

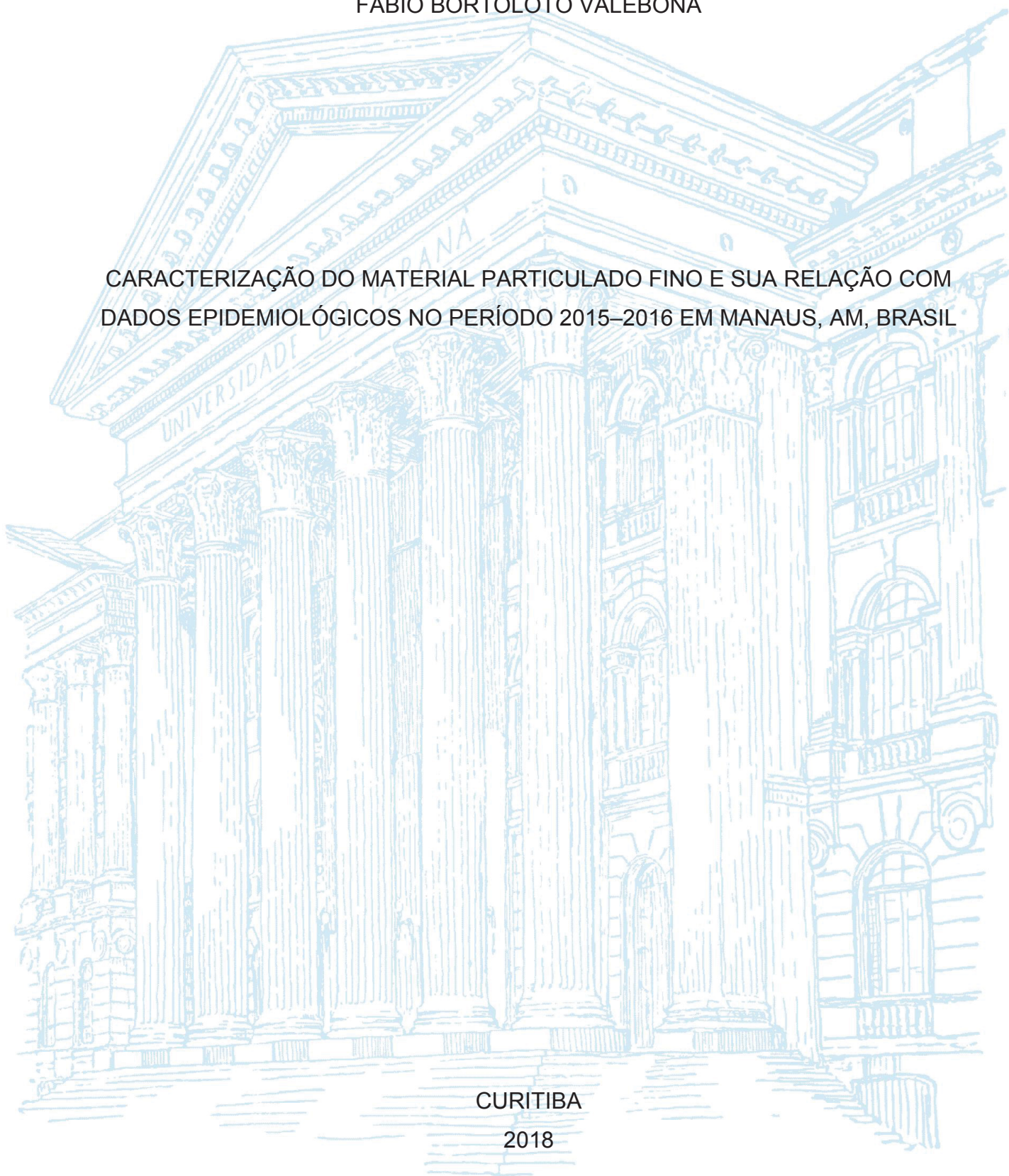
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FÁBIO BORTOLOTO VALEBONA

CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO FINO E SUA RELAÇÃO COM
DADOS EPIDEMIOLÓGICOS NO PERÍODO 2015–2016 EM MANAUS, AM, BRASIL

CURITIBA

2018



FÁBIO BORTOLOTO VALEBONA

CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO FINO E SUA RELAÇÃO COM
DADOS EPIDEMIOLÓGICOS NO PERÍODO 2015–2016 EM MANAUS, AM, BRASIL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Flavia L. Godoi

CURITIBA

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

V149c Valebona, Fábio Bortoloto
Caracterização do material particulado fino e sua relação com dados epidemiológicos no período 2015–2016 em Manaus, AM, Brasil / Fábio Bortoloto Valebona. – Curitiba, 2018.
87 p. : il. color.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, 2018.

Orientadora: Ana Flavia L. Godoi.

1. Qualidade do ar. 2. Epidemiologia. 3. Redes neurais artificiais. 4. Fluxos biogeoquímicos.
I. Universidade Federal do Paraná. II. Godoi, Ana Flavia L. III. Título.

CDD: 577.276

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA
AMBIENTAL

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **FABIO BORTOLOTO VALEBONA** intitulada: **CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO FINO E SUA RELAÇÃO COM DADOS EPIDEMIOLÓGICOS NO PERÍODO 2015-2016 EM MANAUS, AM, BRASIL**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 28 de Março de 2018.

ANA FLÁVIA LOCATELI GODOI

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

SANDRO JOSÉ FROEHNER

Avaliador Interno (UFPR)

RÓDRIGO ARANTES REIS

Avaliador Externo (UFPR)

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Ana Flavia L. Godoi e ao Prof. Dr. Ricardo H. M. Godoi pela orientação e confiança.

À Prof^a. Dr^a. Yara Tadano e ao Prof. Dr. Hugo V. Siqueira pelo suporte na realização e discussão dos resultados dos modelos de Redes Neurais Artificiais.

Aos colegas Ariadna, Yuri e Fernanda por trabalharem comigo na coleta de dados e análises químicas.

Ao Guilherme, Cybelli e Gabriela pelas opiniões valiosas e ajuda em diversas etapas do trabalho.

À minha família e amigos pelo suporte e compreensão.

Ao coordenador Michael e secretário Leonildo pelo apoio e atenção sempre que necessário.

Ao CNPq pelo fomento do projeto.

