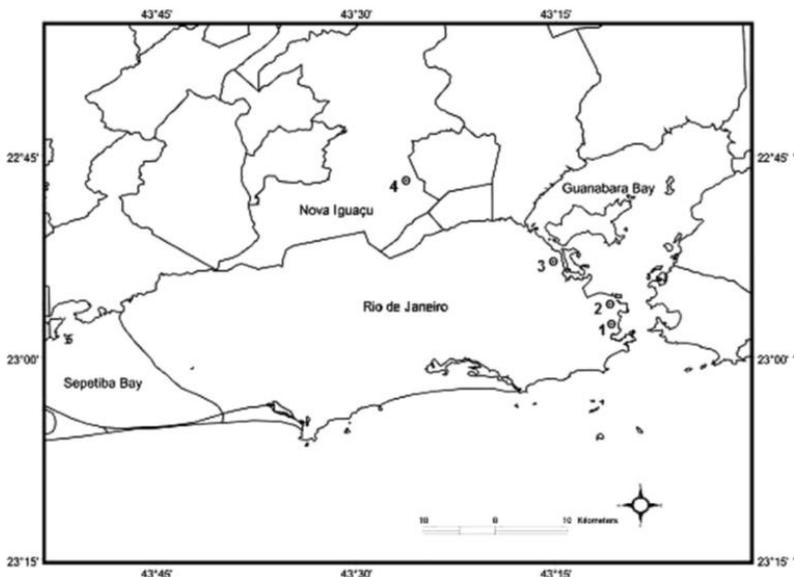


Figura 1. Localização dos locais de amostragem: 1 - Botafogo; 2 - Centro; 3 - Bonsucesso; 4 - Nova Iguaçu.

Mostradores de grandes volumes (Energética, Rio de Janeiro, Brasil), operando entre 1,1 e 1,2 m³ min⁻¹ foram utilizados para coletar MPA em filtros de fibra de quartzo PM₁₀ (20,3 cm x 25,4 cm) (Millipore, São Paulo, Brasil), durante 24 horas. O volume total de ar amostrado variou entre 1.634,4 e 1.670,4 m³. As amostras (uma de cada estação de amostragem) do

inverno, período de grande incidência de doenças respiratórias graves na cidade do Rio de Janeiro, foram coletadas nas seguintes datas:

18 de junho de 2010, nas estações de Bonsucesso e Nova Iguaçu, e 24 de julho de 2010, nas estações Botafogo e Centro. A massa de cada filtro, antes e após a coleta, foi determinada pelo INEA, seguindo o procedimento do Método EPA IO-3.1 (US EPA, 1999).

2.5 | Procedimentos Analíticos

2.5.1 | Tratamento das amostras

Filtros carregados com MPA e filtros brancos, todos dobrados ao meio e ensacados em um envelope de papelão lacrado, foram enviados do INEA para o laboratório do CETEM. Um filtro de cada estação de amostragem foi cortado em tiras de cerca de 2,5 cm x 20,3 cm em uma placa de acrílico, utilizando uma régua de acrílico e uma lâmina de aço inoxidável cirúrgico. As tiras foram cortadas perto do centro de cada filtro para minimizar a dispersão dos resultados. Dessa forma, cada tira foi cortada em dez pequenos fragmentos, que foram transferidos cuidadosamente para um tubo de centrífuga de polietileno de 50 mL, cuja massa foi medida antes e depois dos fragmentos.

2.5.2 | Quantificação total dos metais

Um procedimento baseado no método EPA foi utilizado para a quantificação total dos metais no MPA. Uma alíquota de 10 mL da mistura ácida (Seção 2.2) foi transferida para um tubo de

centrífuga de polietileno de 50 mL, contendo os fragmentos de uma tira, imergindo-os completamente na mistura. O tubo de centrífuga foi, então, colocado em um banho ultrassônico aquecido ($69 \pm 3^\circ\text{C}$) por 3 h. Após o resfriamento à temperatura ambiente, uma alíquota de 10 mL de água foi adicionada, e o tubo foi fechado e colocado em agitador tipo vortex por 2 a 3 min para completar a extração. As fases contidas no tubo foram separadas por centrifugação por 30 min a 3.200 rpm, e foram deixadas durante a noite à temperatura ambiente. Em seguida, o sobrenadante foi separado por filtração para a quantificação de metais por ICP-MS. Cada amostra foi analisada em triplicata.

