

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

RICARDO BAPTISTA NISHIDA

**ANÁLISE DO MATERIAL PARTICULADO EMITIDO NA CIDADE DE
PONTA GROSSA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2017

RICARDO BAPTISTA NISHIDA

**ANÁLISE DO MATERIAL PARTICULADO EMITIDO NA CIDADE DE
PONTA GROSSA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Yara de Souza Tadano

PONTA GROSSA

2017



TERMO DE APROVAÇÃO

Análise do Material Particulado Emitido na Cidade de Ponta Grossa

Por

Ricardo Baptista Nishida

Monografia apresentada no dia 01 de novembro de 2017 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho Análise do Material Particulado Emitido na Cidade de Ponta Grossa, aprovado.

Prof. Dr. Cesar Arthur Martins Chornobai

Prof. Dr. Thiago Antonini Alves

Prof. Dr. Jhon Jairo Ramirez-Behainne

Profa. Dra. Yara de Souza Tadano
Orientador

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia Química

Dedico esse trabalho a minha família,
principalmente a meus pais, que sempre
me apoiaram em todos os momentos de
minha vida, e a Deus, que acompanhou
meus passos e me guiou até o presente
momento.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a meus pais, Tânia e Sussumu, por terem dado todo o suporte necessário, para que eu pudesse chegar onde cheguei, e aos meus irmãos, Felipe e Mariana, por serem meus primeiros amigos.

Gostaria de agradecer o suporte de minha orientadora, Profa. Dra. Yara de Souza Tadano e ao Prof. Dr. Thiago Antonini Alves, sem os quais, não poderia ter concluído o presente trabalho.

Agradeço também ao CNPq, que através do Projeto de Pesquisa da Chamada MCTI/CNPq/Universal 14/2014 intitulado “Análise Integrada da Poluição Atmosférica – Avaliação dos Riscos à Saúde Humana” sob coordenação da Profa. Dra. Yara de Souza Tadano, possibilitou a aquisição dos equipamentos necessários para esse trabalho. Agradeço ainda o Laboratório de Análise do Ar (*LabAir*) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) sob responsabilidade do Prof. Dr. Ricardo Henrique Moreton Godoi, sem o qual não seria possível realizar as análises necessárias para a conclusão do presente trabalho.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que contribuíram para o meu desenvolvimento no período da faculdade e me ajudaram de alguma forma para a conclusão desse trabalho, seja física ou emocionalmente, principalmente aos meus bons amigos, Amanda Cristina Furukita, Caio Luiz Rodrigues, Angélica Henrique, Lisandra Bueno e Pollyane Alino, os quais tornaram os duros anos da faculdade em excelentes memórias.

Esvazie sua xícara primeiro, só então
você poderá provar meu chá. Afinal de
contas a utilidade da xícara está em poder
esvaziar-se. Abra sua mente para receber
novas ideias (LEE, Bruce, 1972).

RESUMO

NISHIDA, Ricardo Baptista. **Análise do Material Particulado Emitido na Cidade de Ponta Grossa**. 2017. 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

A poluição atmosférica tem sido alvo de diversos estudos ao redor do mundo, com ênfase nos impactos que pode causar na saúde humana. Dentre os poluentes mais conhecidos, destaca-se o material particulado com diâmetro aerodinâmico menor ou igual à $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{MP}_{2,5}$), que devido ao seu tamanho, pode atingir alvéolos, e ser responsável por causar doenças respiratórias, e dependendo de seu diâmetro aerodinâmico, pode atingir a corrente sanguínea, causar doenças cardíacas e até mesmo a morte. Apesar dos muitos estudos desenvolvidos com foco no $\text{MP}_{2,5}$, não existem dados de $\text{MP}_{2,5}$ para as principais cidades do interior do Brasil, sendo que no estado do Paraná, poucas cidades possuem dados de $\text{MP}_{2,5}$, como Curitiba, Londrina e Paranaguá. Recentemente, foi instalada uma estação de monitoramento da qualidade do ar na cidade de Ponta Grossa (quarta cidade mais populosa do estado), de responsabilidade do Instituto Ambiental do Paraná (IAP). Entretanto, nesta estação monitoram-se alguns poluentes gasosos e apenas partículas totais em suspensão e material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que $10 \mu\text{m}$ (MP_{10}). Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi apresentar o procedimento para a amostragem, determinar a concentração mássica diária do $\text{MP}_{2,5}$, caracterização química do $\text{MP}_{2,5}$, cálculo do *Black Carbon*, determinação das fontes pelo fator de enriquecimento e dos riscos na saúde humana, que está sendo realizada na cidade de Ponta Grossa pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Ponta Grossa em parceria com a Universidade Federal do Paraná, através de projeto de pesquisa aprovado em Chamada Universal MCTI/CNPq/Universal 14/2014, contando ainda com o apoio da Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), que disponibilizou o local para amostragem. Esta amostragem é de grande importância para que se tenha um panorama ambiental-toxicológico da poluição atmosférica na quarta cidade mais populosa do estado do Paraná, sendo o primeiro inventário de poluição atmosférica da cidade. De acordo com os resultados preliminares apresentados neste trabalho, obtidos entre 27 de setembro de 2016 e 07 de janeiro de 2017, 14 dias apresentaram concentrações de $\text{MP}_{2,5}$ acima do limite estabelecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A média para o período de estudo ($24,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) está no limite do aceitável, de acordo com a OMS, porém acima dos valores encontrados em outros estudos. O cálculo do fator de enriquecimento mostrou que as principais fontes de emissão eram veiculares e industriais. A análise de *Black Carbon* pôde confirmar que uma das fontes era a veicular, por sua grande participação na composição do material particulado analisado. A análise de risco à saúde devido à concentração elemental do $\text{MP}_{2,5}$ não indicou riscos carcinogênicos e não carcinogênicos.

Palavras-chave: Material Particulado. $\text{MP}_{2,5}$. *Black Carbon*. Análise Elemental. Impactador *Harvard*. Análise de Risco.

ABSTRACT

NISHIDA, Ricardo Baptista. **Analysis of the Particulate Matter Emissions in the City of Ponta Grossa**. 2017. 61 pg. Work of Conclusion Course (Graduation in Chemical Engineering) – Federal University of Technology - Paraná. Ponta Grossa 2017.

Atmospheric pollution have been targeted by countless studies around the world, mainly due to its impacts on human health. Among the well known pollutants, the one with aerodynamic diameter less than or equal to $2.5\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$), deserves special attention because of its size. It can damage the alveoli and cause respiratory diseases. Depending on its aerodynamic diameter, it can reach the bloodstream, causing cardiovascular diseases and even death. Nonetheless, of the many studies developed focused on $\text{PM}_{2.5}$, there is no data about $\text{PM}_{2.5}$ for many important countryside cities in Brazil. In the state of Paraná, Curitiba, Londrina and Paranaguá are the only cities with data about $\text{PM}_{2.5}$. Recently, the Environmental Institute of Paraná (IAP) installed an air quality monitoring station in the city of Ponta Grossa (fourth most populous city in the state). However, it can track gaseous pollutants, total suspended particles and particulate matter with aerodynamic diameter less than $10\mu\text{m}$ (PM_{10}), but does not track $\text{PM}_{2.5}$. Therefore, the objective of this work is presenting the procedures for sampling, determine the daily mass concentration of $\text{PM}_{2.5}$, chemical characterization of $\text{PM}_{2.5}$, *Black Carbon* calculus, determine the emission sources through enrichment factor and determine the health risks, that is in progress in Ponta Grossa by the Federal University of Technology - Paraná – Ponta Grossa campus in association with the Federal University of Paraná. This research is part of the approved project on Universal Call MCTI/CNPq/Universal 14/2014, having the support of the Sanitation Company of Paraná (SANEPAR), which provided the sampling site. The samplings are very important so that future researches can have an environment-toxicological panorama about atmospheric pollution of the fourth most populous city in the state, being the first data about the theme in Ponta Grossa. According to preliminary results obtained between the 27th of September of 2016 and the 07th of January of 2017, 14 days exceeded the $25\mu\text{g}/\text{m}^3$ concentration limit for $\text{MP}_{2.5}$ established by the World Health Organization (WHO). During the study, the average ($24.3\mu\text{g}/\text{m}^3$) is below the acceptable limit, although it's higher than other studies have found. The calculus of the enrichment factor showed us that the main sources of emission were vehicular and industrial. The *Black Carbon* analysis could confirm it because of it's great fraction on the composition of the analyzed particulate matter. The risk analysis due to $\text{PM}_{2.5}$ elemental concentration has not presented any carcinogenic or non-carcinogenic risks to human health.

Keywords: Particulate Matter. $\text{PM}_{2.5}$. *Black Carbon*. Elemental Analysis. Harvard Impactor. Risk Analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Comparação do MP ₁₀ e do MP _{2,5} com um fio de cabelo e um grão de areia.	16
Figura 2 – Distribuição do número e massa de partículas por diâmetro aerodinâmico.	17
Figura 3 – Locais no sistema respiratório humano onde as partículas podem se alojar.	22
Figura 4 – Imagem do local de amostragem (SANEPAR) e seu entorno.	28
Figura 5 - Imagens do local de amostragem.	28
Figura 6 - Amostrador inercial <i>Harvard</i>	30
Figura 7 – Bomba à vácuo utilizada para a amostragem.	30
Figura 8 – Desenho técnico das duas partes do anel.	31
Figura 9 – Anéis de fixação sendo fabricados no centro de usinagem CNC da UTFPR- Câmpus Ponta Grossa.	32
Figura 10- Microbalança e caneta eliminadora de eletrostática.	33
Figura 11 – Transmissômetro <i>SootScan OT21</i>	34
Figura 12 – Espectômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de energia, MiniPal 4 (PANalytical).	36
Gráfico 1 – Concentração de MP _{2,5} e MP ₁₀ (em milhares de toneladas) para cada tipo de fonte de emissão durante o ano de 2014.	19
Gráfico 2 – Concentração média de MP _{2,5} e BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para os meses de outubro de 2016 a dezembro de 2016.	41
Gráfico 3 – Dados de pluviosidade, temperatura média, umidade relativa e concentração de MP _{2,5} da cidade de Ponta Grossa no mês de Outubro.	43
Gráfico 4 – Dados de pluviosidade, temperatura média, umidade relativa e concentração de MP _{2,5} da cidade de Ponta Grossa no mês de Novembro.	44
Gráfico 5 – Dados de pluviosidade, temperatura média, umidade relativa e concentração de MP _{2,5} da cidade de Ponta Grossa no mês de Dezembro.	45
Quadro 1 – Resumo dos impactos do material particulado observados em diferentes estudos.	23

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais elementos emitidos e suas fontes de emissão.....	20
Tabela 2– Valores crustais dos elementos.....	37
Tabela 3 – Média mensal das concentrações de MP _{2,5} (µg/m ³) e BC (µg/m ³) de outubro (2016) a dezembro (2016).....	41
Tabela 4 – Relação dos dias que excederam o limite de qualidade do ar diário de MP _{2,5} estabelecido pela OMS em Ponta Grossa.....	43
Tabela 5 – Médias e desvio padrão das concentrações elementares (ng/m ³) obtidos nos meses de outubro de 2016 a dezembro de 2016.....	46
Tabela 6 – Média mensal do fator de enriquecimento nos meses amostrados.....	48
Tabela 7 – Riscos não carcinogênicos obtidos para cada mês amostrado.....	49
Tabela 8 – Riscos carcinogênicos obtidos para cada mês amostrado.....	49

LISTA DE SIGLAS

OMS	Organização Mundial da Saúde
MP	Material Particulado
MP _{0,1}	Material Particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 0,1µm
MP _{2,5}	Material Particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5µm
MP ₁₀	Material Particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 10µm
U.S.EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental Americana)
INCT	Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia
PTS	Partículas Totais em Suspensão
FRX	Fluorescência de Raios – X
FE	Fator de Enriquecimento
BC	<i>Black Carbon</i>
BrC	<i>Brown Carbon</i>
CR	Quociente de risco Carcinogênico
HQ	Quociente de risco não Carcinogênico
NAAQS	<i>National Ambient Air Quality Standards</i> (Padrões Nacionais de Qualidade do Ambiente e do Ar)
CNC	Comando Numérico de Computação
ATN	Atenuação na intensidade de luz
UFPR	Universidade Federal do Paraná

LISTA DE ACRÔNIMOS

IAP	Instituto Ambiental do Paraná
RAIS	<i>The Risk Assessment Information System</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cetesb	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
<i>LabAir</i>	Laboratório de Análise e Qualidade do Ar
SANEPAR	Companhia de Saneamento do Paraná

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1	MATERIAL PARTICULADO	15
3.2	FONTES	17
3.3	PARTÍCULAS CARBONÁCEAS	20
3.4	IMPACTOS AMBIENTAIS E NA SAÚDE	21
3.5	ESTUDOS REALIZADOS NO MUNDO	23
3.6	ESTUDOS SIMILARES REALIZADOS NO BRASIL	26
4	METODOLOGIA	27
4.1	LOCAL DE AMOSTRAGEM	27
4.2	AMOSTRAGEM DE MP_{2,5}	29
4.3	CONFEÇÃO DOS ANÉIS DE FIXAÇÃO	31
4.4	ANÁLISE GRAVIMÉTRICA	32
4.5	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE <i>BLACK CARBON</i> (BC)	33
4.6	DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR POR ESPECTOMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	35
4.7	DETERMINAÇÃO DE FONTES POR FATOR DE ENRIQUECIMENTO	36
4.8	AVALIAÇÃO DE RISCOS À SAÚDE	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1	CONCENTRAÇÃO DE MP_{2,5} E <i>BLACK CARBON</i>	40
5.2	CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR E FATOR DE ENRIQUECIMENTO	46
5.3	RISCO DEVIDO À CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR	48
6	CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	50
	REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

Poluente atmosférico é qualquer contaminante que altere as características da atmosfera. Dentre eles, um dos maiores contribuintes para danos ao meio ambiente e à saúde, é o material particulado (MP) (OMS, 2016). A Organização Mundial da Saúde (OMS, 2016) reportou que, globalmente, mais de 2 milhões de mortes por ano são atribuídas à poluição do ar.