RESUMO

Existem evidências dos efeitos adversos de eventos de poluição atmosférica sobre a saúde da população em centros urbanos. Por isso, o monitoramento dos poluentes atmosféricos é importante em áreas sob influência de fontes poluidoras. A cidade de Manaus está inserida em um ambiente de floresta amazônica sendo sazonalmente atingida por plumas atmosféricas emitidas pela queima de biomassa causada pelas mudanças no uso do solo no seu entorno. No entanto, não existe um monitoramento contínuo da qualidade do ar na cidade. O presente trabalho teve o objetivo de monitorar as concentrações de material particulado com diâmetro aerodinâmico menor de 2,5 μm (MP_{2,5}) diariamente em um ponto amostral inserido no perímetro urbano de Manaus durante o período de 2015–2016, no qual um fenômeno El Niño extremo causou aumento dos focos de queimadas. O MP_{2,5} ainda foi caracterizado pela quantificação de *black carbon* (BC), concentrações elementares e íons solúveis. A caracterização do MP_{2,5} permitiu investigar a interação da atmosfera da cidade com a da floresta amazônica. Os resultados mostram que houve um aumento da concentração de MP_{2,5} durante períodos com grande número de focos de queimadas enquanto que as concentrações de BC permanecem homogêneas durante o período de amostragem. As especiações químicas confirmam que o íon sulfato e o elemento potássio, quando associados ao MP_{2,5}, podem ser considerados traçadores de plumas de queima de biomassa. Concentrações mais elevadas de elementos crustais durante a estação chuvosa indicam o transporte de poeira do continente africano para bacia amazônica, como já observado em outros estudos. Altas concentrações de fósforo associado ao MP_{2,5} podem sugerir que Manaus é uma fonte deste nutriente limitante para a floresta. Além disso, foi investigada a correlação entre os dados de concentração de MP_{2,5} e números de internações hospitalares cardiovasculares e respiratórias por meio de estruturas de Redes Neurais Artificiais (RNAs). Uma análise de correlação de Pearson entre variáveis atmosféricas e números de desfechos mórbidos sugere que os números de internação podem ser, principalmente, influenciados por condições meteorológicas. Dentre as estruturas de RNAs testadas, as não recorrentes (máquinas de aprendizado extremo – ELM e *perceptron* de múltiplas camadas – MLP) obtiveram bom desempenho. Os resultados indicam que a exposição às condições atmosféricas resulta em internações hospitalares com quatro dias de atraso para doenças cardiovasculares e seis dias de atraso para doenças respiratórias. O uso da ELM pode ser promissor na previsão de desfechos mórbidos devido a variáveis atmosféricas em Manaus por ser uma estrutura que exige baixo esforço computacional quando comparada com a tradicional MLP.

Palavras-chave: Qualidade do ar. Material Particulado. Epidemiologia. Redes Neurais Artificiais. Fluxos Biogeoquímicos.

ABSTRACT

There is scientific evidence of the adverse health effects caused by air pollution over urban population. Therefore, air pollutants monitoring is relevant in areas affected by pollution sources. The Manaus city is located in an Amazon forest environment and is seasonally impacted by biomass burning plumes due to land use change in its surroundings. However, there is no continuous air quality monitoring in the city. This work aims to monitor particulate matter with an aerodynamic diameter smaller than 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$) on a daily basis over a single site inside Manaus during the period of 2015–2016, in which a strong El Niño event increased biomass burning. $\text{PM}_{2,5}$ samples were investigated for elemental and soluble ions composition, as well as, Black Carbon (BC) content. $\text{PM}_{2,5}$ chemical composition allowed exploration of urban and forest atmospheres interactions. Results indicated that $\text{PM}_{2,5}$ concentrations increased in biomass burning periods while BC concentrations were constant over the year. Analyses confirmed that sulfate ion and potassium element, when associated to $\text{PM}_{2,5}$ may be considered as biomass burning indicators. Higher concentrations of crustal elements during wet season indicate dust transport from Africa as reported by previous studies. High concentrations of phosphorous associated to $\text{PM}_{2,5}$ may suggest that Manaus is a source of this limiting nutrient to the forest. Furthermore, the correlation between $\text{PM}_{2,5}$ concentration and hospital admission numbers due to respiratory or cardiovascular diseases was investigated by means of Artificial Neural Networks (ANNs) architectures. A Pearson correlation analysis between atmospheric variables and morbid outcomes suggests that hospital admission numbers might be mainly influenced by meteorological conditions. Among tested ANNs architectures, the feedforward ones (extreme learning machines – ELM and multilayer perceptron – MLP) performed well. Results point out that exposure to atmospheric conditions results in hospital admissions with four lag days for cardiovascular diseases and with six lag days for respiratory diseases. The use of ELM may be promising for the prediction of morbid outcomes due to atmospheric variables in Manaus because it is an architecture that requires low computational cost when compared to the traditional MLP.

Key-words: Air quality. Particulate Matter. Epidemiology. Artificial Neural Networks. Biogeochemical Fluxes.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – PRECIPITAÇÃO ACUMULADA E CONCENTRAÇÃO DE MP _{2,5} MENSASIS	40
FIGURA 2 – FOCOS DE QUEMADAS NA REGIÃO DE AMOSTRAGEM NO PERÍODO DE 14/09/2015 A 16/10/2015 (ESQUERDA) E NO PERÍODO DE 01/03/16 A 02/04/16 (DIREITA).	42
FIGURA 3 – DENSIDADE DO NÚMERO DE FOCOS DE QUEIMADAS REGISTRADOS PARA CADA MÊS DE ESTAÇÃO SECA DURANTE O PERÍODO DE AMOSTRAGEM.....	43
FIGURA 4– ROSA DE DISTRIBUIÇÃO DOS VENTOS PARA O PERÍODO DE AMOSTRAGEM DURANTE A ESTAÇÃO SECA.....	44
FIGURA 5 – ROSA DE DISTRIBUIÇÃO DOS VENTOS PARA O PERÍODO DE AMOSTRAGEM DURANTE A ESTAÇÃO CHUVOSA.....	45
FIGURA 6 – ROSA DE DISTRIBUIÇÃO DOS VENTOS PARA O PERÍODO DE AMOSTRAGEM DURANTE O PEÍODO DE QUEIMADAS FREQUENTES.....	46
FIGURA 7 – DITRIBUIÇÃO DE FRQUÊNCIA DAS TRAJETÓRIAS DE MASSAS DE AR REVERSAS DE QUATRO DIAS ATÉ O PONTO DE AMOSTRAGEM CALCULADAS COM O MODELO HYSPLIT PARA O MÊS DE QUEIMADAS INETENSAS	47
FIGURA 8 – SÉRIE TEMPORAL DAS CONCENTRAÇÕES DIÁRIAS DE MP _{2,5} NA ATMOSFERA	48
FIGURA 9 – SÉRIE TEMPORAL DAS CONCENTRAÇÕES DIÁRIAS DE CARBONO NEGRO (ASSOCIADO AO MP _{2,5}) NA ATMOSFERA.....	48
FIGURA 10 – SÉRIE TEMPORAL DA FRAÇÃO DE <i>BLACK CARBON</i> NO MP _{2,5} AMOSTRADO	50
FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO BOXPLOT DA CONCENTRAÇÃO EM ng m ⁻³ DOS ELEMENTOS ASSOCIADOS AO MP _{2,5} (CONCLUSÃO)	55
FIGURA 12 – TRAJETÓRIAS REVERSAS DE 13 DIAS CALCULADAS ATRAVÉS DO MODELO HYSPLIT SENDO O PONTO FINAL O LOCAL DE AMOSTRAGENS EM MANAUS NO DIA 15/02/2016.....	58
FIGURA 13 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS FATORES DE ENRIQUECIMENTO DOS ELEMENTOS ASSOCIADOS AO MP _{2,5}	59