2.5.3 | Quantificação de metais bioacessíveis

Uma alíquota de 10 mL de solução de NaCl, contendo ácido ascórbico e citrato de sódio (pH 7,4) (Seção 2.2), foi transferida para um tubo de centrífuga de 50 mL de polietileno contendo os fragmentos do filtro, imergindo-os completamente na solução. O tubo de centrífuga foi revestido com uma folha de alumínio para evitar a exposição à luz e colocado em um agitador orbital a 60 rpm por 24 horas, à temperatura ambiente (25°C). Em seguida, a solução foi filtrada, através de um filtro de membrana de Nylon com tamanho poroso de $0,45\ \mu\text{m}$ (Merck Millipore, Prescott Road, Jaffreu, EUA), e o filtrado foi analisado pelo ICP-MS.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 | Características Analíticas dos Métodos

Os limites de detecção (LODs), em $\mu\text{g g}^{-1}$, para o método descrito foram: 0,004 para Cd; 0,006 para Co; 0,04 para Cr; 0,004 para Cu; 0,04 para Fe; 0,02 para Mn; 0,002 para Ni; 0,003 para Pb; 0,003 para V e 0,2 para Zn. Os limites de quantificação em $\mu\text{g g}^{-1}$ foram: 0,01 para Cd; 0,02 para Co; 0,1 para Cr; 0,01 para Cu; 0,1 para Fe; 0,07 para Mn; 0,007 para Ni; 0,009 para Pb; 0,009 para V e 0,6 para Zn. A maioria dos desvios-padrão relativos (RSDs) (92%) foram inferiores a 13%. Exceção ocorreu para Cd total no Centro (RSD = 19%), Cr total em Botafogo e no Centro (RSD = 22%), Cu bioacessível no Centro (RSD = 28%), Mn total em Nova Iguaçu (RSD = 41%), Ni total no Centro (RSD = 32%), Zn total em Botafogo (RSD = 24%) e Zn bioacessível no Centro (RSD = 20%). Os RSDs mais elevados foram obtidos, provavelmente, devido às variações de deposição do MPA nas três tiras analisadas e/ou uma perda imperceptível da amostra durante o corte das tiras.

3.2 | Resultados Analíticos

Frações mássicas totais e bioacessíveis de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn são apresentadas na Tabela 2. Boas recuperações (entre 81 e 108%) foram obtidas para a quantificação total de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn no NIST 1648a. No entanto, recuperação subestimada ($38 \pm 7\%$) foi obtida para Fe total, quando o resultado foi comparado com aquele relatado pelo EPA (68%), utilizando um forno de micro-ondas ou uma chapa elétrica para a extração ácida

(EPA, 1999). Este fato indicou que as condições utilizadas para a extração ultrassônica foram ainda menos eficientes para extrair Fe. Assim, um fator de 2,6 foi utilizado para corrigir todas as frações mássicas totais de Fe na Tabela 2. As frações mássicas metálicas totais em todas as estações de amostragem variaram, amplamente, entre 0,043 $\mu\text{g g}^{-1}$ (para Cd no Centro) e 2.812 $\mu\text{g g}^{-1}$ (para Fe em Nova Iguaçu). Frações mássicas totais, relativamente elevadas de Fe (668-2.812 $\mu\text{g g}^{-1}$), foram obtidas em todas as estações. As menores frações mássicas totais (0,043-0,73 $\mu\text{g g}^{-1}$) foram obtidas para Cd e Co em todas as estações de amostragem. As maiores frações mássicas totais de Cd ($0,73 \pm 0,01 \mu\text{g g}^{-1}$), Co ($0,51 \pm 0,05 \mu\text{g g}^{-1}$), Cu ($214 \pm 17 \mu\text{g g}^{-1}$), Fe ($2.812 \pm 55 \mu\text{g g}^{-1}$), Mn ($46 \pm 19 \mu\text{g g}^{-1}$) e Pb ($18,8 \pm 0,4 \mu\text{g g}^{-1}$) foram encontradas em Nova Iguaçu, indicando que era a região mais poluída, como esperado. Frações mássicas totais relativamente altas de Cd ($0,54 \pm 0,02 \mu\text{g g}^{-1}$), Co ($0,40 \pm 0,02 \mu\text{g g}^{-1}$), Cr ($24,1 \pm 0,2 \mu\text{g g}^{-1}$), Fe ($2363 \pm 29 \mu\text{g g}^{-1}$), Mn ($37,7 \pm 0,1 \mu\text{g g}^{-1}$), Ni ($3,56 \pm 0,07 \mu\text{g g}^{-1}$), Pb ($18,8 \pm 0,2 \mu\text{g g}^{-1}$), V ($5,87 \pm 0,04 \mu\text{g g}^{-1}$) e Zn ($115 \pm 1 \mu\text{g g}^{-1}$) também foram obtidas em Bonsucesso, indicando que era a segunda região mais poluída.