A preocupação com a poluição atmosférica tem crescido nos últimos anos, e o material particulado com, no máximo 2,5 micrômetros de diâmetro aerodinâmico (MP_{2,5}), tem sido alvo de diversos estudos (HE, *et al.*, 2001; JANSSEN, *et al.*, 2013; MANTOVANI, *et al.*, 2016), sendo considerado um dos principais poluentes responsáveis por doenças respiratórias, já que pode atingir os alvéolos e dependendo de seu diâmetro aerodinâmico, pode atingir a corrente sanguínea, causar doenças cardíacas e até mesmo a morte (U.S.EPA, 2016).

Apesar dos muitos estudos desenvolvidos com foco no MP_{2,5}, como o de Querol *et al.* (2001) em Barcelona, He *et al.* (2001) em Pequim, Marcazzan *et al.* (2001) em Milão, Ye *et al.* (2003) em Shangai, Hueglin *et al.* (2005) nas áreas rurais da Suíça e Polezer (2015) em Curitiba, não existem padrões de qualidade do ar no Brasil, onde somente o estado de São Paulo possui limites para a concentração do MP_{2,5}. A amostragem e caracterização química do MP_{2,5} para a cidade de Ponta Grossa será de grande importância para que se tenha um panorama ambiental-toxicológico da poluição atmosférica na quarta cidade mais populosa do estado do Paraná, sendo o primeiro inventário de poluição atmosférica da cidade.

Segundo dados do Instituto Ambiental do Paraná (GOVERNO DO ESTADO DO PARANÁ, 2016), no final de 2016 foi implantada na cidade de Ponta Grossa, em parceria com o Instituto Lactec, uma estação de monitoramento da qualidade do ar, sendo possível assim, monitorar os níveis diários de poluentes presentes na atmosfera como ozônio (O₃); dióxido de nitrogênio (NO₂); monóxido de carbono (CO); dióxido de enxofre (SO₂), partículas totais em suspensão (PTS) e material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 10 µm (MP₁₀). Entretanto, não existem, no estado do Paraná, estações de monitoramento que amostram MP_{2,5}, sendo que este poluente é um dos grandes vilões da saúde humana, principalmente em problemas respiratórios graves.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi analisar o material particulado na fração fina ($MP_{2,5}$), emitido na região central da cidade de Ponta Grossa no período de 28/09/2016 a 07/01/2017.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral deste trabalho, foram seguidos os seguintes objetivos específicos:

- Amostrar diariamente o $MP_{2,5}$ utilizando um impactador dicotômico *Harvard* na cidade de Ponta Grossa;
- Determinar a concentração mássica diária de $MP_{2,5}$ e comparar com o padrão de qualidade do ar estabelecido pela Organização Mundial da Saúde;
- Identificar os elementos químicos presentes nas amostras de $MP_{2,5}$ pelo método de Espectrometria de Fluorescência de Raio-X;
- Quantificar a concentração e a tipologia das partículas carbonáceas nas amostras de $MP_{2,5}$.
- Identificar as principais fontes de emissão de $MP_{2,5}$ através do cálculo do Fator de Enriquecimento (FE);
- Analisar os riscos dos elementos químicos na saúde humana utilizando a ferramenta *The Risk Assessment Information System* (RAIS) desenvolvida pela Agência de Proteção Ambiental Americana (U.S.EPA, do inglês *United State Environmental Protection Agency*).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

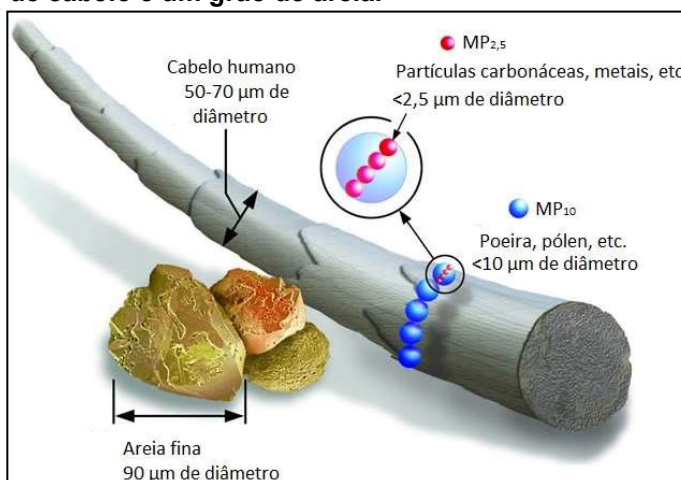
Neste capítulo serão apresentados os principais conceitos relacionados à poluição atmosférica particulada, seus impactos ao meio ambiente e à saúde, bem como alguns estudos da literatura sobre o assunto.

3.1 MATERIAL PARTICULADO

Material particulado (MP), é por definição, uma mistura de sólidos microscópicos e gotículas de líquidos suspensas no ar, podendo conter nitratos, sulfatos, metais, partículas de poeira, pólenes, entre outros (U.S.EPA, 2003). O material particulado pode ser proveniente de fontes naturais, como poeira, oceanos e vulcões, ou de fontes antropogênicas, como combustão de combustíveis fósseis e emissões industriais (SEINFELD E PANDIS, 2006).

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S.EPA, 2016), as partículas com diâmetro aerodinâmico entre $0,01\mu\text{m}$ e $100\mu\text{m}$, assim que no ar, são chamadas de material particulado e podem ser classificadas em $\text{MP}_{0,1}$ (partículas com diâmetro aerodinâmico menor que $0,1\mu\text{m}$), $\text{MP}_{2,5}$ (partículas com diâmetro aerodinâmico menor que $2,5\mu\text{m}$), e MP_{10} (partículas com diâmetro aerodinâmico menor que $10\mu\text{m}$). A Figura 1 apresenta uma comparação do tamanho das partículas ($\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10}) com um fio de cabelo e um grão de areia. O seu tamanho microscópico consiste em um dos fatores que as tornam tão prejudiciais à saúde humana, sendo capazes de penetrar no corpo humano através do sistema respiratório.

Figura 1 – Comparação do MP₁₀ e do MP_{2,5} com um fio de cabelo e um grão de areia.



Fonte: Adaptado de U.S.EPA (2016).

A Organização mundial da saúde possui orientações quanto aos limites de concentração de material particulado, sendo a média anual para o MP_{2,5} de 10µg/m³ e a média diária de 25µg/m³. Já para o MP₁₀ a média anual é de 20µg/m³ e a diária é de 50µg/m³ (OMS, 2005).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) define padrões primários de qualidade do ar, que são concentrações, que se ultrapassadas, oferecem riscos à saúde; e padrões secundários, que são concentrações de poluentes, que se mantidas abaixo desse padrão, não representam riscos para a saúde humana, fauna ou flora. A resolução N° 003/1990, é responsável pela padronização da qualidade do ar no Brasil, onde, para o MP₁₀, possui padrões primários e secundários de 50µg/m³ para a média anual, e de 150µg/m³ para a média diária. Atualmente, o CONAMA não estabelece um limite para as emissões de MP_{2,5}, porém este tópico já está sendo discutido, ainda sem previsão de aprovação (CONAMA, 2014).

Além do CONAMA, as agências ambientais estaduais podem estabelecer limites mais restritivos. Desta forma, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb), através do Decreto Estadual nº 59113/2013, estabelece limites para concentração de MP_{2,5} para o estado de São Paulo, onde a média anual e diária é de 20µg/m³ e 60µg/m³, respectivamente, e a média anual e diária para o MP₁₀ é de 40µg/m³ e 120µg/m³, respectivamente (CETESB, 2016).

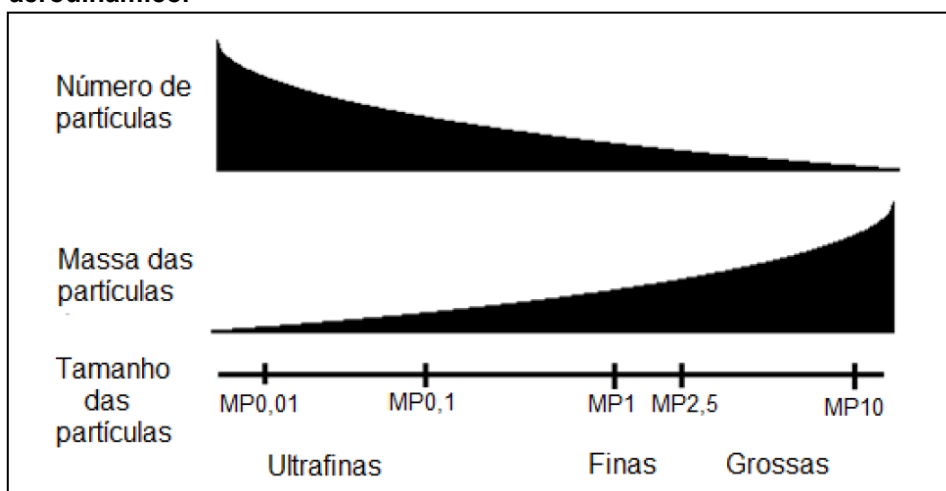
O Instituto Ambiental do Paraná (IAP), não estabelece um padrão para o MP_{2,5}. Já para o MP₁₀, os padrões são os estabelecidos pelo CONAMA (Resolução

Nº 03/1990), com média anual e diária de $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ e $150\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente, sendo que a média diária não pode ser excedida mais de uma vez por ano (IAP, 2014).

Uma vez na atmosfera, as partículas podem sofrer alterações no seu diâmetro ou na sua composição, sendo que podem ocorrer reações químicas, evaporação, condensação e aglomeração de partículas. A medida mais utilizada para representar a concentração de MP na atmosfera é em função da massa de partículas, entretanto uma nova medida vem sendo utilizada, o número de partículas (SEINFELD & PANDIS, 2006).

Na Figura 2 é apresentada a massa e o número de partículas para os diferentes tamanhos de MP. Apesar das partículas menores, também chamadas de fração ultrafina ($\text{MP}_{0,1}$) e fina ($\text{MP}_{2,5}$), apresentarem menor massa na atmosfera em comparação à fração de material particulado grosso (com o diâmetro aerodinâmico entre $2,5\mu\text{m}$ e $10\mu\text{m}$), elas estão em maior quantidade na atmosfera (ANDERSON; THUNDIYL; STOLBACH, 2012).

Figura 2 – Distribuição do número e massa de partículas por diâmetro aerodinâmico.



Fonte: Adaptado de Anderson, Thundiyl e Stolbach (2012).

3.2 FONTES

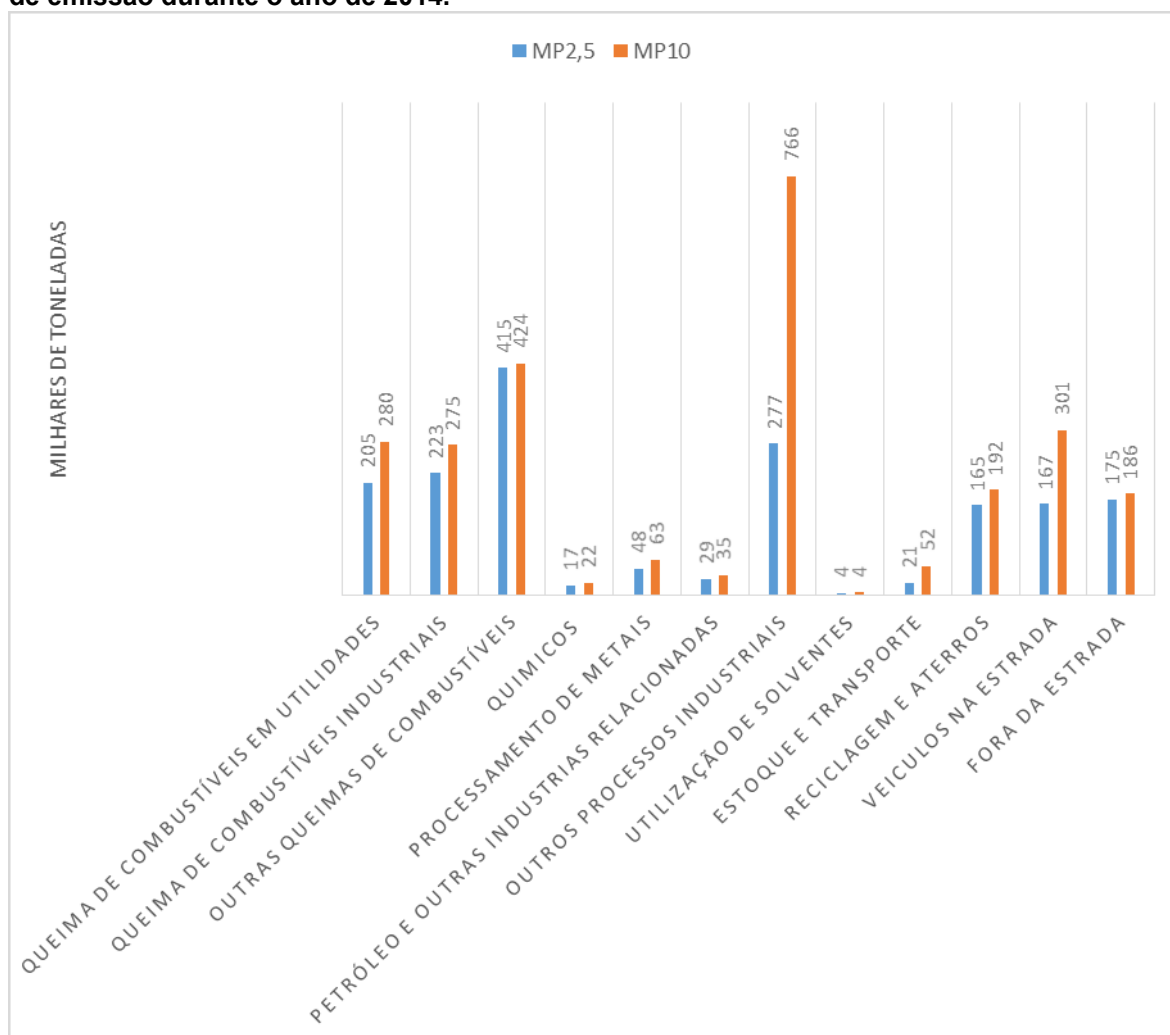
Segundo a U.S.EPA (2016), existem muitas fontes de emissão de material particulado, mas elas podem ser agrupadas principalmente em fontes estacionárias

ou móveis e fontes pontuais e/ou permanentes, sendo que as fontes estacionárias correspondem a usinas, plantas geradoras de energia, fábricas, e até fornos de restaurantes, já as fontes móveis correspondem aos automóveis. Automóveis podem ser considerados, além de uma fonte móvel, uma fonte permanente, pois mesmo que tenha uma variação com o tempo, existe uma média constante de emissão por um determinado período de tempo. Já as emissões pontuais incluem queimadas, ressuspensão de material particulado do solo, entre outros, e dependem das condições climáticas da região de emissão, como a velocidade e a direção do vento, a temperatura ambiente, a umidade relativa do ar, entre outros.