FIGURA 14 – REPRESENTAÇÃO <i>BOXPLOT</i> DOS CÁTIOS SOLÚVEIS EM $\mu\text{g m}^{-3}$ ASSOCIADOS AO $\text{MP}_{2,5}$	62
FIGURA 15 – REPRESENTAÇÃO <i>BOXPLOT</i> DOS ÂNIONS SOLÚVEIS EM $\mu\text{g m}^{-3}$ ASSOCIADOS AO $\text{MP}_{2,5}$	63
FIGURA 16 – <i>BOXPLOTS</i> DOS ERROS CORRESPONDENTES A 30 SIMULAÇÕES DA PREVISÃO DE INTERNAÇÕES POR DOENÇAS CARDIOVASCULARES PARA CADA ESTRUTURA DE RNA NA FASE DE TESTES CONSIDERANDO QUATRO DIAS DE ATRASO.....	71
FIGURA 17 – <i>BOXPLOTS</i> DOS ERROS CORRESPONDENTES A 30 SIMULAÇÕES DA PREVISÃO DE INTERNAÇÕES POR DOENÇAS RESPIRATÓRIAS PARA CADA ESTRUTURA DE RNA NA FASE DE TESTES CONSIDERANDO SEIS DIAS DE ATRASO.....	71

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CONCENTRAÇÕES EM ng m^{-3} DOS ÍONS SOLÚVEIS ENCONTRADOS EM ESTUDOS RELEVANTES PARA DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DO PRESENTE TRABALHO.....	22
TABELA 2– CONCENTRAÇÕES ELEMENTARES EM ng m^{-3} ENCONTRADAS EM ESTUDOS RELEVANTES PARA DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DO PRESENTE TRABALHO	23
TABELA 3 – CONCENTRAÇÕES EM $\mu\text{g m}^{-3}$ DO $\text{MP}_{2,5}$ E BC ENCONTRADOS EM ESTUDOS RELEVANTES PARA DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DO PRESENTE TRABALHO	26
TABELA 4 – NÚMERO DE FOCOS DE QUEIMADAS MENSIS NO ESTADO DO AMAZONAS.....	41
TABELA 5– MÉDIAS E DESVIOS PADRÕES DAS CONCENTRAÇÕES EM $\mu\text{g m}^{-3}$ DE $\text{MP}_{2,5}$ e BC ASSOCIADO PARA INTERVALOS DE INTERESSE DO PERÍODO ESTUDADO	48
TABELA 6 – MÉDIAS E DESVIOS PADRÕES DAS CONCENTRAÇÕES EM ng m^{-3} DE ELEMENTOS ASSOCIADOS AO $\text{MP}_{2,5}$ PARA INTERVALOS DE INTERESSE DO PERÍODO ESTUDADO	51
TABELA 7 – MÉDIAS E DESVIOS PADRÕES DAS CONCENTRAÇÕES EM ng m^{-3} DE CÁTIOS E ÂNIOS ASSOCIADOS AO $\text{MP}_{2,5}$ PARA INTERVALOS DE INTERESSE DO PERÍODO ESTUDADO	61
TABELA 8 – DADOS DESCRITIVOS DAS VARIÁVEIS PARA INTERVALOS DE INTERESSE DO PERÍODO ESTUDADO	67
TABELA 9 – CORRELAÇÃO DE PEARSON ENTRE INTERNAÇÕES HOSPITALARES DIÁRIAS AS PRINCIPAIS VARIÁVEIS	67
TABELA 10 – DESEMPENHO DAS REDES NEURASIS EM PREVER INTERNAÇÕES HOSPITALARES POR DOENÇAS CARDIOVASCULARES	68
TABELA 11– DESEMPENHO DAS REDES NEURASIS EM PREVER INTERNAÇÕES HOSPITALARES POR DOENÇAS RESPIRATÓRIAS	69

LISTA DE SIGLAS

BC – *Black Carbon* ou carbono negro
BrC – *Brown Carbon* ou carbono marrom
CID – Classificação Internacional de Doenças
COV – Compostos Orgânicos Voláteis
DMS – Dimetilsulfeto
EDXRF – Espectrometria de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva
ELM – Máquinas de Aprendizado Extremo
ESN – Redes Neurais de Estado de Eco
FE – Fator de Enriquecimento
HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HYSPLIT – *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory model*
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IC – Cromatografia Iônica
INCT – Instituto Nacional Ciência e Tecnologia
INMET – Instituto Nacional de Meteorologia
INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia
INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
MAG – Modelo Aditivo Generalizado
MAS – Ácido Metanosulfônico
MLG – Modelo Linear Generalizado
MLP – *Perceptron* de Múltiplas Camadas
MP – Material Particulado
MP_{2,5} – Material Particulado com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 µm
NIOSH – *National Institute for Occupational Safety and Health* (EUA)
NOAA - *National Oceanic and Atmospheric Administration* (EUA)
RNA – Rede Neural Artificial
R_{Pearson} – Coeficiente de correlação de Pearson
SEP – Secretaria de Portos
SUFRAMA - Superintendência da Zona Franca de Manaus
WHO – Organização Mundial da Saúde
ZCIT – Zona de Convergência Intertropical