As frações mássicas totais de metais estão na seguinte ordem: Fe > Zn > Cu > Mn > Cr > Pb > V > Ni > Cd > Co (Bonsucesso); Fe > Zn > Cu > Cr > Mn > V > Ni > Pb > Cd, Co (Botafogo); Fe > Cu > Zn > Cr > Mn > V > Ni, Pb > Co > Cd (Centro) e Fe > Cu > Zn > Mn > Cr > Pb > V > Ni > Cd > Co (Nova Iguaçu). O material de referência (NIST 1648a) continha frações mássicas totais de metais maiores do que as encontradas nas estações de amostragem, variando entre $15 \pm$

1 $\mu\text{g g}^{-1}$ (para Co) e $39.200 \pm 2.100 \mu\text{g g}^{-1}$ (para Fe). As frações mássicas totais de metais no NIST 1648a estão na seguinte ordem: Fe > Pb > Zn > Mn > Cu > Cr > V > Cd > Co.

As frações mássicas bioacessíveis, obtidas em todas as estações, variaram, amplamente, entre $0,04 \mu\text{g g}^{-1}$ (para Cd no Centro) e $115 \mu\text{g g}^{-1}$ (para Fe em Bonsucesso). Frações mássicas metálicas bioacessíveis estão na seguinte ordem: Fe > Zn > Mn > Cu > Pb > V > Cr > Ni > Cd > Co (Bonsucesso); Fe > Cu > Zn > Mn > V > Pb > Ni > Cr > Cd, Co (Botafogo); Cu > Fe > Zn > Mn > V > Pb > Ni > Cr > Cd > Co (Centro); Fe > Cu > Zn > Mn > Pb > V > Cd > Cr > Ni > Co (Nova Iguaçu) and Zn > Fe > Pb > Mn > Cu > V > Cd > Ni > Cr > Co (NIST 1648a).

Frações bioacessíveis foram classificadas nas seguintes faixas: muito baixas (< 1%), baixa (1-15%), intermediária (16-30%), alta (31 - 50%) e muito alta (> 50%). Os dados obtidos para Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn no NIST 1648a, expostos à água ou solução de Gamble (pH = 7,4), utilizando uma relação sólido/líquido de 1/20.000 e tempo de extração de 24 h a $37,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (JULIEN et al., 2011), foram mostrados para comparação com os resultados encontrados no presente trabalho (Figura 2). Nenhum dos metais apresentou bioacessibilidade muito baixa. Cádmio apresentou alta ou muito alta bioacessibilidade. Cobalto, V e Mn apresentaram bioacessibilidade intermediária ou alta, com exceção de Mn no NIST 1648a, exposto à solução de Gamble (JULIEN et al., 2011), que apresentou bioacessibilidade muito alta. Cromo e Fe apresentaram baixa bioacessibilidade. Níquel e Pb apresentaram baixa ou intermediária bioacessibilidade, com exceção de Pb no Centro, que apresentou alta bioacessibilidade. Zinco apresentou bioacessibilidade

intermediária ou alta, com exceção do NIST 1648a exposto à solução de Gamble (JULIEN et al., 2011), que apresentou bioacessibilidade muito alta. As diferentes frações bioacessíveis de um mesmo metal em diferentes regiões indica que, provavelmente, esse metal estava presente em diferentes formas (ou espécies) e, portanto, ele foi emitido de diferentes fontes.

Não foi encontrada diferença significativa quando os resultados de bioacessibilidade obtidos para Cd e Co no NIST 1648a foram comparados com aqueles relatados usando a solução de Gamble (JULIEN et al., 2011). Por outro lado, os resultados da bioacessibilidade foram significativamente diferentes para Cu, Mn, Ni, Pb and Zn (*t*-test, *p* = 0,05). Este fato demonstrou que o procedimento envolvendo um fluido pulmonar simulado, menos salino do que a solução de Gamble, que foi adotado no presente trabalho, poderia ser aplicado para estimar a bioacessibilidade pulmonar de Cd e Co. No entanto, a bioacessibilidade pulmonar para Cu, Mn, Ni, Pb e Zn poderia ser subestimada. Os resultados de bioacessibilidade para Cr, Fe e V no NIST 1648a não puderam ser comparados porque os valores bioacessíveis, usando a solução de Gamble, não foram encontrados na literatura. Os resultados de bioacessibilidade obtidos em todas as estações variaram em grande escala, entre 1,1% (para Cr em Botafogo) e 93% (para Cd no Centro). Frações metálicas bioacessíveis estão na seguinte ordem: Cd > Zn > Mn > Co > Cu > Pb > Ni > Fe > Cr (Bonsucesso); V, Mn > Cd, Co, Zn, Pb > Cu > Ni > Fe > Cr (Botafogo); Cd > V, Zn, Pb, Cu > Mn > Co > Fe, Ni > Cr (Centro); Cd > Zn > Mn > Cu > V, Co > Pb > Ni > Fe > Cr (Nova Iguaçu); Cd > Zn > V, Mn, Co > Cu, Ni > Pb, Fe > Cr (NIST 1648a). Ferro apresentou baixa