Um estudo realizado nos Estados Unidos pela U.S.EPA (2014), mostra tais emissões de $MP_{2,5}$ e MP_{10} , em milhares de toneladas, durante o ano de 2014 para estas diversas fontes, como pode ser observado no Gráfico 1.

Pode-se observar uma grande emissão de MP_{10} em processos industriais, sendo ela a maior, em volume de MP_{10} , enquanto entre as principais fontes de emissão de $MP_{2,5}$, está a queima de combustíveis. O gráfico ainda mostra que 43,7% das emissões totais, é referente a emissões de $MP_{2,5}$.

Gráfico 1 – Concentração de MP_{2,5} e MP₁₀ (em milhares de toneladas) para cada tipo de fonte de emissão durante o ano de 2014.



Fonte: Adaptado de U.S.EPA (2014).

Para identificar as possíveis fontes de geração de material particulado, utilizam-se métodos que, basicamente dependem da concentração elementar encontrada no material analisado, dentre estes métodos, existe o cálculo do fator de enriquecimento, o qual será empregado neste trabalho. Essas análises permitem encontrar as possíveis fontes de emissão, de acordo com a região de interesse analisada, sendo que o perfil econômico, social, meteorológico e físico, podem ser variáveis para a combinação de poluentes encontrados na região (POLEZER, 2015).

Estudos realizados por Andrade, Orsini e Maenhaut (1993), Andrade, Orsini e Maenhaut (1994), Castanho e Artaxo (2001), e Ccoyllo e Andrade (2002), mostram que, pode-se relacionar alguns elementos químicos a fontes específicas de emissão, como é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais elementos emitidos e suas fontes de emissão.

Fontes	Elementos	Composição do MP (%)
Mineral/ Crustal	Al, Si, K, Ca, Ti, Fe	Entre 25 e 30
Veicular	BC, NO _x , Br, Cu, Zn, Pb, Mn, S	Entre 24 e 28
Combustão de óleo	V, S, Ni,	Entre 18 e 41
Oceanos/ Sal marinho	Na, Cl, Mg, Br	Entre 11 e 14
Indústria	Zn, Pb, Mn, S	Entre 5 e 13

Fonte: Adaptado de Andrade, Orsini e Maenhaut (1993); Andrade, Orsini e Maenhaut (1994); Castanho e Artaxo (2001); Ccoyllo e Andrade (2002).

3.3 PARTÍCULAS CARBONÁCEAS

Fuligem (em inglês, *soot*), é uma substância negra ou marrom, que é também a denominação que as partículas carbonáceas recebem quando estão na atmosfera. Elas podem ser subdivididas em *Black Carbon* ou Carbono Negro (BC) e carbono orgânico, também chamado de *Brown Carbon* (BrC). O BC é proveniente principalmente das ações antropogênicas, como a queima de combustíveis fósseis.

O estudo de Dons *et al.* (2012) apontou que, os transportes veiculares são responsáveis por 21% da contaminação por BC. Já o BrC é originado da queima de materiais orgânicos, assim como da combustão incompleta de biomassa ou biocombustíveis (ANDREAE; GELENCSEÉR, 2006; BOND *et al.*, 2013).

As partículas carbonáceas em suspensão desempenham um importante papel para a manutenção do clima, visibilidade e saúde. Elas são responsáveis pela absorção da radiação solar, como a radiação ultravioleta e a temperatura na superfície da Terra, o que as liga diretamente a impactos ambientais, como o aquecimento global (BUSECK *et al.*, 2012).

Segundo Feng, Ramanathan e Kotamarthi (2013), apesar do BC ser responsável pela maior parte da absorção da radiação solar, por seu menor tamanho e maior alcance, as partículas provenientes das queimas de materiais orgânicos

podem contribuir, em média, em um aumento de 35% na absorção, em locais com grande taxa de queima de biomassa.

O que distingue o BC das outras partículas carbonáceas na atmosfera são suas características como; a forte absorção de todo espectro visível, ser refratário com uma temperatura de vaporização de 4000K, ser insolúvel em água, entre outras (BOND *et al.*, 2013).

3.4 IMPACTOS AMBIENTAIS E NA SAÚDE

Diversos estudos apontam o material particulado como um dos principais compostos causadores de doenças respiratórias, como asma, pneumonia, câncer de pulmão, derrames e doenças cardíacas (HOEK *et al.* 2002; BROOK *et al.* 2011; e MANTOVANI *et al.*, 2016). Apesar das medidas que vêm sendo tomadas para diminuir as emissões de poluentes atmosféricos, globalmente houve um aumento de 8% nas emissões, no período de 2008 a 2013 (OMS, 2014).

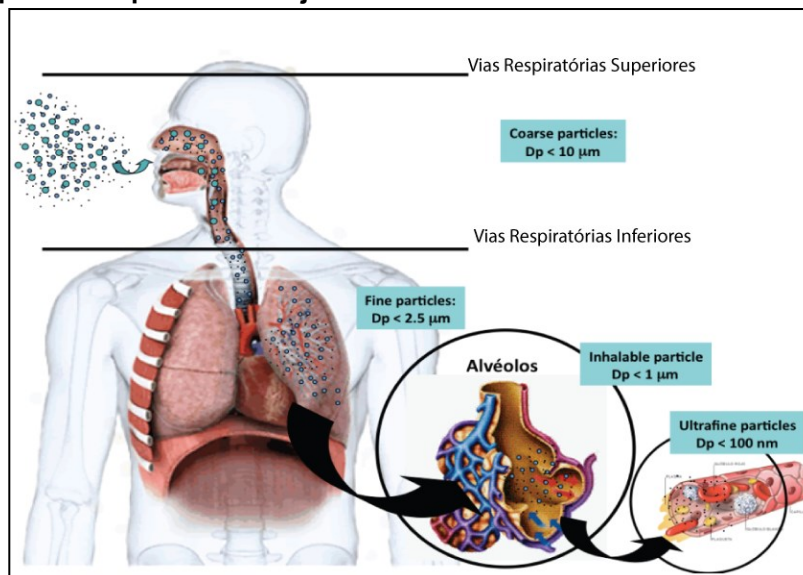
O material particulado ainda é responsável por diminuir a visibilidade em grandes cidades, com o BC agravando essa situação, além de contribuir para o aquecimento global (U.S.EPA, 2016). Bond *et al.* (2013) afirma que, as emissões crescentes de BC estão tendo efeito direto no aquecimento global, aquecendo a troposfera e induzindo respostas climáticas na forma de alterações em formação de nuvens, correntes de ar e precipitações.

O impacto do material particulado na saúde humana varia de acordo com o tamanho das partículas e sua composição, sendo que a deposição no trato respiratório de acordo com o tamanho é apresentada na Figura 3.

A fração fina ($MP_{2,5}$) pode atingir profundamente os pulmões e se alojar em tecidos, danificando-os. As partículas de $MP_{1,0}$, material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 1 micrômetro, são pequenas a ponto de penetrar através dos alvéolos e entrar na corrente sanguínea, afetando o coração, e podendo causar uma reação inflamatória (Figura 3). Uma característica do $MP_{2,5}$, que pode agravar estes impactos, se refere às grandes distâncias que estas partículas podem percorrer e seu tempo de permanência na atmosfera, podendo ficar suspensas durante dias e

até semanas. Já o MP_{10} tem impactos agudos e menos severos, como irritação na garganta, nos olhos e no nariz (Figura 3) (U.S.EPA, 2003; ACRD, 2016).

Figura 3 – Locais no sistema respiratório humano onde as partículas podem se alojar.



Fonte: Ribeiro (2016).

Um estudo realizado em São José do Rio Preto, estado de São Paulo, pôde identificar que existe uma interação entre a exposição do $MP_{2.5}$ e a hospitalização de crianças com pneumonia. Cabe salientar que as crianças são mais suscetíveis a doenças respiratórias, por seus pulmões estarem em desenvolvimento, assim como idosos que podem possuir alguma doença pulmonar ou cardíaca não diagnosticada (PATTO *et al.*, 2016).

No Quadro 1, adaptado de Polezer (2015), é apresentado um resumo de diversas pesquisas, que mostra sucintamente os avanços no assunto material particulado e impactos na saúde.

Quadro 1 – Resumo dos impactos do material particulado observados em diferentes estudos.

AUTOR	POLUENTE	EFEITO ADVERSO
KARR et al. (2007)	MP _{2,5}	Aumento de admissões hospitalares de crianças com bronquite.
OSTRO et al. (2009)	MP _{2,5}	Reportou um aumento de 4% nas admissões pediátricas por problemas respiratórios a cada 14µg/m ³ de aumento do MP _{2,5} .
BROOK et al. (2011)	MP _{2,5}	Aumento de morbidade e mortalidade tanto para exposição de curto quanto de longo prazo.
CANOVA et al. (2012)	MP ₁₀	35% de chance de internações por agravamento em pessoas asmáticas e com doenças pulmonares obstrutivas crônicas.
WU et al. (2012)	Metais no MP _{2,5}	Aumento da taxa cardíaca e taxa cardiovascular por Cd, Sr, Mn, Ni, Ca, Cr e MP fino.
LANGRISH et al. (2012)	MP _{2,5}	Redução na exposição reduz incidentes cardiovasculares em pessoas com doenças coronárias.
CAO et al. (2012)	MP _{2,5}	Associação com mortalidade cardiovascular e por problemas respiratórios.
COUTINHO et al. (2015)	MP ₁₀	Aumento nas internações por doenças cardiovasculares.
MANTOVANI et al. (2016)	MP _{2,5}	Possível aumento nos casos de trombose.

Fonte: Adaptado de Polezer (2015).

3.5 ESTUDOS REALIZADOS NO MUNDO

A preocupação com o material particulado no mundo tem crescido nos últimos anos alguns países já possuem estudos consolidados e com grande numero de dados, como uma pesquisa realizada na cidade de Nova Iorque (Estados Unidos), a partir de cinco locais de amostragem, em que quatro estavam afastados a uma distância de 50 km um do outro, enquanto o quinto local estava aproximadamente 100km de distância na direção do vento, e foi usado para avaliar o material particulado que era transportado para aquela região. Em todos os campos de amostragem foram coletados dados de concentração de MP_{2,5}, BC, BrC e elementos químicos. Sulfatos, nitratos, sal marinho e poeira foram identificados em todos os locais de amostragem,

e a média da concentração de $MP_{2,5}$, para todos os locais, foi de $13,38\mu\text{g}/\text{m}^3$. As fontes mais relevantes foram as usinas alimentadas por combustíveis fósseis e as emissões veiculares (QIN *et al.*, 2006).

Ao contrário de Nova Iorque, que possui muitos estudos focando entender as emissões e os impactos do $MP_{2,5}$, em Camarões, foi realizado o primeiro estudo visando entender as emissões de material particulado e partículas carbonáceas, que teve como alvo as cidades de Bafoussam, Bemenda e Youndé, três das maiores cidades do país. As amostragens ocorreram durante a temporada de seca, de janeiro a março de 2012 (ANTONEL; CHOWDHURY, 2014).

Antonel e Chowdhury (2014) obtiveram valores médios de $MP_{2,5}$ nas cidades de Bafoussam, Bemenda e Youndé, de 67, 132 e $49\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Através de análises de *Black Carbon* e *Brown Carbon*, puderam constatar que as maiores fontes responsáveis pelas emissões foram, preparação comercial de comidas em Bafoussam, moto-táxi em Bemenda e táxis em Youndé, além de queimadas nos arredores das cidades estudadas.

Alguns estudos procuram entender ainda, o comportamento sazonal do material particulado, como Kulshrestha *et al.* (2009), que realizaram um estudo no período entre maio de 2006 e março de 2008, em que três amostras de 24 horas foram coletadas mensalmente, na região urbana e rural de Agra, na Índia, localização do famoso Taj Mahal. Foram identificadas concentrações médias de $MP_{2,5}$ de $104,9\mu\text{g}/\text{m}^3$ na região urbana e $91,1\mu\text{g}/\text{m}^3$ na região rural, o que caracteriza um nível de emissão superior ao estabelecido pelas diretrizes da OMS.