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVO GERAL.....	14
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO	16
2.1.2	Material particulado na Amazônia e centros urbanos.....	18
2.1.3	Estudos de séries temporais para investigação epidemiológica da qualidade do ar	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1	REGIÃO DE ESTUDO.....	32
3.2	AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO	32
3.2.1	Técnicas Analíticas.....	33
3.2.1.1	Gravimetria.....	33
3.2.1.2	Transmitância	34
3.2.1.3	Fluorescência de raios-X.....	34
3.2.1.4	Cromatografia de Íons	36
3.3	AVALIAÇÃO EPIDEMIOLÓGICA.....	37
3.3.1	Análise exploratória	37
3.3.2	Aplicação das Redes Neurais Artificiais.....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	DEFINIÇÃO DAS ESTAÇÕES SECA E CHUVOSA.....	40
4.2	ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DE FOCOS DE QUEIMADA E TRANSPORTE DAS PLUMAS	41
4.3	CONCENTRAÇÃO MÁSSICA E DE CARBONO NEGRO.....	47
4.4	CONCENTRAÇÕES ELEMENTARES.....	51
4.4.1	Fator de enriquecimento	58
4.5	ÍONS SOLÚVEIS.....	60
4.6	AVALIAÇÃO EPIDEMIOLÓGICA.....	65
5	CONCLUSÃO	72
	REFERÊNCIAS	74

ANEXO 1 – Limites de quantificação dos analitos da EDXRF em $\mu\text{g cm}^{-2}$	
.....	83
ANEXO 2 – Concentrações elementares medias da crosta terrestre global	
.....	84
ANEXO 3 – Limites de quantificação dos analitos da cromatografia de íons	
.....	85
ANEXO 4 – Análise de correlação de Pearson para concentrações elementares associadas ao $\text{MP}_{2,5}$	
.....	86
ANEXO 5 – Análise de correlação de Pearson para concentrações de íons solúveis associados ao $\text{MP}_{2,5}$	
.....	87

1 INTRODUÇÃO

Variações na composição da atmosfera de centros urbanos, onde se concentra a maior parte da população mundial, são influenciadas por diferentes fontes de poluentes como veículos automotores e atividades industriais, aliadas a condições meteorológicas, que podem dificultar a dispersão dos poluentes ou transportar substâncias de fontes externas. No entanto, existe um consenso científico sobre a relação entre a qualidade do ar e efeitos adversos na saúde da população (SALDIVA et al., 1994; BRUNEKREEF e HOLGATE, 2002; WHO, 2006). Portanto, o monitoramento do material particulado (MP) e de poluentes gasosos na atmosfera é de extrema importância em regiões sob influência de fontes poluidoras.

Na cidade de Manaus, localizada no bioma da Amazônia, existem diversas fontes de poluentes atmosféricos tais como veículos automotores, usinas termoelétricas, o Polo Industrial de Manaus e queimadas florestais ocasionadas pela mudança no uso do solo no entorno da cidade (ARTAXO et al., 2013; MEDEIROS et al., 2017). Além disso, as florestas de entorno são potenciais fontes de emissões biogênicas de gases, principalmente compostos orgânicos voláteis (COVs) e de material particulado (MP) biogênico, como, por exemplo, o pólen. No entanto, a cidade não conta com uma rede de monitoramento da qualidade do ar e poucos são os estudos que o fizeram durante um período representativo. De 2011 a 2013, Barbosa (2014) implementou em Manaus a metodologia de monitoramento de MP_{2,5} utilizada pelo Instituto Nacional Ciência e Tecnologia (INCT) (MIRANDA et al., 2012) e obteve valores de concentração abaixo dos registrados para a maioria das cidades consideradas. Porém, evidências da influência de queimadas na qualidade do ar da cidade, e a necessidade de monitoramento contínuo, justificam a continuidade desta investigação, com a criação de séries históricas das concentrações de MP em um ambiente urbano inserido em região de floresta tropical.

Adicionalmente, a diversidade de fontes de emissão de poluentes e a sazonalidade de eventos de poluição devido às queimadas florestais, que predominam durante a estação com menor pluviosidade, podem gerar uma resposta epidemiológica característica. A quantificação da relação concentração-resposta entre poluentes atmosféricos e dados epidemiológicos vem tradicionalmente sendo

realizada por meio de modelos estatísticos de séries temporais (DOMINICI et al., 2002; JANSSEN et al., 2011; WHO, 2006). As respostas obtidas pelos modelos podem variar de acordo com as características dos poluentes e da população exposta. Recentemente, alguns autores perceberam que a tarefa de prever desfechos de saúde a partir de variáveis de poluição atmosférica e climáticas, um problema não linear, pode ser resolvida por modelos de Redes Neurais Artificiais (RNAs) (WANG et al., 2008; NASCIMENTO et al., 2009; KASSOMENOS et al., 2011). Esses modelos podem ser capazes de realizar uma melhor aproximação e não são tão exigentes quanto a completeza das bases de dados, muitas vezes um fator limitante nesse tipo de estudo (POLEZER et al., 2017). Porém, diversas estruturas de RNAs estão disponíveis, portanto, é necessário entender quais delas se adequam melhor ao problema.

Portanto, o presente estudo apresenta a continuidade na quantificação de poluentes atmosféricos na região de Manaus para o período de 2015 - 2016, quando foram identificados recordes no registro de focos de queimadas (INPE, 2017), os quais provocaram eventos intensos de poluição. A quantificação e a especiação do MP foram então utilizadas para uma investigação detalhada dos impactos na saúde e condições de transporte de plumas de fumaça para a cidade.

1.1 OBJETIVO GERAL

Realizar a quantificação e a especiação do MP atmosférico na cidade de Manaus. Investigar as possíveis fontes de poluição e a interação com o ambiente de floresta amazônica. Em seguida, avaliar a resposta epidemiológica de variações na concentração de MP, temperatura e umidade.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a concentração gravimétrica diária de $MP_{2,5}$ em um ponto amostral, durante o período de um ano;

- Medir a quantidade de *Black Carbon* no MP através da técnica de transmitância, concentrações elementares por fluorescência de raios-X, bem como concentrações de íons solúveis por cromatografia;
- Investigar a correlação entre as séries de MP_{2,5}, de seus componentes, temperatura e umidade com a quantidade de desfechos mórbidos respiratórios e cardiovasculares registrados no Sistema Único de Saúde – DATASUS;
- Comparar o desempenho de diferentes estruturas de RNAs – modelos computacionais de predição – na previsão de números diários de internações hospitalares por doenças respiratórias ou cardiovasculares a partir de das médias diárias de MP_{2,5}, umidade relativa e temperatura;
- Investigar possíveis fontes de poluição por meio da análise de focos de queimadas na floresta e direção preferencial do vento, composição química do MP, entre outros;
- Investigar possíveis influências do MP_{2,5} encontrado na cidade de Manaus nos ciclos biogeoquímicos da floresta Amazônica de entorno.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

São definidas como Material Particulado (MP), partículas sólidas ou líquidas suspensas na atmosfera. A composição depende de sua origem, mas, em geral, são constituídas de misturas químicas complexas. Além disso, variações em suas propriedades físicas, como a distribuição de tamanho, têm implicação direta na toxicidade e comportamento no meio ambiente. O tamanho dessas partículas pode variar desde 1 nm em diâmetro, como, por exemplo, partículas secundárias recém formadas ou nano partículas emitidas pela queima incompleta de diesel, até 100 μm de diâmetro, como sal marinho e poeira (WHO, 2006).