bioacessibilidade em todas as estações; no entanto, frações mássicas totais relativamente altas ($668 - 2812 \mu\text{g g}^{-1}$) foram encontradas. Por outro lado, Cd, que foi encontrado em concentrações totais relativamente baixas ($0,043 - 0,73 \mu\text{g g}^{-1}$), apresentou alta ou muito alta bioacessibilidade em todas as estações.

Tabela 2. Frações mássicas bioacessíveis e totais de metais, em $\mu\text{g g}^{-1}$ e ng m^{-3} (entre parênteses), no MPA (PM₁₀) da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (n = 3).

Estação de amostragem		Cd	Co	Cr	Cu	Fe*	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Bonsucesso	Total	0,54±0,02 (1,48±0,05)	0,40±0,02 (1,10±0,05)	24,1±0,2 (66±1)	57,6±0,2 (158±1)	2363±29 (6496±80)	37,7±0,1 (103,6±0,3)	3,56±0,07 (9,8±0,2)	18,8±0,2 (52±1)	5,87±0,04 (16,1±0,1)	115±1 (316±3)
	Bioacessível	0,43±0,09 (1,2±0,2)	0,091±0,002 (0,25±0,01)	0,48±0,01 (1,32±0,03)	10,6±0,4 (29±1)	115±10 (316±17)	12,4±0,2 (34±1)	0,35±0,02 (0,96±0,05)	2,05±0,09 (5,6±0,2)	1,50±0,01 (4,12±0,03)	46±2 (126±5)
Botafogo	Total	0,10±0,05 (0,3±0,1)	0,100±0,002 (0,26±0,01)	10±2 (25±6)	63±2 (166±5)	877±16 (2307±42)	8,2±0,3 (21,6±0,8)	1,4±0,1 (3,7±0,6)	1,26±0,01 (3,31±0,03)	2,95±0,06 (7,8±0,2)	33±8 (87±21)
	Bioacessível	0,031±0,005 (0,08±0,01)	0,031±0,001 (0,082±0,003)	0,102±0,008 (0,27±0,02)	16,4±0,6 (43±2)	63±2 (166±5)	2,88±0,09 (7,6±0,2)	0,23±0,03 (0,61±0,08)	0,35±0,04 (0,9±0,1)	1,05±0,02 (2,8±0,1)	9,8±0,8 (26±2)
Centro	Total	0,043±0,008 (0,12±0,02)	0,089±0,002 (0,242±0,005)	10±2 (26±6)	161±2 (437±5)	668±1 (1815±1)	7,5±0,1 (20,4±0,3)	2,2±0,7 (6±2)	2,16±0,08 (5,9±0,2)	3,71±0,04 (10,1±0,1)	38±3 (103±8)
	Bioacessível	0,040±0,003 (0,11±0,01)	0,028±0,001 (0,076±0,003)	0,17±0,01 (0,46±0,03)	65±18 (177±49)	59±3 (160±8)	2,7±0,1 (7,3±0,3)	0,21±0,02 (0,57±0,05)	0,80±0,01 (2,17±0,03)	1,60±0,06 (4,3±0,2)	15±3 (41±8)
Nova Iguaçu	Total	0,73±0,01 (2,09±0,03)	0,51±0,05 (1,5±0,1)	20,5±0,5 (59±1)	214±17 (614±49)	2812±55 (8062±158)	46±19 (132±54)	2,6±0,2 (7,5±0,6)	18,8±0,4 (54±1)	5,73±0,08 (16,4±0,2)	112±1 (321±3)
	Bioacessível	0,45±0,02 (1,29±0,06)	0,104±0,004 (0,30±0,01)	0,36±0,02 (1,03±0,06)	57±5 (163±14)	114±7 (327±20)	14,9±0,6 (43±2)	0,23±0,03 (0,66±0,09)	2,6±0,1 (7,5±0,3)	1,3±0,1 (3,7±0,3)	45±2 (129±6)

Tabela 2a. Frações mássicas bioacessíveis e totais de metais, em $\mu\text{g g}^{-1}$ e ng m^{-3} (entre parênteses), no NIST 1648a ($n = 3$).