Kulshrestha *et al.* (2009) utilizaram um impactador *Wins-Anderson* para a amostragem do $MP_{2,5}$, em que foram identificados traços de chumbo, níquel, zinco, ferro, manganês, cromo e cobre no material particulado coletado. Por fim, foi estudada a variação sazonal, sendo identificada maior concentração de $MP_{2,5}$ no inverno e menor concentração no período de monções, devido à maior precipitação. Ainda foi constatado que este material particulado tem origem principalmente das indústrias localizadas na região e de emissões veiculares.

Em Pequim, Zhao *et al.* (2009), registrou medições durante um período de três anos, de 2005 a 2007. O estudo teve como objetivo verificar as variações sazonais do $MP_{2,5}$, na região urbana e na região rural, e para isso, utilizaram duas estações de

monitoramento equipadas com medidores de material particulado TEOM® modelo 1400a.

Os resultados da pesquisa de Zhao *et al.* (2009) mostraram que, tanto a área urbana quanto a rural, excederam os limites de emissões durante os três anos. O limite adotado foi a média anual de $15\mu\text{g}/\text{m}^3$, referente aos Padrões Nacionais de Qualidade do Ambiente e do Ar (NAAQS) da U.S.EPA. Pôde-se observar que as variações sazonais urbanas mostraram diferenças em relação às rurais, em que houve um aumento do $\text{MP}_{2,5}$ no inverno para as áreas urbanas, devido ao aumento de emissões de fontes de aquecimento. Enquanto houve uma queda do $\text{MP}_{2,5}$ na área rural. A maior concentração de $\text{MP}_{2,5}$ na primavera e no verão para as áreas rurais pode ser explicada devido ao aumento da velocidade do vento, o que causa a suspensão de poeira, aumentando a concentração de $\text{MP}_{2,5}$ na atmosfera.

Janssen *et al.* (2013) realizou um estudo na Holanda, com o objetivo de investigar a relação entre a fração fina de material particulado e as taxas de mortalidade diárias. Este estudo confirmou, através de uma regressão de Poisson, que a fração fina, apesar de estar abaixo dos padrões europeus de $40\mu\text{g}/\text{m}^3$, tem uma associação estatisticamente relevante com a taxa de mortalidade diária, onde um aumento de $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ de $\text{MP}_{2,5}$ no dia anterior, foi associado com um excesso de 0,8% no risco de mortalidade.

Com o objetivo de avaliar o impacto de exposições ao MP_{10} e ao $\text{MP}_{2,5}$ na mortalidade, uma pesquisa foi conduzida por Pascal *et al.* (2014), durante o período de 2000 a 2006, em nove cidades francesas. Foi usada uma regressão de Poisson para realizar a investigação, assim como um parâmetro de $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ de aumento na concentração para avaliar a significância no aumento da taxa de mortalidade. Todas as cidades estavam equipadas com um medidor TEOM®.

Todas as cidades excederam o padrão de concentração recomendado pela OMS (não exceder $25\mu\text{g}/\text{m}^3$ em três dias do ano para o $\text{MP}_{2,5}$), e foi identificado um aumento significativo na taxa de mortalidade por mortes não acidentais, para todas as idades, em que o grupo com idades mais avançadas foi o mais afetado (PASCAL *et al.*, 2014).

3.6 ESTUDOS SIMILARES REALIZADOS NO BRASIL

Alguns países já possuem diversos estudos referentes ao $MP_{2,5}$, mas muitos estudos no Brasil ainda devem ser feitos para que se possa obter um panorama real das condições atmosféricas do País.

Belo (2011) realizou um estudo no município de Vitória no Espírito Santo, onde utilizaram um amostrador portátil para detectar $MP_{2,5}$, e concluíram que em 39 dias, 5 ultrapassaram o padrão de qualidade do ar da OMS, de $25\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Na cidade de Manaus, Barbosa (2014) realizou um estudo visando quantificar e qualificar os elementos químicos do $MP_{2,5}$ em um ambiente de floresta e na cidade, onde o estudo mostrou que, apesar da frota veicular ser pequena, as emissões de partículas carbonáceas podem ser comparadas com as da cidade do Rio de Janeiro. A justificativa para tal fato é que em Manaus existem outras fontes de emissão, como queimadas, termelétricas e incineração de resíduos, sendo que os elementos químicos com maior recorrência são, sódio, potássio e enxofre, para a estação de chuvas e; enxofre e zinco para a estação de seca.

Santos e Nogueira (2015), realizaram um estudo no Pantanal Mato-Grossense, na Baía das Pedras, tendo como objetivo analisar as propriedades dos aerossóis atmosféricos e suas fontes, por métodos de fluorescência de raios X para identificar os elementos presentes e, por refletância para quantificar o BC. O estudo pôde identificar que as emissões referentes à queima de biomassa foram as mais significativas para a fração fina de material particulado; e para a fração grossa, foi referente à ressuspensão de poeira.

Em Curitiba, Polezer (2016) estudou o impacto de $MP_{2,5}$ na saúde, seus efeitos e o custo monetário associado. A autora utilizou um impactador *Harvard* e métodos instrumentais para caracterizar e obter valores de BC e de elementos químicos presentes no $MP_{2,5}$. O estudo revelou que existe uma relação das emissões de $MP_{2,5}$ com o número de internações por doenças respiratórias em Curitiba, e identificou também, por espectrometria de fluorescência de raios X, que os elementos mais recorrentes são enxofre, potássio, silício e ferro, em que o enxofre indica emissões veiculares, e os demais são principalmente de fontes naturais, devido a grande composição de silício, potássio e ferro na crosta terrestre.

4 METODOLOGIA

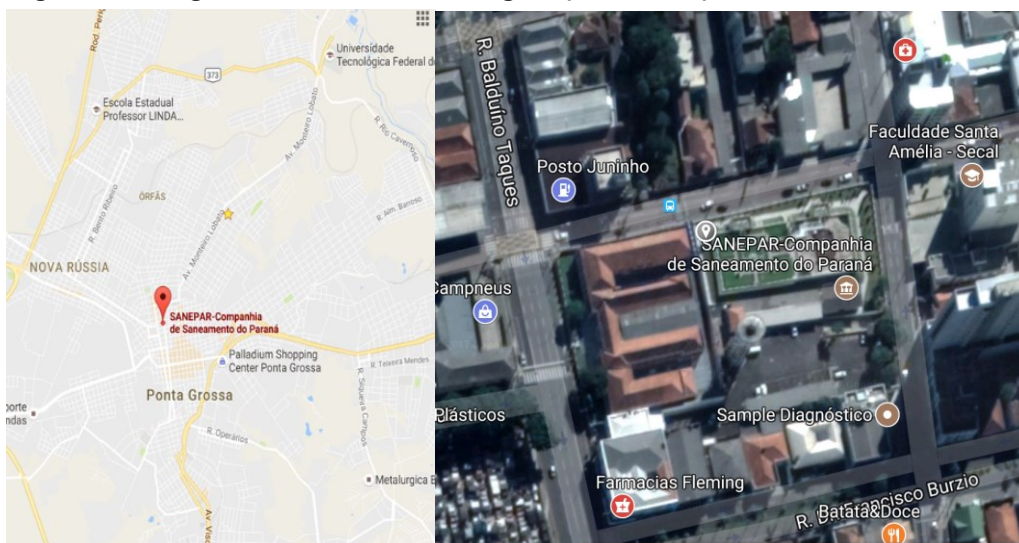
A metodologia do presente trabalho, foi dividida em subseções, apresentando o local de amostragem, o método de confecção dos anéis de fixação, a amostragem de MP_{2,5}, a análise gravimétrica de MP_{2,5}, o método de identificação e quantificação de *Black Carbon*, o método para determinar e quantificar os elementos presentes nas amostras por Espectrometria de Fluorescência de Raios X, como é calculado o fator de enriquecimento e, por fim, a análise de risco à saúde das concentrações elementares.

4.1 LOCAL DE AMOSTRAGEM

A companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), na cidade de Ponta Grossa, foi o local escolhido para as amostragens deste projeto, devido a sua localização estratégica, próxima ao centro da cidade e de uma via com grande circulação de carros e ônibus (Av. Balduino Taques), sendo representativo para a poluição urbana da cidade. A Figura 4 apresenta o mapa e uma vista de satélite da região do entorno do local de amostragem obtida no Google Maps (2016), onde o local de amostragem está identificado com o marcador vermelho.

O local foi escolhido por ser próximo ao centro da cidade e que permitia acesso diário, facilidade de instalação com disponibilidade de energia elétrica, segurança e, por ser um espaço aberto que permite que a amostragem seja representativa da concentração que atinge a população que circula na região. As coordenadas da SANEPAR são: 25° 5' 21.658" S e 50° 9' 47.728" W e altitude de 976m.

Figura 4 – Imagem do local de amostragem (SANEPAR) e seu entorno.



Fonte: Google Maps (2016).

Na Figura 5 são apresentadas imagens do local de amostragem, em que o impactador *Harvard* está protegido com uma gaiola de proteção e, a bomba à vácuo está instalada em uma caixa metálica, protegida por um cadeado e impedindo a entrada de água.

Figura 5 - Imagens do local de amostragem.



Fonte: Autoria Própria (2016).

4.2 AMOSTRAGEM DE MP_{2,5}

A amostragem foi realizada diariamente num período de 24 horas contínuas durante as datas de 28/09/2016 a 07/01/2017. O filtro utilizado para coletar o material particulado é o Nucleopore®, de policarbonato, da marca *GE Healthcare*. O filtro de policarbonato foi utilizado para amostragem por se tratar de um material inerte e por ser livre de substâncias de interesse, no caso, detectáveis pelo método de Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX).

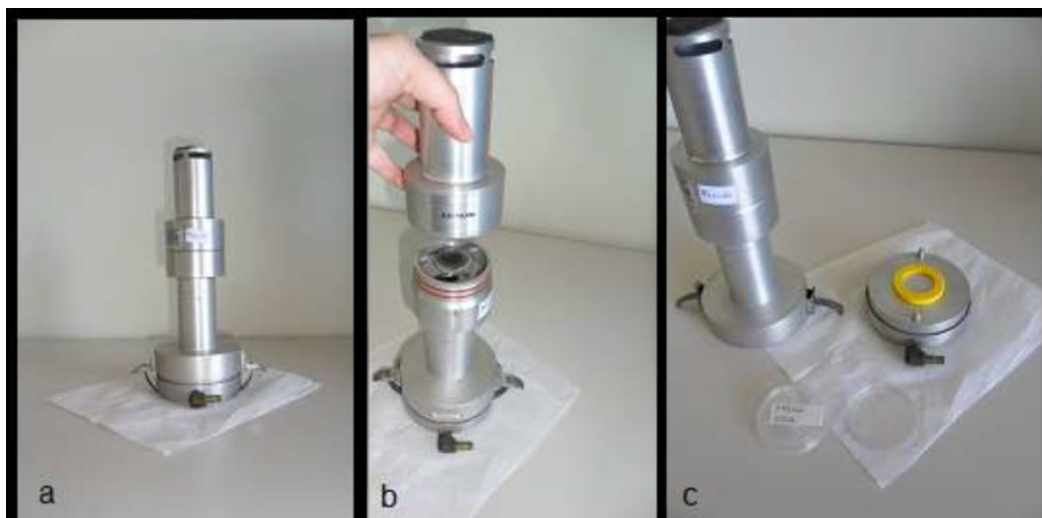
A troca diária dos filtros foi realizada, assim como o registro das informações foram feitos em uma ficha de monitoramento com as seguintes informações:

- O horário de início e término da amostragem;
- O número de horas de operação do equipamento;
- A identificação do filtro;
- O registro de inconformidades.

O armazenamento dos filtros foi realizado individualmente em placas de petri, em um invólucro com capacidade de 10 filtros, cada um, mais um filtro chamado de “branco”, filtro não amostrado que é utilizado como parâmetro de referência para os filtros amostrados (POLEZER, 2015).

O amostrador escolhido foi o impactador inercial *Harvard* que amostra as partículas de MP_{2,5} (Figura 6). O ar entra pela parte superior do equipamento (Fig. 6a) e é acelerado na direção de um disco poroso (Fig. 6b). As partículas maiores, superiores à MP_{2,5}, impactam no disco poroso e são fixadas devido a uma fina camada de óleo mineral. As partículas selecionadas são depositadas no filtro de policarbonato no fundo do impactador (Fig. 6c).

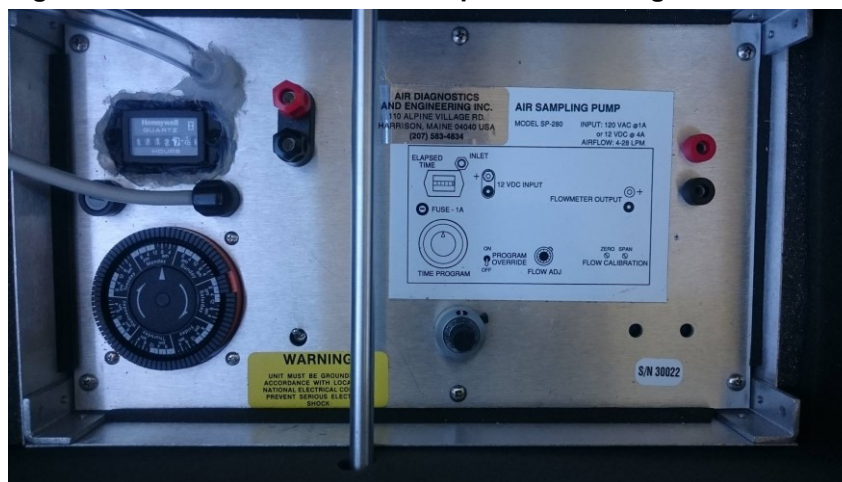
Figura 6 - Amostrador inercial *Harvard*.