Devido à influência do tamanho no seu potencial tóxico, o MP é classificado de acordo com o seu diâmetro a fim de implementar métricas mais relevantes à saúde no monitoramento e avaliação da qualidade do ar. A cinética das partículas implica que o MP com menor diâmetro tenda a atingir áreas mais internas do sistema respiratório. Além disso, partículas menores possuem maior superfície de contato relativa, fatores que aumentam a toxicidade. As partículas denominadas 'finas' possuem diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 μm (MP_{2,5}) e podem atingir os brônquios e alvéolos. Uma vez depositadas no trato respiratório, as partículas podem desencadear uma série de mecanismos, como estresse oxidativo e inflamação, responsáveis por efeitos cardiovasculares e respiratórios adversos (DONALDSON et al., 2005; MILLS et al., 2009). Apesar de poderem ser depositadas em regiões mais superiores do sistema respiratório (vias nasais, faringe e traqueia), partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 10 μm (MP₁₀) podem ser inaladas e, por isso, o monitoramento dessa fração também é considerado relevante (BRUNEKREEF e FORSBERG, 2005; WHO, 2006).

Diversas são as origens do MP encontrado em ambientes urbanos. A maioria das partículas inaláveis são provenientes da combustão incompleta de combustíveis fósseis e biomassa ou formadas a partir de poluentes gasosos. Por isso, em geral, possuem uma composição química complexa. Enquanto que, partículas maiores (diâmetro > 10 μm) são majoritariamente derivadas do solo e da crosta terrestre (MILLS et al., 2009). A distribuição de tamanho também tem influencia na capacidade

de transporte das partículas em escalas regionais e globais. Quanto menor o diâmetro do MP, maior será o seu tempo de residência na atmosfera, portanto, quanto menor a partícula maior o seu potencial de ser encontrada a longas distâncias de sua origem.

As partículas emitidas pela queima de combustíveis fósseis e biomassa, são geralmente compostas em sua maioria por carbono, tanto em sua forma elementar quanto na forma de compostos orgânicos de baixa volatilidade. O carbono elementar está na forma de grafite microcristalino formado a partir da aglomeração de radicais livres que contém carbono formando estruturas policíclicas aromáticas dentro da chama. Esses sistemas de combustão também emitem hidrocarbonetos de baixa volatilidade, derivados, por exemplo, de óleos lubrificantes, os quais condensam sobre as partículas de carbono (WHO, 2006). Além disso, diversos outros compostos orgânicos e inorgânicos podem ser adsorvidos durante ou após a combustão sobre o carbono elementar (fuligem), tais como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), metais de transição e compostos iônicos, devido à interação com outras partículas e gases.

Segundo Han et al. (2007, 2010) o carbono elementar derivado de combustão pode ser classificado em duas formas distintas de acordo com suas origens e propriedades ópticas. A primeira é o material carbonáceo originado da queima de biomassa, o qual contém a estrutura gráfica original do carbono natural parcialmente preservada, de cor amarronzada. Enquanto que a segunda é a fuligem constituída de partículas de carbono formadas em temperaturas mais elevadas, como os motores a diesel, as quais não possuem a estrutura natural do carbono preservada, apresentando cor negra. Neste trabalho, os componentes absorvedores de luz do carbono elementar derivado da queima de biomassa serão denominados carbono marrom ou *brown carbon* (BrC). Para a fuligem derivada da combustão de combustíveis fósseis, esses compostos serão denominados carbono negro ou *black carbon* (BC).

Os resultados de uma revisão sistematizada sobre as evidências dos efeitos na saúde do BC concluem que este pode não ser um componente tóxico direto principal do MP_{2,5}, mas opera como um suporte universal para uma grande variedade de compostos químicos derivados de combustão com toxicidade variada a alvos sensíveis do corpo humano, como os pulmões, células de defesa e, possivelmente, circulação sanguínea sistêmica (JANSSEN et al., 2011).

Também, podem ser encontradas na atmosfera partículas primárias não carbonáceas. Uma fonte importante são as cinzas emitidas na combustão do carvão em centrais termoelétricas, geralmente constituídas de minerais. Alguns processos mecânicos, como a mineração, podem gerar fragmentos pequenos o suficiente para serem suspensos na atmosfera. Além disso, a ação do vento pode suspender partículas do solo e poeira para atmosfera (WHO, 2006).

Existem três principais mecanismos de geração de partículas secundárias na atmosfera, que em algumas regiões do mundo podem representar 50% do MP suspenso (WHO, 2006). O primeiro corresponde à formação de sulfatos a partir de dióxido de enxofre. Já o segundo consiste na formação de nitratos particulados a partir da oxidação de dióxido de nitrogênio. Enquanto que o terceiro inclui a oxidação de compostos orgânicos formados pela reação de compostos orgânicos voláteis (COVs), os quais podem ser emitidos de fontes antropogênicas ou biogênicas.

2.1.2 Material particulado na Amazônia e centros urbanos

2.1.2.1 Componentes Inorgânicos

O foco do presente estudo será a investigação da fração inorgânica do MP. Segundo Martin et al. (2010) a componente inorgânica tipicamente corresponde a 10%–20% da fração fina do MP na região amazônica. A origem desses componentes em ambientes naturais (não urbanos) é majoritariamente de compostos orgânicos que contêm esses elementos, periodicamente, de poeira transportada da África e da queima de biomassa tanto da própria região quanto do continente africano (MARTIN et al., 2010).

Sulfato é o ânion solúvel mais abundante no MP e está principalmente distribuído na fração fina (MARTIN et al., 2010). Sua formação natural dentro da bacia amazônica é dada principalmente pelas reações de dimetilsulfeto (DMS), dissulfeto de carbono (CS_2) e, principalmente, sulfeto de hidrogênio (H_2S), emitidos por plantas e micro-organismos. Essas fontes contribuem com $\sim 0,05 \mu\text{g m}^{-3}$ da concentração de sulfato (ANDREAE et al., 1990). Além disso, correntes atmosféricas trazem para a bacia amazônica DMS produzido no ambiente marinho o que acarreta em um aumento de duas a três vezes da concentração de sulfato proveniente de fontes naturais de

dentro da bacia. Durante a estação seca, mesmo em períodos sem influência direta de plumas de poluição, essa concentração ainda sofre um aumento de, pelo menos, duas a três vezes, causado pela redução da deposição úmida e por partículas diluídas na atmosfera provenientes da queima de biomassa de dentro da Bacia. Já em pontos sob grande influência da queima de biomassa a concentração pode ser aumentada por um fator de 10 ou mais (MARTIN et al., 2010).