MRC		Cd	Co	Cr	Cu	Fe*	Mn	Ni	Pb	V	Zn
NIST 1648a	Valor certificado	73,7±2,3	18±1	402±13	610±70	39200±2100	790±44	81±7	6650±330	127±11	4800±270
	Total	60,4±0,8	15±1	325±10	631±42	39200±2100	788±44	75±2	5706±273	117±8	5175±326
	Recuperação (%)	81	83	81	103	100	100	93	86	92	108
	Bioacessível	32±2	3,9±0,2	8,8±0,5	102±6	1661±63	201±12	11±1	299±20	34±2	2053±144

*Todas as frações mássicas de Fe foram previamente multiplicadas por 2,6 para corrigir as baixas recuperações; frações mássicas metálicas bioacessíveis foram obtidas por extração com fluido pulmonar simulado por 24h.

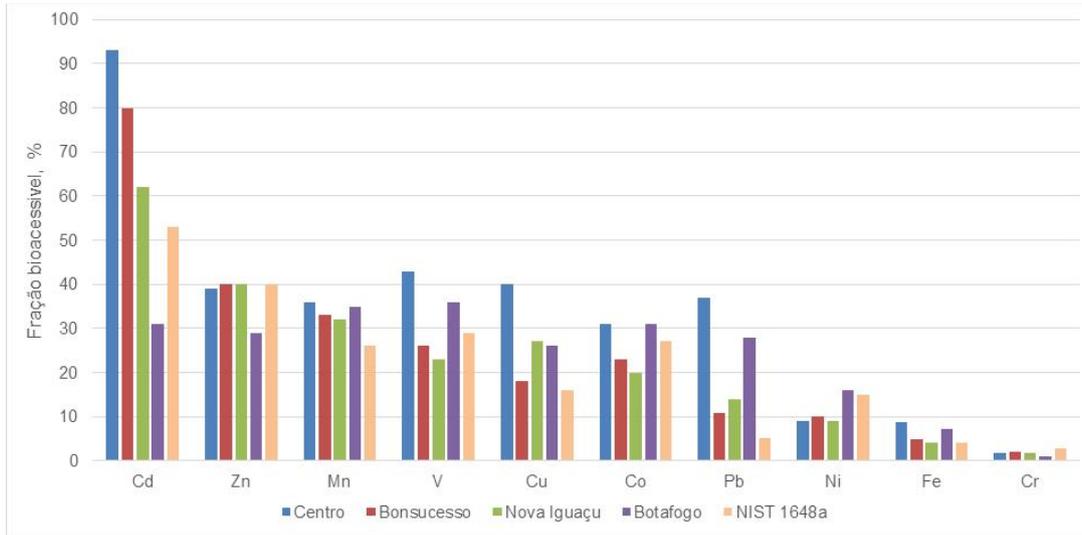


Figura 2. Frações bioacessíveis (%) de metais em PM₁₀ da Região Metropolitana do Rio de Janeiro e no NIST 1648a expostos a um fluido pulmonar simulado por 24 h (n = 3).

4 | CONCLUSÕES

Estudos de bioacessibilidade são importantes para a estimativa de potenciais efeitos à saúde humana causada por metais presentes no MPA. Frações de metais presentes no MPA são, provavelmente, convertidas em espécies solúveis e, então, mobilizadas por reações com ligantes orgânicos e inorgânicos comumente encontrados em fluidos pulmonares. A bioacessibilidade dos metais nos fluidos pulmonares depende das formas metálicas e da composição do fluido pulmonar simulado. As concentrações metálicas bioacessíveis, obtidas em todas as estações, variaram em grande escala, entre $0,04 \mu\text{g g}^{-1}$ (de Cd no Centro) e $115 \mu\text{g g}^{-1}$ (de Fe em Bonsucesso).