Fonte: Polezer (2015).

O impactador foi desenvolvido pela Escola de Saúde Pública de *Harvard* e é conectado a uma bomba à vácuo equipado com um horímetro, um medidor de vazão e um fluxímetro (Figura 7). A bomba à vácuo foi configurada numa vazão de 10L/min, para que ocorresse a amostragem do MP_{2,5}.

Figura 7 – Bomba à vácuo utilizada para a amostragem.



Fonte: Autoria Própria (2016).

Figura 9 – Anéis de fixação sendo fabricados no centro de usinagem CNC da UTFPR- Câmpus Ponta Grossa.



Fonte: Aatoria Própria (2016).

4.4 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

O processo de análise gravimétrica de $MP_{2,5}$ consiste em realizar a pesagem dos filtros antes e após a amostragem, para se obter a concentração mássica do $MP_{2,5}$. Para isso, foi utilizada uma micro-balança analítica com precisão de $0,1 \mu g$ da marca Sartorius (Modelo: MSA2.7S-000-DF) (Figura 10), vinculada ao Laboratório de Análise e Qualidade do Ar (*LabAir*) localizado na Universidade Federal do Paraná (UFPR), em Curitiba, Paraná. É de grande importância que se remova a eletrostática dos filtros, já que este equipamento possui uma alta sensibilidade. Além disso, as pesagens devem ser realizadas em triplicada para garantir a confiabilidade dos dados.

Após a amostragem, além da massa de $MP_{2,5}$ depositada no filtro, é necessário conhecer a vazão de ar e o período de amostragem, para calcular a concentração mássica em $\mu g/m^3$.

Figura 10- Microbalança e caneta eliminadora de eletrostática.



Fonte: Polezer (2015).

Como a balança é extremamente sensível, é necessário um ambiente controlado, para a estabilização da micro-balança. A sala onde se encontra a balança é mantida, então, a 20°C, e durante a pesagem é feito o controle da umidade, em torno de 50%, por um umidificador, desumidificador e um condicionador de ar. Para atender aos critérios de pesagem e evitar qualquer contaminação, os filtros foram mantidos em um dessecador, sobre as mesmas condições da sala por um período de 24 horas antes das pesagens.

A concentração do material particulado pode, então, ser calculada pela Equação 1 (POLEZER, 2015).

$$MP_{2,5}(\mu g m^{-3}) = \frac{\text{Massa Depositada } (\mu g) \times 1000}{\text{Vazão}(10 \text{ L min}^{-1}) \times \text{Período de Coleta (min)}} \quad \text{Equação 1}$$

4.5 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE *BLACK CARBON* (BC)

O método que foi utilizado para a obtenção da concentração de BC, é baseado no princípio da transmitância, onde o equipamento usado foi o Transmissômetro Ótico

– *SootScan* (Modelo OT21 – *Magee Scientific Company*), vinculado ao *LabAir*, localizado na UFPR em Curitiba (Figura 11).

Figura 11 – Transmissômetro *SootScan* OT21.



Fonte: Polezer (2015).

Este equipamento mede a absorvância da amostra usando dois comprimentos de onda, 370nm (ultravioleta) e 880nm (infravermelho próximo). Segundo Barbosa (2014), o valor de atenuação na intensidade de luz (ATN) medido pela lâmpada com comprimento de infravermelho (880nm), permite quantificar a concentração de BC presente na amostra, dado que se conheça o sigma do policarbonato, e o volume de ar amostrado.

A Equação 2 mostra o cálculo necessário para obter a concentração de BC amostrado, sendo que o sigma para o filtro de policarbonato é 8,3, e o filtro possui 37mm de diâmetro, mas a área útil amostrada possui um diâmetro de 30mm, os quais serão utilizados para o cálculo da área (POLEZER, 2015).

$$BC_{(\mu\text{m}^{-3})} = \frac{1000 \times \text{Área útil (cm}^2) \times \text{ATN } (\mu\text{g.cm}^{-2})}{\text{Vazão (10 L min}^{-1}) \times \text{Período de Coleta (min)} \times \text{Sigma}}$$

Equação 2

4.6 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR POR ESPECTOMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A composição elementar é de grande relevância para este tipo de pesquisa, pois assim, é possível identificar quais são as fontes de emissão do MP.

Para determinar os elementos encontrados nas amostras, o método escolhido foi a técnica não destrutiva de espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF), onde o equipamento utilizado foi o espectômetro de bancada EDXRF MiniPal 4, da marca *PANalytical*, vinculada ao *LabAir* (Figura 12).

O equipamento MiniPal 4 tem como base uma fonte primária de radiação e um detector, onde os elementos presentes na amostra apresentam a sua fluorescência característica após o bombardeamento de fótons. Estas fluorescências são captadas pelo detector, convertidas para sinais eletrônicos, e em seguida, convertidas mais uma vez, pelo *software*, em concentração de elementos presentes.

Silva (2011) explica que, o equipamento possui a capacidade de detectar os elementos: sódio (Na), potássio (K), enxofre (S), cloro (Cl), magnésio (Mg), níquel (Ni), silício (Si), alumínio (Al), estanho (Sn), iodo (I), césio (Cs), mercúrio (Hg), platina (Pt), cádmio (Cd), bromo (Br), gálio (Ga), ferro (Fe), cobre (Cu), titânio (Ti), vanádio (V), cromo (Cr), fósforo (P), chumbo (Pb), bário (Ba), zinco (Zn), cobalto (Co), manganês (Mn), cálcio (Ca) e estrôncio (Sr). O autor ainda explana que é necessária uma corrente de 1mA e uma voltagem de 9kV para os elementos com massas moleculares menores, de sódio (Na) a cloro (Cl) e, uma corrente de 0,3mA, voltagem de 30kV e um filtro interno de alumínio fino, para elementos médios, a partir do potássio (K). Para ambas as condições, o tempo de análise é de 600 segundos.

Figura 12 – Espectômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de energia, MiniPal 4 (PANalytical).



Fonte: Silva (2011).

A análise foi realizada em triplicata para cada filtro, onde o tempo aproximado para cada análise foi de 60 minutos, mostrando a concentração do elemento pela área do filtro, a qual pode ser convertida em uma concentração média presente no ar, sabendo-se o volume de ar das amostragens (BARBOSA, 2014).

4.7 DETERMINAÇÃO DE FONTES POR FATOR DE ENRIQUECIMENTO

Para determinar as fontes emissoras de $MP_{2.5}$, utilizou-se o método de Fator de Enriquecimento (FE), que permite diferenciar se um elemento é originado de fontes naturais ou antropogênicas.

O FE é representado pela equação 3, em que 'Xexp' representa a concentração do elemento estudado na amostra, 'Xref.exp' é a concentração do elemento de referência encontrado na amostra, 'Xcrust' é a concentração do elemento estudado encontrado na natureza e, por fim, 'Xref.crust' é a concentração do elemento de referência encontrado na natureza (HOORNAERT *et al.*, 2004). Para valores de FE acima de 10, considera-se que o elemento é proveniente de uma fonte

antropogênica, já para valores próximos a 1 até 10, considera-se que o elemento é gerado por uma fonte natural (LIU *et al.*, 2003).

$$FE = \frac{\frac{X_{exp}}{X_{ref.exp}}}{\frac{X_{crust}}{X_{ref.crust}}}$$

Equação 3

Os valores de concentração encontrados na natureza foram determinados por Manson (1966) e Molnar *et al.* (1993), assim como a determinação do elemento de referência, onde o Silício, Alumínio e Ferro são os mais recomendados para ser um elemento de referência, pois são admitidos como elementos de fundo, porém alguns elementos com grande recorrência, como Sódio, Cálcio e Potássio, também podem ser utilizados como elementos de referência. Para os elementos de referência, o valor do FE é igual a 1 (MANSON, 1966; MOLNAR *et al.*, 1993).

Para o presente estudo, o sódio foi considerado como elemento de referência, por ser detectado nas amostras e por ser um dos elementos de maior recorrência, apesar de não ser o silício, o alumínio ou o ferro. Os valores que faltam para fazer os cálculos podem ser encontrados na Tabela 2.

Tabela 2– Valores crustais dos elementos.

Elemento	Concentração (ppm)	Elemento	Concentração (ppm)
Al	81.300	Br	2,4
Fe	50.000	Ca	36.300
Mn	950	Se	0,05
Cr	100	K	25.900
Cu	55	Mg	20.900
Ni	80	Ti	4.400
Zn	70	S	350
Pb	16	Cl	145
Si	277.200	V	120
Na	28.300	Pt	0,005

Fontes: Manson, 1966; Greenwood, 1997.

4.8 AVALIAÇÃO DE RISCOS À SAÚDE

Avaliar o risco que determinados elementos representam para a saúde é de extrema importância, quando se trata de um estudo focado na fração fina do material particulado. Para uma análise de risco à saúde, são necessários dados elementares coletados em campo e uma ferramenta que possa definir esses riscos.

A Universidade do Tennessee desenvolveu uma ferramenta que pode modelar o risco potencial à saúde que uma pessoa, exposta à poluição, pode desenvolver. Com dados de concentração elementar obtidos pelas análises de Fluorescência de Raios - X, os riscos carcinogênicos e não carcinogênicos puderam ser calculados, em que os tipos de contaminação podem ser por ingestão, inalação ou contato dérmico (RAIS, 2013).

Os riscos foram estimados através de um guia desenvolvido pela U.S.EPA (2013), que permite calcular, através das equações 4, 5 e 6, o quociente de risco não carcinogênico (HQ, do inglês *Hazard Quocient*) e a probabilidade de risco carcinogênico (CR, do inglês *Carcinogenic Risk*) referentes à inalação.

$$EC = \frac{CA \cdot ET \cdot EF \cdot ED}{LT}$$

Equação 4

$$HQ = \frac{EC}{RfCi}$$

Equação 5

$$CR = IUR \cdot EC$$

Equação 6

Onde:

EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) = concentração de exposição;

CA ($\mu\text{g}/\text{m}^3$): concentração do contaminante encontrado no ar;

ET (horas/dia): tempo de exposição;

EF (dia/ano): frequência de exposição;

ED (anos): duração da exposição;

RfCi ($\mu\text{g}/\text{m}^3$): concentração de referência de inalação;

IUR ($1/(\mu\text{g}/\text{m}^3)$): risco unitário de inalação;

LT (anos x 365 dias/ano x 24horas/dia): expectativa de vida.

Os dados inseridos foram, médias de concentrações em $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ para cada elemento (CA) durante o período de amostragem, tempo de exposição (ET) de 24 horas por dia, (EF) 350 dias por ano, (ED) durante 40 anos, e uma expectativa de vida do brasileiro (LT) de 75 anos (IBGE, 2013). Os valores escolhidos consideram uma exposição crônica, nas piores condições de exposição à poluição pela população da área urbana.

As equações de risco usam a dose de exposição (EC), que podem ser a mesma para o cálculo do CR e do HQ, e um valor de referência, que para o CR é o risco unitário de inalação, e para o HQ é a concentração de referência de inalação. Os valores para RfCi e IUR ($1\text{m}^3/\mu\text{g}$) podem ser encontrados na literatura ou nos órgãos normativos, assim como os limites para riscos carcinogênicos e não carcinogênicos (U.S.EPA, 2017). Segundo Hu *et al.* (2011), os limites de HQ podem ser considerados insignificantes quando inferiores a 1, e significantes quando acima de 1.

U.S.EPA (2001) e Hu *et al.* (2012) ainda complementam que para o CR, os limites significantes são acima de 10^{-4} , indicando que para cada 10.000 pessoas, uma desenvolve câncer devido à poluição atmosférica, enquanto valores de CR abaixo de 10^{-6} são considerados insignificantes e, valores entre 10^{-4} e 10^{-6} são considerados aceitáveis.

Assim como Polezer (2015), ao analisar os riscos carcinogênicos do crômio, que possui vários estados de oxidação, foi considerado o íon do crômio (IV), por possuir características carcinogênicas, ao contrário do crômio (III), que representa, em média, 40% do crômio total (SWIETLIK, 2011).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados foram organizados em uma sequência semelhante à metodologia, sendo dividido em concentração de $MP_{2,5}$ e *Black Carbon*; concentração elementar e fator de enriquecimento; riscos à saúde devido à concentração elementar.