O nitrato é um componente minoritário do $MP_{2,5}$ quando comparado com a quantidade de sulfato. As concentrações ambientes de ácido nítrico (HNO_3) são muito baixas e as altas temperaturas não favorecem elevadas concentrações de nitrato na fase particulada. No entanto, um enriquecimento significativo desse elemento pode ocorrer em áreas impactadas pela poluição proveniente da queima de biomassa, o qual pode ser atribuído às emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) seguidos de oxidação e condensação do HNO_3 (TREBS et al., 2004).

As concentrações de amônio são tipicamente suficientes para neutralizar o sulfato e nitrato presentes no $MP_{2,5}$. O amônio presente nas partículas é balanceado por alguns ânions orgânicos, como formiato, acetato e oxalato (TREBS et al., 2005). Assim como para o nitrato, em regiões sob influência da queima de biomassa o $MP_{2,5}$ pode ter um aumento significativo na concentração de amônio devido às altas concentrações de HNO_3 e NH_3 na vizinhança das queimadas, principalmente no período noturno quando as temperaturas mais baixas favorecem a partição de gás para partícula (TREBS et al., 2004).

Em condições naturais da floresta amazônica o cátion potássio encontra-se quase que exclusivamente na fração grossa do MP. Porém, sua presença é detectada na fração fina durante períodos influenciados pela queima de biomassa, aumentando sua concentração mássica por um fator de 10 ou mais em plumas de poluentes gerados pela queima da biomassa. Por esse motivo, Martin et al. (2010) afirmam que a presença de potássio na fração fina do MP é usada como um traçador da influencia da queima da biomassa.

Além das fontes biogênicas e derivadas da queima de biomassa, a fração inorgânica do $MP_{2,5}$ encontrado na cidade de Manaus tem contribuições de atividades antropogênicas urbanas. A matriz energética de Manaus majoritariamente proveniente de centrais termelétricas alimentadas por óleo diesel, além da frota veicular são fontes importantes de poluentes gasosos e particulados (MARTIN et al., 2016; MEDEIRO et al., 2017).

O MP fino amostrado em diferentes períodos e regiões da bacia amazônica possui componentes elementares características de acordo com sua origem. Elementos crustais (ex. Al, Fe, Si, Ti e Mn) podem ter maior concentração mássica em regiões sem cobertura de solo, como em pastos, durante a estação seca que favorece a suspensão dessas partículas (ARTAXO et al., 2013). Porém, durante o período de janeiro a maio (estação chuvosa) a bacia amazônica recebe eventos periódicos de transporte de poeira vinda do deserto do Saara, sendo que a fração fina tem representatividade significativa devido a maior facilidade de transporte em longas distâncias (ANSMANN et al., 2009; BAARS et al., 2011). Portanto, as concentrações de elementos crustais podem ser maiores na estação chuvosa do que na estação seca, o que é explicado por uma mudança sazonal na Zona de Convergência Intertropical (ZCIT). Partículas emitidas pelas florestas são fontes de elementos biológicos, como, P, K e Zn (ARTAXO e HANSSON, 1995). A queima de biomassa gera principalmente os elementos S, K e Cl particulados (YAMASOE et al., 2000). Elementos geralmente associados com emissões industriais e de combustíveis fósseis são Cr, V, Ni, Pb e Cu (MIRANDA et al., 2012; ARTAXO et al., 2013).

Maenhaut et al. (2002) estudaram a composição elementar do MP fino em ambiente de floresta na Amazônia e identificaram cinco componentes principais, são estas: (1) poeira mineral, formada pelos elementos crustais Al, Si, Sc, Ti, Fe, La, Sm e também por V e Mn; (2) pirogênica (queima de biomassa), com MP, BC, S, K, Zn, Br, Rb e I; (3) uma componente Na/Ca; (4) uma componente biogênica com P; e (5) uma componente formada por Pb. Da mesma forma, Echalar et al. (1998) encontraram quatro componentes para os elementos do MP fino coletado durante a estação seca em Cuiabá, são estas: (1) componente crustal, com Fe, Si, Ti, Ca e Mn; (2) pirogênica, com K, S, BC, Zn e Ca; (3) antropogênica, com Pb e Zn; e (4) também antropogênica, com Cu.

Arana et al. (2014) avaliaram a composição do MP fino durante um longo período em um local sob condições pristinas (Rebio Cuieiras, ao norte de Manaus) e um local afetado pela queima e biomassa (Porto Velho, Rondônia). A composição do aerossol em Porto Velho durante a estação seca foi caracterizada por altas concentrações de S e K, enquanto que, durante a estação chuvosa altas concentrações de P, K, Zn e outros elementos indicam predominância de emissões biogênicas. No local pristino, altas concentrações de S, K, Zn e P foram encontradas durante a estação seca, indicando uma mistura de queima de biomassa transportada

por longas distâncias e emissões biogênicas naturais. Durante a estação chuvosa a influência do transporte intercontinental de poeira do deserto do Sahara foi identificada devido às altas concentrações de elementos crustais (Al, Si, Ca, Ti, Mn e Fe).

A fim de comparar os resultados da caracterização química do MP_{2,5} foram buscados trabalhos que investigaram a fração inorgânica do MP fino na bacia amazônica sob influência apenas de fatores naturais ou da queima de biomassa durante as estações chuvosa e seca. Para isso, utilizou-se como base os trabalhos analisados por Martin et al. (2010), os quais trazem uma variedade de estudos que caracterizaram a fração inorgânica do MP fino em diversas localidades da bacia amazônica sob influência de diferentes condições, como variações na intensidade de focos de queimadas ou do transporte de elementos de fora da bacia (marinhos e poeira do continente africano). Também, foram buscados trabalhos que realizaram a caracterização de espécies inorgânicas do MP fino dentro da cidade de Manaus, os quais não sofrem influências apenas biogênicas, crustais ou da queima de biomassa, mas também de fontes antropogênicas urbanas. Os dados utilizados para este fim são provenientes de Barbosa (2014), o qual faz a caracterização do MP_{2,5} diário de Manaus durante o período de 2011–2013 de acordo com a metodologia adotada pelo projeto do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT) para avaliação da qualidade do ar de seis capitais brasileiras. Os resultados deste último publicados por Miranda et al. (2012) também são utilizados na discussão do presente trabalho.