A comparação dos resultados de bioacessibilidade para Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn no NIST 1648a, em um fluido pulmonar simulado menos salino do que a solução de Gamble, indicou que o fluido menos salino, adotado no presente trabalho, poderia ser aplicado para estimar a bioacessibilidade pulmonar de Cd e Co. No entanto, para Cu, Mn, Ni, Pb e Zn, a bioacessibilidade pulmonar poderia ser subestimada, apesar disso Mn e Zn já apresentaram bioacessibilidade intermediária a alta nesse fluido. Os resultados bioacessíveis para Cr, Fe e V no NIST 1648a não puderam ser comparados porque os valores bioacessíveis, usando a solução de Gamble, não foram encontrados na literatura. Ferro, que foi encontrado em concentrações totais relativamente altas ($668 - 2.812 \mu\text{g g}^{-1}$), apresentou baixa bioacessibilidade (4,1 - 8,8%), mas resultou em concentrações bioacessíveis relativamente altas ($59 - 115 \mu\text{g g}^{-1}$ Fe). Por outro lado, Cd foi encontrado em concentrações totais relativamente baixas ($0,043 - 0,73 \mu\text{g g}^{-1}$), mas

apresentou bioacessibilidade alta ou muito alta (31 - 93%) em todas as estações. Os resultados indicaram que a inalação de metais bioacessíveis, encontrados nas amostras de MPA da cidade do Rio de Janeiro, tem, provavelmente, importante contribuição para as doenças respiratórias graves relatadas nesta cidade.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Alzira dos Santos Amaral Gomes da Silva, do INEA, pelo fornecimento das amostras de PM₁₀.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BORM, P.J.A.; KELLY, F.; KÜNZLI, N.; SCHINS, R.P.F.; DONALDSON, K. Oxidant generation by particulate matter: from biologically effective dose to a promising, novel metric, *Occupational and Environmental Medicine*, v. 64, p. 73-74, 2007.

BRILHANTE, O.M.; TAMBELLINI, A.M.T. Particulate suspended matters and cases of respiratory diseases in Rio de Janeiro City (Brazil). *International Journal of Environmental Health Research*, v.12, p. 169-174, 2002.

COLOMBO, C.; MONHEMIUS, A.J.; PLANT, J.A. Platinum, palladium and rhodium release from vehicle exhaust catalysts and road dust exposed to simulated lung fluids. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 71, 722-730, 2008.

DA SILVA, L.I.D.; SARKIS, J.E.S.; ZOTIN, F.M.Z.; CARNEIRO, M.C.; ALCOVER NETO, A.; DA SILVA, A.S.A.G.; CARDOSO, M.J.B.; MONTEIRO, M.I.C. Traffic and catalytic converter – related atmospheric contamination in the metropolitan region of the city of Rio de Janeiro, Brazil. *Chemosphere*, v. 71, p. 677-684, 2008.

DABEK-ZLOTORZYNSKA, E.; KELLY, M.; CHEN, H.; CHAKRABARTI, C.L. Application of capillary electrophoresis combined with a modified BCR sequential extraction for estimating of distribution of selected trace metals in PM2.5 fractions of urban airborne particulate matter. *Chemosphere*, v. 58, p. 1365-1376, 2005.

DE CASTRO, H.A.; CUNHA, M.F.; MENDONÇA, G.A.S.; JUNGER, W.L.; CUNHA-CRUZ, J.; DE LEON, A.P. Effect of air pollution on lung function in schoolchildren in Rio de Janeiro, Brazil, *Revista Saúde Pública*, v. 43, p.1-8, 2009.

DE OLIVEIRA, B.F.A.; IGNOTTI, E.; HACON, S.S. A systematic review of the physical and chemical characteristics of pollutants from biomass burning and combustion of fossil fuels and health effects in Brazil. *Cadernos de Saúde Pública*, v. 27, p. 1678-1698, 2011.

NASCIMENTO, F.S.; LOSNO, R.; COLIN, J.-L.; DE MELLO, W.Z.; SILVA, H.E. Atmospheric total suspended particulate trace element identification by XRF at Ilha Grande, state of Rio de Janeiro, Brazil. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 214, p. 525-538, 2011.

DONALDSON, K., MILLS, N., MACNEE, W., ROBINSON, S., NEWBY, D., Role of inflammation in cardiopulmonary health effects of PM. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 207, p.S483-S488, 2005.

DRYSDALE, M.; BJORKLUND, K.L.; JAMIESON, H.E.; WEINSTEIN, P. COOK, A; WATKINS, R.T. Evaluating the respiratory bioaccessibility of nickel in soil through the use of a simulated lung fluid. *Environmental Geochemistry and Health*, v. 34, p. 279-288, 2012.

ESPINOSA, A.J.; RODRÍGUEZ, M.T.; DE LA ROSA, F.J.B; SÁNCHEZ, J.C.J. A chemical speciation of trace metals for fine urban particles. *Atmospheric Environment*, v. 36, p. 773-780, 2002.