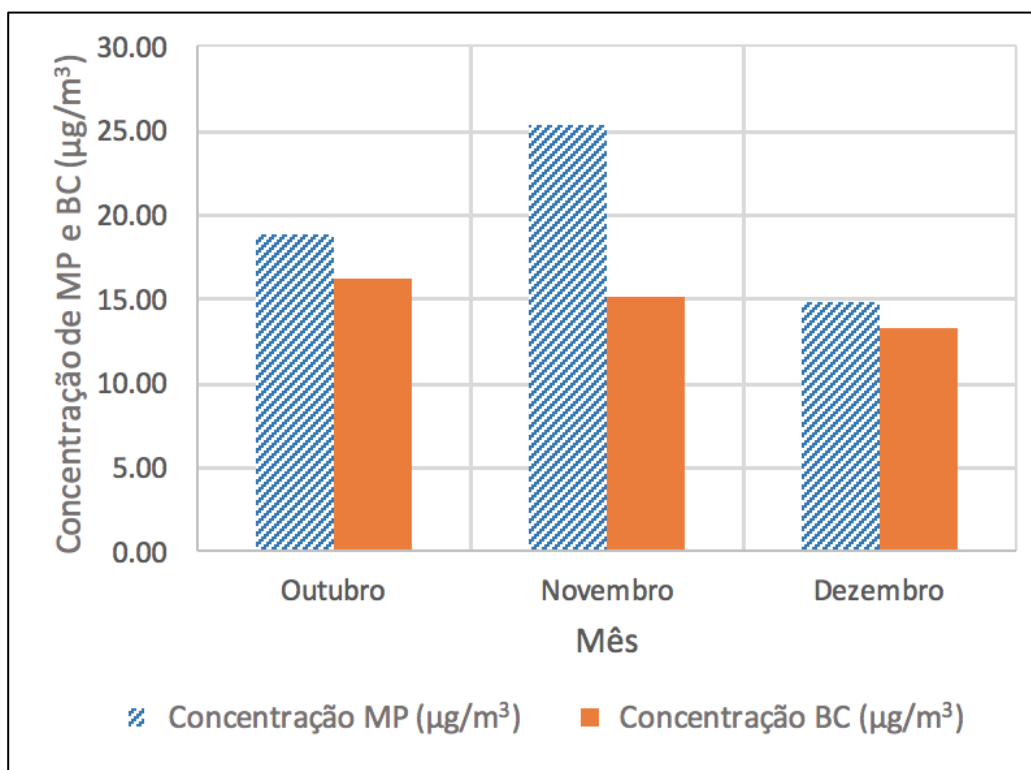
5.1 CONCENTRAÇÃO DE $MP_{2,5}$ E *BLACK CARBON*

As amostragens diárias de $MP_{2,5}$ de 27 de setembro de 2016 a 7 de janeiro de 2017 foram realizadas com um impactador *Harvard*. Conforme apresentado na metodologia, através da massa de $MP_{2,5}$ dos filtros antes e após a amostragem, a vazão de ar e o período de amostragem, é possível encontrar a concentração diária de $MP_{2,5}$, assim como a concentração diária de BC encontrada nas amostras, através do uso do transmissômetro Ótico *Sootscan*.

O número de amostras válidas foi de 99 filtros, que foram compilados em médias mensais, como apresentado na Tabela 3, onde “dp” representa o desvio padrão e “N” o número de amostras referentes a cada mês. Para um melhor entendimento comparativo, foi gerado o Gráfico 2, que mostra a concentração de $MP_{2,5}$ ao lado da concentração de BC.

Os meses de setembro de 2016 e janeiro de 2017 tiveram poucos filtros amostrados (três e seis, respectivamente), e por esse motivo não representam o panorama real de um mês completo, portanto serão desconsiderados como resultados confiáveis.

Gráfico 2 – Concentração média de MP_{2,5} e BC (µg/m³) para os meses de outubro de 2016 a dezembro de 2016.



Fonte: Autoria Própria (2017).

Tabela 3 – Média mensal das concentrações de MP_{2,5} (µg/m³) e BC (µg/m³) de outubro (2016) a dezembro (2016).

Mês	N	MP _{2,5} (µg/m ³)	dp	BC (µg/m ³)	dp
Outubro	31	18,86	12,52	16,26	4,75
Novembro	29	25,28	19,58	15,18	5,49
Dezembro	30	14,77	5,38	13,29	6,46

dp – Desvio Padrão ; N – Número de amostras

Fonte: Autoria Própria (2017).

A concentração de BC não acompanha a concentração de MP_{2,5}, isto pode representar uma constante emissão de fontes antropogênicas veiculares, visto que o BC é principalmente proveniente de queimas de combustíveis fósseis (HERICH, H; HUEGLIN; BUCHMANN, 2011). As diferenças entre as concentrações de MP_{2,5} podem estar relacionadas com variações climáticas.

A média encontrada para a concentração de MP_{2,5}, durante todo o período de amostragem na cidade de Ponta Grossa, foi de 24,3 µg/m³, o que está no limite do

aceitável, segundo as diretrizes da OMS para a qualidade do ar, que dita um valor máximo de 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de emissões diárias de $\text{MP}_{2,5}$.

Num contexto mundial, apesar de Ponta Grossa apresentar concentrações próximas ao limite aceitável, ela ainda está abaixo dos valores encontrados em muitos estudos ao redor do mundo. Qin *et al.* (2006) encontraram, na cidade de Nova Iorque, uma concentração de 49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, onde a amostragem ocorreu de fevereiro de 2000 a dezembro de 2003; Kulshrestha *et al.* (2009), identificaram concentrações médias de $\text{MP}_{2,5}$ de 104,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ na região urbana e 91,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ na região rural da Índia, num período de maio de 2006 a março de 2008; Zhao *et al.* (2009), registraram medições, no período de 2005 a 2007, de 81 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ na área urbana e 75,33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ na área rural da China; Antonel e Chowdhury (2014), coletaram 34 amostras, entre Janeiro a Fevereiro de 2012, em três cidades e encontraram concentrações que variaram de 67 a 132 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em Camarões.

Porém, se comparado com alguns estudos realizados no Brasil, a cidade de Ponta Grossa, possui uma concentração de $\text{MP}_{2,5}$ elevada. Entretanto, deve-se destacar a diferença entre os locais de amostragem. Polezer (2016), em Curitiba, encontrou uma concentração média de 9,48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o período entre 2008 e 2015, em um total de 829 amostras. As amostragens foram realizadas na Universidade Federal do Paraná, que se localiza a uma distância de cerca de 150 metros de movimentadas rodovias de Curitiba; Barbosa (2014) em seu estudo em Manaus encontrou concentrações médias de 8,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ na estação chuvosa e 11,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ na estação seca para o período entre março de 2012 e outubro de 2013, em um total de 453 amostras, onde o local de amostragem era cercado de vias de alto tráfego, em uma área relativamente centralizada; Belo (2011) encontrou uma concentração de 13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em Vitória no Espírito Santo, a amostragem ocorreu durante os meses de abril a junho de 2011, próximo de uma via de grande fluxo.

A Tabela 4 mostra os dias em que as concentrações diárias de $\text{MP}_{2,5}$, em Ponta Grossa, estavam acima do limite de qualidade estabelecido pela OMS (25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Uma possível causa para estas elevadas concentrações, pode ser a localização do amostrador, já que em Ponta Grossa, o local de amostragem está posicionado a poucos metros do fluxo de automóveis.

Tabela 4 – Relação dos dias que excederam o limite de qualidade do ar diário de $MP_{2,5}$ estabelecido pela OMS em Ponta Grossa.

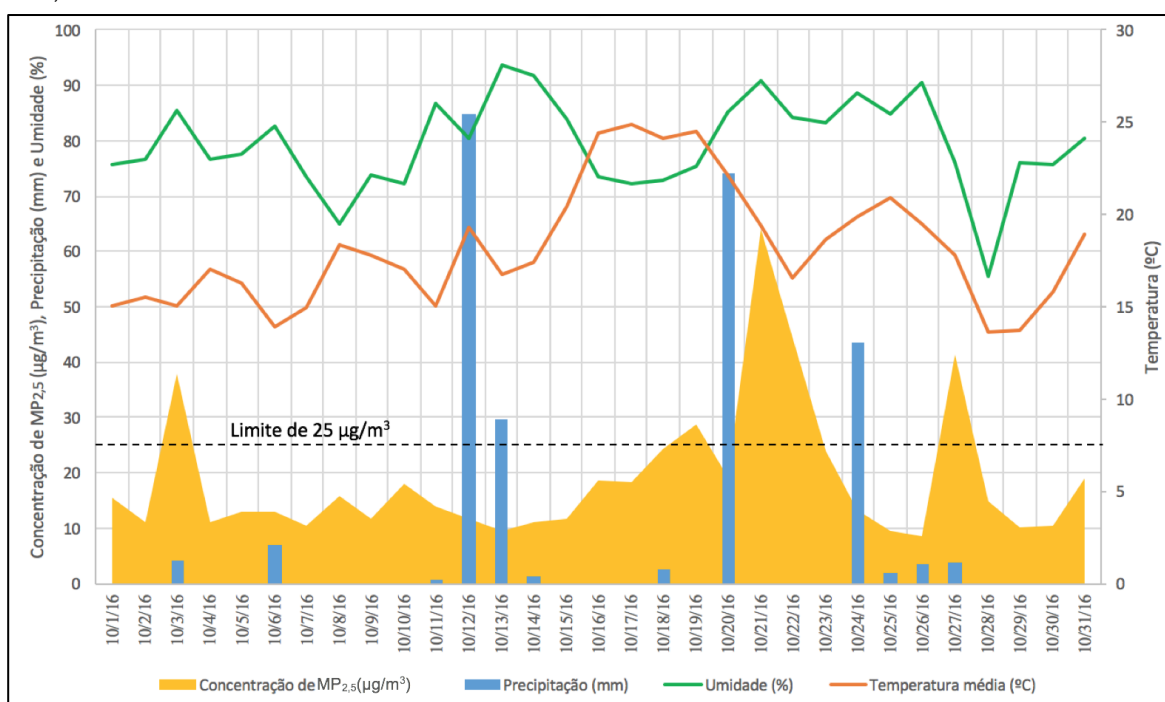
Mês	Dias que excederam o limite de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Outubro	3, 19, 21, 22 e 27
Novembro	1, 2, 3, 5, 6, 7, 9, 21 e 30
Dezembro	nenhum dia

Fonte: Autoria Própria (2017).

Pode-se observar que, em 14 dias, as concentrações de $MP_{2,5}$ estiveram acima da diretriz de qualidade do ar estabelecida pela OMS. Geralmente, o aumento da concentração da fração fina do material particulado está associado a baixa umidade e a baixas temperaturas, em que o MP consegue se manter mais tempo em suspensão.

Para os meses de outubro, novembro e dezembro de 2016, foram plotados os gráficos 3, 4 e 5, que apresentam as condições climáticas de Ponta Grossa nos determinados meses, assim como a concentração de $MP_{2,5}$ encontrada nas análises, para melhor entender os efeitos do clima no material particulado.

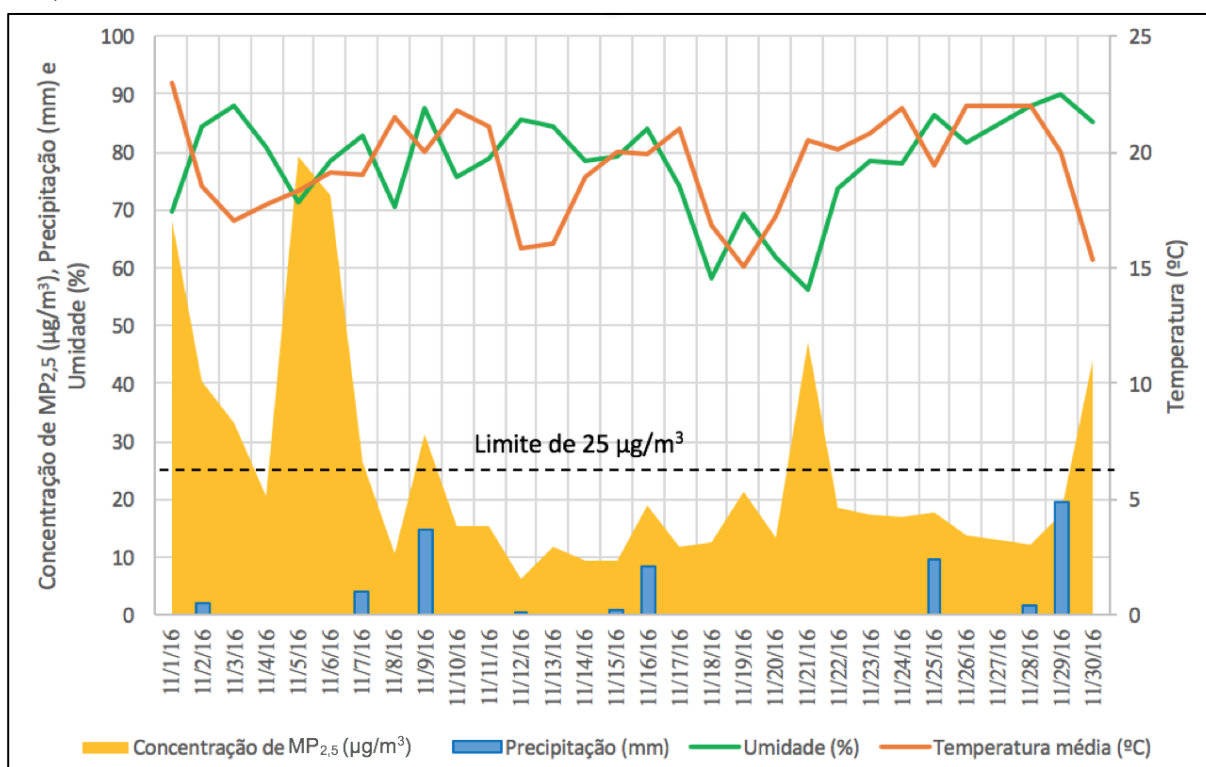
Gráfico 3 – Dados de pluviosidade, temperatura média, umidade relativa e concentração de $MP_{2,5}$ da cidade de Ponta Grossa no mês de Outubro.



Fonte: Autoria Própria (2017).

O mês com maior precipitação total foi outubro de 2016, com 257 mm de pluviosidade, porém teve um número razoável de dias com concentração de $MP_{2,5}$ acima do limite de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$. É possível compreender este comportamento ao analisar a precipitação diária apresentada no Gráfico 4. Apesar da alta precipitação média, houveram somente 12 dias de chuva em outubro. Em alguns dias após precipitação (dias 13, 21, 22, 26, 27 e 28) a temperatura caiu em média 3 graus, alcançando mínimas de $13,7^\circ\text{C}$, o que pode ter propiciado uma maior suspensão de material particulado, em outros (dias 19 e 27), a queda na umidade pode ter sido a causa do aumento da concentração de material particulado.