As concentrações de íons inorgânicos solúveis em água e a composição elementar total do MP fino reportadas nos estudos mencionados acima são apresentadas nas Tabelas 1 e 2.

TABELA 1 – CONCENTRAÇÕES EM ng m^{-3} DOS ÍONS SOLÚVEIS ENCONTRADOS EM ESTUDOS RELEVANTES PARA DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DO PRESENTE TRABALHO

	Bacia Amazônica ^b		São Paulo	Porto Alegre	Curitiba	Recife
	Manaus	Bacia Amazônica ^b				
	Estação Chuvosa	Estação seca				
Acetato	174	318				
Formiato	35	31				
Fluoreto	22	22				
Cloreto	0,75-180	6,0-110	240	150	70	150
Nitrito	2,9	2,7				
Brometo	1,6	2,9				
Nitrato	22	14-1400	1220	430	160	110
Sulfato	170-1000	320-2900	3090	1170	1080	610
Fosfato	13	9				
Lítio	4,3	1,6				
Sódio	235	46-96	240	190	100	330
Amônio	145	5,0-1600	1250	350	370	180
Potássio	91	35-1300	151			
Magnésio	2,7	3,1				
Cálcio	12	4,0-53	20			
Referências ^a	1-10	3-6, 8, 10 e 12-14	15	15	15	15

^aLista de referências: 1, Artaxo et al. (1990); 2, Formenti et al. (2001); 3, Artaxo et al. (2002); 4, Guyon et al. (2003); Tebs et al. (2005); 6, Fuzzi et al. (2007); 7, Trebs et al. (2008); 8, Echalar et al. (1998); 9, Gerab et al. (1998); 10, Maenhaut et al. (2002); 11, Barbosa (2014); 12, Artaxo et al. (1988); 13, Talbot et al. (1988); 14, Graham et al. (2003); 15, Miranda et al. (2012).

^bAdaptado de Martin et al. (2010)

TABELA 2- CONCENTRAÇÕES ELEMENTARES EM ng m^{-3} ENCONTRADAS EM ESTUDOS RELEVANTES PARA DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DO PRESENTE TRABALHO

	Bacia Amazônica ^b	Porto Velho	TT34	Manaus	Bacia Amazônica ^b	Porto Velho	TT34	Manaus	Média seis capitais brasileiras
	Estação Chuvosa			Estação seca					
Na	26-270	7,1	27	734	46-96	41	67	ND	
Cl	0,75-180	1,3	5,7	199	6,0-110	12	4	ND	66,6
Si	38-1400	26	138	73	25-540	169	36	59	125,3
Al	23-690	17	76	80	8,0-640	165	31	35	43,9
P	2,8-14	5	6,3	3,8	4,0-33	18	12	1,5	10,9
S		76	140	218		506	360	186	496,6
K	18-220	37	58	1496	35-1300	428	190	ND	225,3
Fe	12-340	15	34	53	6,5-270	151	18	52	108,3
Cu		0,7	0,4	27		1,5	1,3	31	4,42
I				1,5				1,5	
Mg		5,1	24	ND		26	15	132	
Ca	5,0-120	3,3	13	113	4,0-53	15	7,3	149	64
Ti	1,5-46	1,2	5	6,6	0,90-33	13	2,1	7,3	5,5
V		0,1	0,6	1,6		1,1	0,4	1,5	1,53
Cr		0,4	0,4	5,7		3,3	0,5	2,5	1,4
Mn	0,22-5,5	0,3	0,7	53	0,19-5,0	2,2	0,8	ND	11,71
Co				6,4				ND	
Ni		0,1	0,5	90		1,2	0,4	ND	1
Zn	0,25-2,3	0,6	0,6	7	0,93-8,6	2,9	1,7	13	29,7
Br		0,5	0,5	6,5	5		1,5	6,9	3,75
Sr		1,4	1	6,7		8	2,5	ND	

CONTINUA

CONTINUAÇÃO

Ba			3,2			2,8
Pb	0,8	1,4	17	5,2	1,6	34
Se						8,39
Referências ^a	1-10	16	11	16	16	3,45
				3-6, 8, 10 e 12-14		15

^aLista de referências: 1, Artaxo et al. (1990); 2, Formenti et al. (2001); 3, Artaxo et al.(2002); 4, Guyon et al. (2003); Tebs et al. (2005); 6, Fuzzi et al. (2007); 7, Trebs et al. (2008); 8, Echalar et al. (1998); 9, Gerab et al. (1998); 10, Maenhaut et al. (2002); 11, Barbosa (2014); 12, Artaxo et al. (1988); 13, Talbot et al. (1988); 14, Graham et al. (2003); 15, Miranda et al. (2012); 16, Arana et al. (2014).

^bAdaptado de Martin et al. (2010)

2.1.2.2 Concentração mássica e de carbono negro (BC)

As concentrações de MP na bacia amazônica variam de acordo com diferentes períodos do ano e regiões. No caso da fração fina do MP, a maior variação ocorre durante o período de queima de biomassa, a qual emite grandes quantidades de MP fino para a atmosfera (ARTAXO et al., 2002; MARTIN et al., 2010). Durante a estação chuvosa, possíveis fontes de MP fino são a poeira e as plumas da queima de biomassa trazidas do continente africano pela ZCIT. Artaxo et al. (2002) monitorou a concentração de MP fino em diferentes pontos da região amazônica sob condições pristinas – condições naturais ou mínima influência antrópica. A base de dados foi atualizada por Martin et al. (2010). Em um ponto pristino na Amazônia central, ao norte de Manaus, as concentrações de MP fino variaram de $2 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação chuvosa para $4 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação seca. Na porção sul da Amazônia, onde a influência da queima de biomassa é maior, as concentrações variam de $2\text{--}3 \mu\text{g m}^{-3}$ durante a estação chuvosa para $67 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação seca. No leste amazônico observa-se concentrações intermediárias, de $2 \mu\text{g m}^{-3}$ durante a estação chuvosa, atingindo $20\text{--}30 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação seca.

O interior da cidade de Manaus também está sujeito a diversas fontes antropogênicas de $\text{MP}_{2,5}$, como emissões veiculares, termoelétricas a diesel e demais atividades industriais. O monitoramento realizado por Barbosa (2014) no período de 2011 a 2013 registrou uma concentração média de $8,8 \mu\text{g m}^{-3}$ para a estação chuvosa e de $11,6 \mu\text{g m}^{-3}$ para a estação seca. Andrade Filho et al. (2013), que estimaram a concentração de $\text{MP}_{2,5}$ por determinações da espessura ótica de sensores a bordo de satélites, reportaram concentrações médias de $13 \mu\text{g m}^{-3}$ para a estação chuvosa e $20,6 \mu\text{g m}^{-3}$ para a estação seca durante o período de 2002 a 2009.