FALTA, T.; LIMBECK, A.; KOELLENSPERGER, G.; HANN, S. Bioaccessibility of selected trace metals in urban PM_{2.5} and PM₁₀ samples: a model study. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 390, p. 1149-1157, 2008.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geologia e Estatística. <http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=330455>. Accessed on November 29th, 2013a.

IBGE. <http://g1.globo.com/brasil/noticia/2010/12/confira-o-ranking-das-maiores-regioes-metropolitanas.html>. Accessed on November 28th, 2013b.

INEA - Instituto Estadual do Ambiente, Relatório da Qualidade do Ar do Estado do Rio de Janeiro, Ano base – 2010 - 2011. http://www.inea.rj.gov.br/downloads/relatorios/RQAr2013_anos_base2010-2011.pdf. Accessed on November 28th, 2013.

JUHASH, A.L.; SMITH, E.; WEBER, J.; REES, M.; ROFE, A.; KUCHEL, T.; SANSOM, L.; NAIDU, R. In vitro assessment of arsenic bioaccessibility in contaminated (anthropogenic and geogenic) soils. *Chemosphere*, v. 69, p. 69-78, 2007.

JULIEN, C.; ESPERANZA, P.; BRUNO, M.; ALLEMAN, L.Y. Development of an in vitro method to estimate lung bioaccessibility of metals from atmospheric particles. *Journal of Environmental Monitoring*, v.13, p. 621-630, 2011.

LOYOLA, J.; ALMEIDA JR, P.B.; QUITÉRIO, S.L.; SOUZA, C.R.; ARBILLA, G.; ESCALEIRA, V.; CARVALHO, M.I.; SILVA, A.S.A.G. Concentration and emission sources of airborne metals in particulate matter in the industrial district of Médio Paraíba, state of Rio de Janeiro, Brazil. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 51, p. 485-493, 2006.

LOYOLA, J.; ARBILLA, G.; QUITÉRIO, S.M.; ESCALEIRA, V.; MINHO, A. Trace metals in the urban aerosols of Rio de Janeiro city, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 23, p. 628-638, 2012.

MARQUES, M.R.C.; LOEBENBERG, R.; ALMUKAINZI, M.; Simulated biological fluids with possible application in dissolution testing, *Dissolut. Technol.* 18 (2011) 15-28.

MATEUS, V.L.; MONTEIRO, I.L.G.; ROCHA, R.C.C; SAINT'PIERRE, T.D.; GIODA, A. Study of the chemical composition of particulate matter from the Rio de Janeiro metropolitan region, Brazil, by inductively coupled-plasma spectrometry and optical emission spectrometry. *Spectrochimica Acta B*, v. 86, p. 131-136, 2013.

MIDANDER, K.; WALLINDER, I.O.; LEYGRAF, C. In vitro studies of copper release from powder particles in synthetic biological media. *Environmental Pollution*, v. 145, p. 51-59, 2007.

MUKHTAR, A.; LIMBECK, A. Recent developments in assessment of bio-accessible trace metal fractions in airborne particulate matter: A review, *Analytica Chimica Acta*, v. 774, p. 11-25, 2013.

PAULINO, S.A.; QUITÉRIO, S.L.; ESCALEIRA, V.; ARBILLA, G. Evolution of particulate matter and associated metal levels in the urban area of Rio de Janeiro, Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 84, p.315-318, 2010.

QUITÉRIO, S.L.; ARBILLA, G.; ESCAL EIRA, V.; SILVA, C.R.S.; WASSERMAN, M.A. Characterization of airborne trace metal distribution in Baixada Fluminense, Rio de Janeiro, Brazil, by operational speciation. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 77, p. 119-125, 2006.

QUITÉRIO, S.L.; SILVA, C.R.S.; ARBILLA, G.; ESCALEIRA, V. Metals in airborne particulate matter in the industrial district of Santa Cruz, Rio de Janeiro, in an annual period. *Atmospheric Environment*, v. 38, p. 321-331, 2004a.

QUITÉRIO, S.L.; ESCALEIRA, V.; SOUZA, C.R.S.; MAIA, L.F.P.G.; ARBILLA, G. Metals in airborne particulate matter in downtown Rio de Janeiro, Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 72, p. 916-922, 2004b.

QUITÉRIO, S.L.; ESCALEIRA, V.; SILVA, C.R.S.; MAIA, L.F.P.G.; ARBILLA, G. Assessment of the concentrations and emission sources of airborne metals in particulate matter in seven districts of Baixada Fluminense, Rio de Janeiro, Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 75, p. 997-1003, 2005a.