Gráfico 4 – Dados de pluviosidade, temperatura média, umidade relativa e concentração de $MP_{2,5}$ da cidade de Ponta Grossa no mês de Novembro.

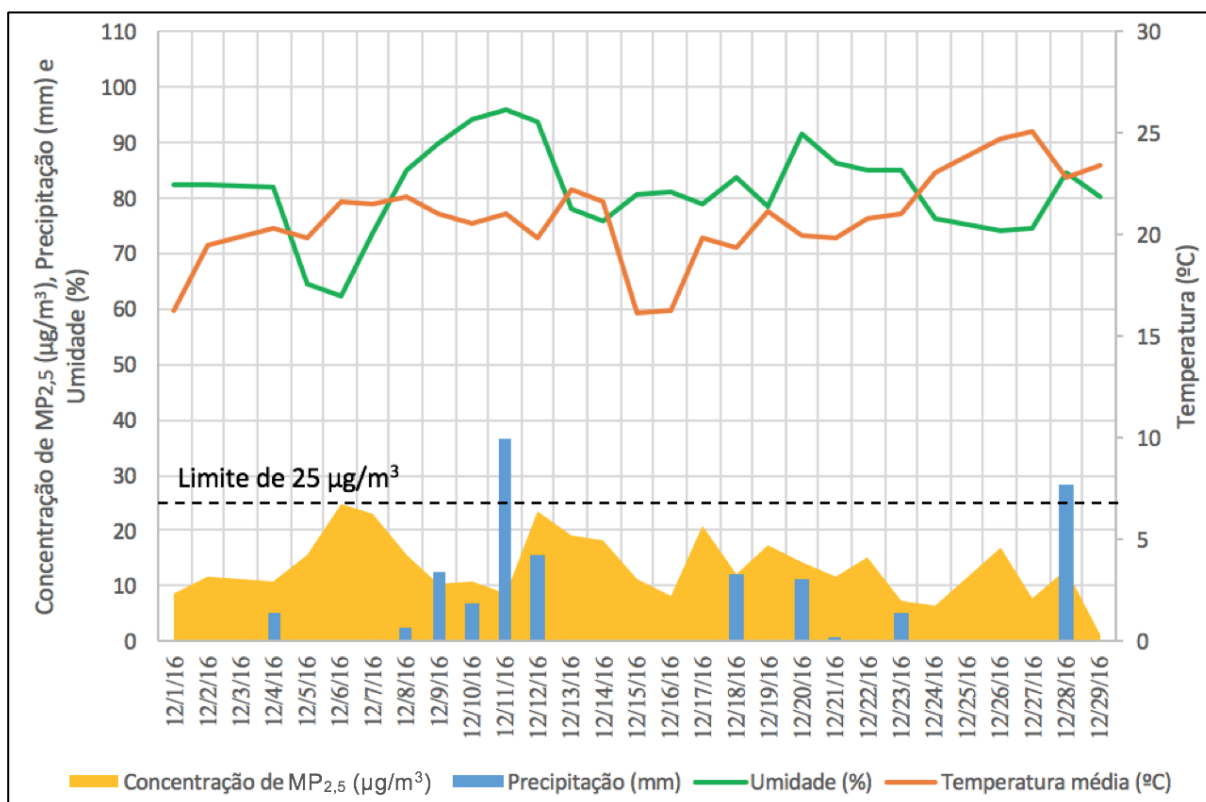


Fonte: Autoria Própria (2017).

O mês de novembro apresentou o maior número de dias em que a concentração de $MP_{2,5}$ ultrapassou $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Tabela 4). Isto pode ser justificado pela baixa precipitação total, de 73,6 mm, sendo o segundo mês com menor precipitação para o período de amostragem. Pode-se notar no Gráfico 5 que, além da menor

precipitação, o mês de novembro apresentou a menor quantidade de dias com chuva, nove dias, além de baixas temperaturas, máxima de 23°C e mínima de 15°C, contribuindo para a maior emissão de MP_{2,5}.

Gráfico 5 – Dados de pluviosidade, temperatura média, umidade relativa e concentração de MP_{2,5} da cidade de Ponta Grossa no mês de Dezembro.



Fonte: Autoria Própria (2017).

Dezembro apresentou menor concentração de material particulado que outubro, com nenhum dia acima do limite de 25 µg/m³, apesar de apresentar uma precipitação total menor (171,6 mm). Entretanto, ao analisar as variáveis dia a dia, observou-se que dezembro teve mais dias com precipitação (20 dias), explicando o comportamento do MP_{2,5} (Gráfico 5).

Estes resultados evidenciam que a precipitação, a umidade relativa do ar e a temperatura ambiente têm influência na concentração de MP_{2,5} presente no ar.

5.2 CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR E FATOR DE ENRIQUECIMENTO

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos pelas análises de FRX, em que foram calculadas as concentrações médias mensais, em ng/m³, e os desvios-padrão (dp) para cada elemento químico. Dos elementos analisados, o cloro (Cl), o bromo (Br) e o enxofre (S) estão entre os mais frequentes, enquanto o silício (Si), o ferro (Fe) e o manganês (Mn), estão entre os menos frequentes.

Cl > Br > S > Mg > Na > Ca > K > Zn > Pb > Ti > Cu > Cr > Al > Si > Fe > Mn

Tabela 5 – Médias e desvio padrão das concentrações elementares (ng/m³) obtidos nos meses de outubro de 2016 a dezembro de 2016 (continua).

Elemento	outubro		novembro		dezembro		Total	
	Média	dp	Média	dp	Média	dp	Média	dp
Cl	9467	3,4	9471	4,0	9494	3,2	9488	51,0
Br	1259	8,6	1257	7,9	1259	10,5	1259	10,2
S	824	4,7	834	4,7	657	3,4	616	556,0
Mg	607	18,1	626	16,2	612	13,0	556	156,0
Na	618	65,1	697	70,6	594	64,2	513	611,0
Ca	227	3,4	169	2,8	234	2,7	180	168,0
K	167	8,8	142	9,4	225	6,3	118	358,0
Zn	13	1,3	6,2	1,4	30	0,9	5	40
Pb	15	7,9	0,8	7,3	16	6,9	0	0
Ti	5	1,3	0	0	8,6	1,6	0	0
Cu	1,2	2,0	3,5	2	2,3	2,0	0	0
Cr	0,8	0,9	0,5	2	0,9	1,2	0	0
Al	0	0	0	0	0	0	0	0
Si	0	0	0	0	0	0	0	0

Fonte: Autoria Própria (2017).

Tabela 5 – Médias e desvio padrão das concentrações elementares (ng/m³) obtidos nos meses de outubro de 2016 a dezembro de 2016 (continuação).

Fe	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	0	0	0	0	1	1,2	0	0

Fonte: Aatoria Própria (2017).

Como a quantidade de cada elemento na crosta terrestre é diferente, é necessário encontrar o fator de enriquecimento de cada elemento, que leva em conta a concentração encontrada e a fração do elemento presente na natureza. Somente com essa análise, é possível afirmar se os elementos são originados de fontes humanas ou naturais.

A Tabela 6 mostra o resultado do fator de enriquecimento para cada elemento analisado, onde valores acima de 10, indicam que o elemento não foi originado de maneira natural. O Cl, o Br, o S, o zinco (Zn) e o chumbo (Pb), estão claramente enriquecidos, enquanto o restante dos elementos listados provém de fontes naturais.

Dos elementos enriquecidos, pode-se observar que os elementos com maior fator de enriquecimento são Br, seguido de Cl, S, Zn e Pb. O Br, S, Zn e Pb estão relacionados principalmente com emissões veiculares e industriais, enquanto o Cl está associado a fontes oceânicas (ANDRADE, 1994).

Como o local de amostragem é próximo a uma via com grande fluxo de automóveis e está localizado no centro da cidade, pode-se validar os valores encontrados, sendo que a maior parte diz respeito a emissões veiculares.

Sabe-se que muitas das estações de tratamento de água utilizam cloro gasoso como desinfetante, inclusive a SANEPAR, o que pode ter acarretado em um fator de enriquecimento tão alto para o cloro. Outro motivo pode ser a limpeza periódica do chão próximo ao amostrador, já que um dos produtos utilizados é a água sanitária (PIANOWSKI; JANISSEK, 2003). Levando estas informações em consideração, os altos níveis de Cl encontrados podem ser tomados como um caso pontual, devido à localização do amostrador.

Tabela 6 – Média mensal do fator de enriquecimento nos meses amostrados.

Elemento	Outubro	Novembro	Dezembro	Total
Cl	13998	14004	14037	14029
Br	112433	112323	112503	112467
S	505	511	402	377
Mg	6	6	6	6
Na	5	5	5	4
Ca	1	1	1	1
K	1	1	2	1
Zn	41	19	92	15
Pb	196	10	213	0
Ti	0	0	0	0
Cu	4	13	9	0
Cr	2	1	2	0
Al	0	0	0	0
Si	0	0	0	0
Fe	0	0	0	0
Mn	0	0	0	0

Fontes: Autoria Própria (2017).

5.3 RISCO DEVIDO À CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR

Para o cálculo dos riscos, deve-se utilizar as concentrações elementares (Tabela 5), e as equações 2, 3 e 4. Os resultados obtidos da avaliação de riscos à saúde, realizada com o RAIS, dos elementos presentes no MP_{2,5} analisado estão na Tabela 7, para riscos não carcinogênicos e, na Tabela 8, para riscos carcinogênicos, onde somente os elementos que apresentaram valores de risco estão presentes.

Tabela 7 – Riscos não carcinogênicos obtidos para cada mês amostrado.

Elemento	Outubro	Novembro	Dezembro
Al	-	-	-
Cl	1,57	1,57	1,57
Cr (IV)	0,00102	0,000639	0,00115
Mn	-	-	0,0192
Si	-	-	-
Risco Total	1,57	1,57	1,59

Fontes: Autoria Própria (2017).

Conforme resultados da Tabela 7, apenas os elementos Cl, Crômio (Cr), Alumínio (Al), Si e Mn possuem quociente de risco não carcinogênico (HQ) que puderam ser identificados. Entretanto, somente o valor para Cl pode ser considerado significativo, já que está acima de 1 para todos os meses. Apesar disso, a sua alta concentração pode ser explicada pelo uso de produtos de limpeza, fazendo do Cl um caso pontual, como já foi citado anteriormente. Desta forma, não se pode afirmar que há risco não carcinogênico para a cidade de Ponta Grossa.

Valores de probabilidade de risco carcinogênico (CR) aceitáveis foram encontrados para o Cr e para o Pb, já que eles estão entre 10^{-4} e 10^{-6} , enquanto que para os outros elementos, os riscos foram insignificantes, conforme Tabela 8.

Os valores encontrados para os riscos carcinogênicos e não carcinogênicos, estão abaixo dos valores encontrados por Hu *et al.* (2012) em Nanjing na China, e por Polezer (2015) em Curitiba. Desta forma, pode-se afirmar que, levando em conta a concentração elementar, não existem riscos carcinogênicos ou efeitos adversos à saúde, devido à poluição por material particulado em Ponta Grossa.

Tabela 8 – Riscos carcinogênicos obtidos para cada mês amostrado.

Elemento	Outubro	Novembro	Dezembro
Cr (IV)	0,0000247	0,0000155	0,0000278
Pb e Compostos	9,21E-08	4,91E-09	9,82E-08
Risco Total	0,0000248	0,0000155	0,0000279

Fontes: Autoria Própria (2017).

6 CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho mostrou que a concentração média diária de $MP_{2,5}$, para 99 amostras, na cidade de Ponta Grossa, foi de $24,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, acima dos valores encontrados em estudos realizados em Curitiba, Vitória e Manaus. Provavelmente, esta diferença ocorreu pelos diferentes locais de amostragem, sendo que na cidade de Ponta Grossa, o ponto de amostragem está a poucos metros de uma via movimentada.

As análises realizadas com as concentrações de BC, permitiram constatar uma grande possibilidade de que tais emissões tenham origem veicular, devido a sua constante concentração durante todo o período de amostragem, apesar da variação da concentração do material particulado. Além disso, os valores obtidos por FRX e pelo FE comprovaram que as fontes de emissão foram principalmente veiculares e industriais.

Comparando as concentrações de $MP_{2,5}$ com as variáveis meteorológicas, observou-se que existe uma influência da precipitação, sendo que os meses com maior número de dias com precipitação apresentaram menos dias com concentração diária de $MP_{2,5}$ acima do limite da OMS.

O único elemento químico que apresentou riscos à saúde foi o cloro (riscos não carcinogênicos). Entretanto, este resultado deve ser considerado com cautela, já que os elevados níveis de cloro encontrados, provavelmente se devem à utilização de cloro gasoso pela estação de tratamento de água, ou à limpeza do chão realizada nos arredores do amostrador, com o uso de água sanitária.

Cabe salientar que este é um estudo preliminar das emissões de $MP_{2,5}$ na cidade de Ponta Grossa. As amostragens de $MP_{2,5}$ ainda estão em andamento, e futuramente, um banco de dados maior estará disponível, possibilitando entender melhor o comportamento do material particulado em relação às condições climáticas e melhorar os cálculos de risco à saúde pela concentração elementar. Além disso, será possível avaliar o impacto do $MP_{2,5}$ nas hospitalizações por doenças respiratórias ou cardiovasculares com o uso de métodos estatísticos ou redes neurais artificiais.

REFERÊNCIAS

ACRD. **What Are Fine Particulates?** Disponível em:

<<http://www.acrd.bc.ca/particulate-matter> >. Acesso em: 10 set. 2016.

ANDERSON, J. O.; THUNDIYIL, J. G.; STOLBACH, A. **Clearing the air: a review of the effects of particulate matter air pollution on human health.** Journal of Medical Toxicology, v. 8, n. 2, p. 166-175, 2012.

ANDREAE, M. O.; GELENCSEÉR, A. **Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols.** Atmospheric Chemistry and Physics, v. 6, n. 10, p. 3131-3148, 2006.

ANDRADE, M. F.; ORSINI, C.; MAENHAUT, W. **Receptor Modeling for Inhalable atmospheric particles in São Paulo, Brazil.** Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section B. Beam Interactions with Materials and Atoms, Holanda., v. B75, p. 308-311, 1993.

ANDRADE, F.; ORSINI, C.; MAENHAUT, W. **Relation Between Aerosol Sources And Meteorological Parameters For Inhalable Atmospheric Particles In Sao-Paulo City, Brazil.** Atmospheric Environment, v. 28, n. 14, p. 2307-2315, Aug 1994. ISSN 1352-2310.

ANTONEL, J.; CHOWDHURY, Z. Measuring ambient particulate matter in three cities in Cameroon, Africa. **Atmospheric Environment**, v. 95, p. 344-354, 2014.

BARBOSA, Cybelli Gonçalves Gregório. **Monitoramento de material particulado fino na cidade de Manaus para avaliação de potenciais riscos à saúde da população e caracterização de material particulado em ambiente de florestas**

(Atto-Amazonian tall tower observatory)-Amazonas, Brasil. 2014. 105 f.

Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

BELO, Pedro Ivo Diógenes. **Quantificação Dos Níveis De Partículas Finas (MP_{2,5}) No Município De Vitória.** 2011. 73 f. TCC (Graduação) – Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.

BOND, T. C.; et al. **Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment.** Journal of Geophysical Research: Atmospheres, v. 118, n. 11, p. 5380-5552, 2013.

BRASIL. Lei N° 6.938, de 31 de agosto de 1981. **Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências.** Diário Oficial da União, Brasília, DF, 02 de setembro de 1981.

BROOK, R. D. et al. **Particulate matter air pollution and cardiovascular disease.** *Circulation*, v. 121, n. 21, p. 2331-2378, 2010.

BUSECK, P. R.; et al. **Are black carbon and soot the same?.** Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, v. 12, n. 9, p. 24821-24846, 2012.

CAO, J. J. et al. **Fine Particulate Matter Constituents and Cardiopulmonary Mortality in a Heavily Polluted Chinese City.** *Environmental Health Perspectives*, v. 120, n. 3, p. 373-378, Mar 2012. ISSN 0091-6765.

CANOVA, C. et al. **PM₁₀-induced Hospital Admissions for Asthma and Chronic Obstructive Pulmonary Disease The Modifying Effect of Individual Characteristics.** *Epidemiology*, v. 23, n. 4, p. 607-615, Jul 2012. ISSN 1044-3983.

CASTANHO, A. D. A.; ARTAXO, P. **São Paulo Aerosol Source Apportionment for Wintertime and Summertime. Atmospheric Environment Part a-General Topics**, v. 35, p. 4889-4902, 2001.

CCOYLLO, O. R. S.; ANDRADE, M. F. **The influence of meteorological conditions on the behavior of pollution concentration in São Paulo, Brazil. Environmental Pollution (Barking)**, Inglaterra,, v. 116, p. 257-263, 2002.

CETESB. **Padrões de Qualidade do Ar**. 2016. Disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/padroes-de-qualidade-do-ar/>>. Acesso em: 5 dez. 2016.

CONAMA. **GT Qualidade do Ar - Proposta de Revisão da Resolução CONAMA03/1990**. AMBIENTE, M. D. M. 2014.

COUTINHO, K. M. V.; et al. **Modelo fuzzy estimando tempo de internação por doenças cardiovasculares. Ciência & Saúde Coletiva**, [s.l.], v. 20, n. 8, p.2585-2590, ago. 2015. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1413-81232015208.19472014>.

DONS, E.; et al. **Personal exposure to black carbon in transport microenvironments. Atmospheric Environment**, v. 55, p. 392-398, 2012.

FENG, Y.; RAMANATHAN, V.; KOTAMARTHI, V. R. **Brown carbon: a significant atmospheric absorber of solar radiation?. Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, n. 17, p. 8607-8621, 2013.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements 2nd Edition**. Butterworth-Heinemann, 1997.

GOVERNO DO ESTADO DO PARANÁ, **Paraná recebe mais uma estação móvel de monitoramento da qualidade do ar**. 2016. Disponível em: <<http://www.aen.pr.gov.br/modules/noticias/article.php?storyid=88181&tit=EstacaomoveldemonitoramentodaqualidadedoarchegaoParana>>. Acesso em: 5 dez. 2016.

HE, K.; et al. **The characteristics of PM 2.5 in Beijing, China**. *Atmospheric Environment*, v. 35, n. 29, p. 4959-4970, 2001.

HERICH, H.; HUEGLIN, C.; BUCHMANN, B. **A 2.5 year's source apportionment study of black carbon from wood burning and fossil fuel combustion at urban and rural sites in Switzerland**. *Atmospheric Measurement Techniques*, v. 4, n. 7, p. 1409-1420, 2011.

HOORNAERT, S.; GODOI, R. H. M.; VAN GRIEKEN, R. **Elemental and single particle aerosol characterisation at a background station in Kazakhstan**. *Journal of Atmospheric Chemistry*, v. 48, n. 3, p. 301-315, Jul 2004. ISSN 0167-7764.

HOEK, G. et al. **Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: a cohort study**. *The Lancet*, v. 360, n. 9341, p. 1203-1209, 2002.

HOPKE, P. K.; et al. **Characterization of the Gent stacked filter unit PM10 sampler**. *Aerosol Science and Technology*, v. 27, n. 6, p. 726-735, 1997.

HU, X. et al. **Bioaccessibility and health risk of arsenic, mercury and other metals in urban street dusts from a mega-city, Nanjing, China**. *Environmental Pollution*, v. 159, n. 5, p. 1215-1221, May 2011. ISSN 0269-7491.

HU, X. et al. **Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM_{2.5} in Nanjing, China.** Atmospheric Environment, v. 57, p. 146-152, Sep 2012. ISSN 1352-2310.

HUEGLIN, C. et al. **Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland.** Atmospheric Environment, v. 39, n. 4, p. 637-651, 2005.

IAP – Instituto Ambiental do Paraná. **RESOLUÇÃO N° 016/2014:** Qualidade do ar. 2014. 104 p.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **IBGE, Projeção da População do Brasil - 2013.** Disponível em:
<<http://brasilemsintese.ibge.gov.br/populacao/esperancas-de-vida-ao-nascer.html>>. Acesso em: 30 mai. 2017.

JANSSEN, N. A. H. et al. **Short-term effects of PM_{2.5}, PM₁₀ and PM_{2.5-10} on daily mortality in the Netherlands.** Science of the Total Environment, v. 463, p. 20-26, 2013.

KARR, C. et al. **Effects of subchronic and chronic exposure to ambient air pollutants on infant bronchiolitis.** American Journal of Epidemiology, v. 165, n. 5, p. 553-560, Mar 2007. ISSN 0002-9262.

KULSHRESTHA, A. et al. **Metal concentration of PM_{2.5} and PM₁₀ particles and seasonal variations in urban and rural environment of Agra, India.** Science of the Total Environment, v. 407, n. 24, p. 6196-6204, 2009.

LANGRISH, J. P. et al. **Reducing Personal Exposure to Particulate Air Pollution Improves Cardiovascular Health in Patients with Coronary Heart Disease.**

Environmental Health Perspectives, v. 120, n. 3, p. 367-372, Mar 2012. ISSN 0091-6765.

LIU, Q. T. et al. **Accumulation of metals, trace elements and semi-volatile organic compounds on exterior window surfaces in Baltimore**. *Environmental Pollution*, v. 122, n. 1, p. 51-61, 2003. ISSN 0269-7491.

MANTOVANI, K. C. C.; et al. **Poluentes do ar e interações devido a doenças cardiovasculares em São José do Rio Preto, Brasil**. *Ciência & Saúde Coletiva*, [s.l.], v. 21, n. 2, p.509-516, fev. 2016.

MARCAZZAN, G. M.; et al. **Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy)**. *Atmospheric Environment*, v. 35, n. 27, p. 4639-4650, 2001.

MANSON, B. **Principles of geochemistry**. 3. ed. Nova York: Wiley, 1966. 329 p.

MOLNAR, A. et al. **ELEMENTAL COMPOSITION OF ATMOSPHERIC AEROSOLPARTICLES UNDER DIFFERENT CONDITIONS IN HUNGARY**. *Atmospheric Environment Part a-General Topics*, v. 27, n. 15, p. 2457-2461, Oct 1993. ISSN 0004- 6981.

OSTRO, B. et al. **The Effects of Fine Particle Components on Respiratory Hospital Admissions in Children**. *Environmental Health Perspectives*, v. 117, n. 3, p. 475-480, Mar 2009. ISSN 0091-6765.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Air Quality Guidelines, Global Update 2005. Alemanha**, cap.10- 217, p. 305, 2006.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Air pollution**. 12 mai. 2016. Disponível em: <http://www.who.int/topics/air_pollution/en/>. Acesso em: 10 set. 2016.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Air pollution levels rising in many of the world's poorest cities**. 12 mai. 2016. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2016/air-pollution-rising/en/>>. Acesso em: 10 set. 2016.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Ambient (outdoor) air quality and health**. mar. 2014. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/>>. Acesso em: 10 set. 2016.

PASCAL, M. et al. **Short-term impacts of particulate matter (PM 10, PM 10–2.5, PM 2.5) on mortality in nine French cities**. Atmospheric Environment, v. 95, p. 175-184, 2014.

PATTO, N. V.; et al. **Exposure to fine particulate matter and hospital admissions due to pneumonia: Effects on the number of hospital admissions and its costs**. Revista da Associação Médica Brasileira, v. 62, n. 4, p. 342-346, 2016.

PIANOWSKI, E. H.; JANISSEK, P. R. **Desinfecção de efluentes sanitários com uso de cloro: avaliação da formação de trihalometanos**. SANARE-Revista Técnica da Sanepar, p. 06-17, 2003.

POLEZER, Gabriela. **Materiais antropogênicos suspensos na atmosfera de Curitiba**. 2015. 146 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

QIN, Y.; KIM, E.; HOPKE, P. K. **The concentrations and sources of PM 2.5 in metropolitan New York City**. Atmospheric Environment, v. 40, p. 312-332, 2006.

QUEROL, X. et al. **PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain**. *Atmospheric Environment*, v. 35, n. 36, p. 6407-6419, 2001.

RAIS. **The Risk Assessment Information System**. 2013. Disponível em: <<http://rais.ornl.gov/>>. Acesso em: 25 mai. 2017.

RIBEIRO, J. **Efeitos da Poluição do Ar Sobre a Saúde**. 2016. Disponível em: <<http://reabilitacaocardiaca.wixsite.com/drjoaquimribeiro/single-post/2016/05/13/Efeitos-da-poluição-do-ar-sobre-a-saúde>>. Acesso em: 4 dez. 2016.

SANTOS, A. C. A.; NOGUEIRA, J. S. **Analysis Of Particulate Matter At Pantanal Mato-Grossense**. *Revista Brasileira de Meteorologia*, v. 30, n. 3, p. 254-264, 2015.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics**, A Wiley-Inter Science Publication. 2006.

SILVA T. O. B. **Calibração E Desempenho De Um Aetalômetro E Espectômetro De Fluorescência De Raios X Para Elaboração De Um Inventrio De Emissões De Material Particulado Proveniente De Diesel E Biodiesel**. TCC, UFPR, Curitiba, 2011.

SWIETLIK, R. et al. **Chromium (III/VI) speciation in urban aerosol**. *Atmospheric Environment*, v. 45, n. 6, p. 1364-1368, Feb 2011. ISSN 1352-2310.

U.S.EPA. **Air Pollution Emissions Overview**. Disponível em: <<https://www3.epa.gov/airquality/emissns.html>>. Acesso em: 10 set. 2016.

U.S.EPA. **Air Pollutant Emissions Trends Data**. 2014 Disponível em: <<https://www.epa.gov/air-emissions-inventories/air-pollutant-emissions-trends-data>>. Acesso em: 10 set. 2016.

U.S.EPA. **Basic Information about the Integrated Risk Information System**. 2017. Disponível em: <<https://www.epa.gov/iris/basic-information-about-integrated-risk-information-system>>. Acesso em: 25 mai. 2017.

U.S.EPA. **Particle. Your Health, US Environmental Protection Agency, Sept 2003**. Disponível em: <<https://www3.epa.gov/airnow/particle/pm-color.pdf>>. Acesso em: 12 set. 2016.

U.S.EPA. **Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS), Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part F, Supplemental Guidance for Inhalation Risk Assessment)** 2013.

U.S.EPA, **Risk assessment guidance for superfund: volume3—process for conducting probabilistic risk assessment chapter I, part A**. Washington, IX, 2001.

U.S.EPA. **What is PM, and how does it get into the air?** disponível em: <<https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#pm>>. acesso em: 10 set. 2016.

WU, C. F. et al. **Investigating the association of cardiovascular effects with personal exposure to particle components and sources**. *Science of the Total Environment*, v 431, p. 176-182, Aug 2012. ISSN 0048-9697.

YE, B. et al. **Concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Shanghai for a 1-year period**. *Atmospheric Environment*, v. 37, n. 4, p. 499-510, 2003.

ZHAO, X. et al. **Seasonal and diurnal variations of ambient PM 2.5 concentration in urban and rural environments in Beijing**. *Atmospheric Environment*, v. 43, n. 18, p. 2893-2900, 2009.