QUITÉRIO, S.L.; SOUZA, C.R.; ARBILLA, G.; ESCALEIRA, V. Evaluation of levels, sources and distribution of airborne trace metals in seven districts of the Baixada Fluminense, Rio de Janeiro, Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 39, p. 3503-3512, 2005b.

RIOS, J.L.M.; BOECHAT, J.L.; SANT'ANNA, C.C.; FRANÇA, A.T. Atmospheric pollution and the prevalence of asthma: study among schoolchildren of 2 areas in Rio de Janeiro, Brazil. *Annals of Allergy, Asthma & Immunology*, v. 92, p. 629-634, 2004.

SCHLEICHER, N.J.; NORRA, S.; CHAI, F.; CHEN, Y.; WANG, S.; CEN, K.; YU, Y.; STUBEN, D. Temporal variability of trace metal mobility of urban particulate matter from Beijing – A contribution to health impact assessments of aerosols, *Atmospheric Environment*, v. 45, p. 7248-7265, 2011.

SELLA, S.M.; NEVES, A.F.; MOREIRA, J.C.; SILVA-FILHO, E.V. Biogenic vanadium in total suspended particulate matter from Cabo Frio upwelling region, Southeast, Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 40, p. 181-6191, 2006.

SMICHOWSKI, P.; MARRERO, J.; GÓMEZ, D. Inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination of trace element in PM₁₀ airborne particulate matter collected in an industrial area of Argentina. *Microchemical Journal*, v. 80, p. 9-17, 2005.

SMICHOWSKI, P.; POLLA, G.; GÓMEZ, D. Metal fractionation of atmospheric aerosols via sequential chemical extraction: a review. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, v. 381, p. 302-316, 2005.

SONG, H.S., BANG, W.G., CHUNG, N. Effect of chelators and reductants on the mobilization of metals from ambient particulate matter, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 3531-3536.

TOLEDO, V.E.; DE ALMEIDA JR, P.B.; QUITÉRIO, S.L.; ARBILLA, G.; MOREIRA, A.; ESCALEIRA, V.; MOREIRA, J.C. Evaluation of levels, sources and distribution of toxic elements in PM₁₀ in a suburban industrial region, Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 139, p.49-59, 2008.

U.S.EPA, Method IO-3.1, Selection, preparation, and extraction of filter material, 1999.

VIDRIO, E.; PHUAH, C.H.; DILLNER, A.M.; ANASTASIO, C. Generation of hydroxyl radicals from ambient fine particles in a surrogate lung fluid solution. *Environmental Science & Technology*, v. 43, p. 922-927, 2009.

ZEREINI, F.; WISEMAN, C.L.S.; PÜTTMANN, W. In vitro investigations of platinum, palladium and rhodium mobility in urban airborne particulate matter (PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁) using simulated lung fluids. *Environmental Science & Technology*, v. 46, p.10326-10333, 2012.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2019, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 340 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

STA-109 – **Bio-extração de metais de base a partir de sucatas eletroeletrônicas: uma abordagem teórica.**

Andriela Dutra N. Oliveira, Luis Gonzaga Santos Sobral e Débora Monteiro de Oliveira, 2020.

STA-108 – **Pré-requisitos para extração de metais de base a partir de rejeitos de minérios oxidados. Parte I – O caso do rejeito de minério de cobre.**

Luis Gonzaga Santos Sobral, Débora Monteiro de Oliveira e Ingrid Gomes Silva, 2020.

STA-107 – **Aplicação de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) com viés biotecnológico: Ênfase na produção por *Paenibacillus*.**

Diogo Simas Bernardes Dias, Natália Franco Taketano e Cláudia Duarte da Cunha, 2019.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ
Geral: (21) 3865-7222
Biblioteca: (21) 3865-7218
E-mail: biblioteca@cetem.gov.br
Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.



Missão Institucional

Desenvolver tecnologias inovadoras e sustentáveis, e mobilizar competências visando superar desafios nacionais do setor mineral.

O CETEM

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é um instituto de pesquisas, vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações - MCTIC, dedicado ao desenvolvimento, à adaptação e à difusão de tecnologias nas áreas minerometalúrgica, de materiais e de meio ambiente.

Criado em 1978, o Centro está localizado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, na Cidade Universitária, no Rio de Janeiro e ocupa 20.000m² de área construída, que inclui 25 laboratórios, 4 plantas-piloto, biblioteca especializada e outras facilidades.

Durante seus 42 anos de atividade, o CETEM desenvolveu mais de 800 projetos tecnológicos e prestou centenas de serviços para empresas atuantes nos setores minerometalúrgico, químico e de materiais.