Em regiões pristinas da Amazônia central as concentrações de BC variam de 100 a 150 ng m^{-3} durante a estação chuvosa e de 600 a 800 ng m^{-3} durante a estação seca (MARTIN et al., 2010). Barbosa (2014) encontrou uma fração de 21% de BC contido no $\text{MP}_{2,5}$, a qual não apresentou variação significativa entre as estações do ano. A Tabela 3 traz um resumo dos resultados dos principais estudos utilizados na discussão relativa à concentração de $\text{MP}_{2,5}$ e BC.

TABELA 3 – CONCENTRAÇÕES EM $\mu\text{g m}^{-3}$ DO $\text{MP}_{2,5}$ E BC ENCONTRADOS EM ESTUDOS RELEVANTES PARA DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DO PRESENTE TRABALHO

	MP	BC	BC/MP	MP	BC	BC/MP	Referências
São Paulo	28,10	10,60	38%				
Rio de Janeiro	17,20	3,40	20%				
Belo Horizonte	14,70	4,50	31%				
Porto Alegre	14,40	4,40	30%				MIRANDA et al. (2012)
Curitiba	13,40	3,90	26%				
Recife	7,30	1,90	26%				
	<i>Estação seca</i>			<i>Estação chuvosa</i>			
Bacia Amazônica	4-67	0,6-0,8		2-3	0,1-0,15		ARTAXO et al. (2012)
Porto Velho	27,9	2,4	9%	1,8	0,30	17%	ARANA et al. (2014)
TT34	7,40	0,57	8%	1,90	0,16	8%	ARANA et al. (2014)
Manaus	20,60			13,0			ANDRADE FILHO et al. (2013)
Manaus	11,60	2,44	21%	8,80	1,85	21%	BARBOSA (2014)

2.1.3 Estudos de séries temporais para investigação epidemiológica da qualidade do ar

Os efeitos da poluição atmosférica na saúde humana podem ser investigados por meio de estudos epidemiológicos e toxicológicos. A epidemiologia utiliza modelos estatísticos para avaliar a resposta de dados de saúde de uma determinada população às variações na qualidade do ar. Já a toxicologia estuda os mecanismos que levam aos efeitos adversos na saúde devido à inalação de poluentes e pode ser utilizada para investigar os padrões de resposta observados em estudos epidemiológicos. No presente estudo foi utilizada uma abordagem epidemiológica para investigar os efeitos das variações das concentrações de poluentes sobre a saúde da população de Manaus.

Estudos epidemiológicos podem ser diferenciados entre curto e longo prazo. Em estudos de curto prazo podem ser detectados efeitos quase imediatos atribuídos a eventos de intensificação dos níveis de poluição, tais como mortes diárias ou admissões hospitalares respiratórias e cardiovasculares. Enquanto que estudos de longo prazo investigam o risco de efeitos adversos à saúde, como, doenças respiratórias e cardiovasculares crônicas, em relação à exposição média a poluição durante grandes períodos de tempo (WHO, 2001).

A metodologia mais comum presente na literatura para estudos epidemiológicos da qualidade do ar de curto prazo são os estudos de séries temporais

aplicando modelos aditivos generalizados (MAG), os quais permitem que funções de suavização não paramétricas controlem os efeitos não lineares sazonais e de temperatura (SCHWARTZ et al., 1996; DOMINICI et al., 2002). Da mesma forma, os modelos lineares generalizados (MLGs) com regressões de Poisson também são amplamente utilizados como soluções para obter ajustes não lineares para fatores de confusão (DOMINICI et al., 2002; TADANO et al., 2012). Visto que a série temporal de casos de internação ou outros desfechos de saúde pode ser influenciada por outros fatores como, sazonalidade, temperatura, epidemias de gripe (influenza), entre outros, as funções de suavização garantem que fatores externos não influenciem no resultado final e devem ser definidas de acordo com as características da região de estudo. Já fatores como condições socioeconômicas, ocupação ou tabagismo não confundem a relação entre qualidade do ar e efeitos na saúde em estudos de séries temporais, uma vez que esses fatores não apresentam variações diárias (WHO, 2006).

Estudos de séries temporais que relacionam as variações na concentração de um determinado poluente atmosférico com desfechos de saúde, como mortalidade diária ou internações hospitalares, em geral, apresentam como resultado o incremento percentual dos casos de determinado desfecho para cada aumento de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na concentração do poluente considerado.

Estudos que utilizaram modelos de séries temporais para investigação da resposta de curto prazo do impacto da qualidade do ar na saúde da população foram revisados. Os estudos concluem que existe uma influencia estatisticamente significativa das variações de concentração de MP sobre os desfechos de saúde considerados (DOMINIC et al., 2003; DOMINIC et al., 2006; ZANOBETTI et al., 2003). A fim de investigar se a utilização de concentração de BC como um métrica para avaliação da qualidade do ar apresenta uma melhor correlação com efeitos adversos à saúde, Janssen et al. (2011) realizaram uma meta-análise com resultados de estudos de séries temporais que consideraram BC e MP como poluentes de interesse. Os resultados indicam que o efeito de BC na resposta de desfechos de saúde é mais robusto que o de massa de MP.

Alguns estudos ecológicos (investigação de efeitos de determinado fator em grupos de pessoas) de séries temporais já foram conduzidos na região amazônica a fim de analisar os impactos das queimas de biomassa sobre a saúde da população. Ignotti et al. (2010) criaram um indicador para a porcentagem de horas anuais nas

quais a concentração de $MP_{2,5}$ encontra-se acima de $80 \mu\text{g m}^{-3}$, o qual foi utilizado como variável preditora de casos de internação hospitalares em toda a região amazônica (805 municípios). Para cada ponto percentual de aumento no indicador de exposição, o ajuste de um MAG resultou em um aumento de 10% na taxa de hospitalização de idosos, 8% em internações de crianças, e 5% para a faixa etária intermediária. Dessa forma, sugeriu-se que este indicador pode ser promissor na previsão de internações por doenças respiratórias na região amazônica. Carmo et al. (2010) também utilizaram um MAG, desta vez para estudar a associação entre atendimentos ambulatoriais por doenças respiratórias e a concentração de MP fino no município de Alta Floresta - MT, na região sul da bacia amazônica. Porém, os autores optaram por analisar separadamente o período seco (com queimadas) e chuvoso (sem queimadas). Encontrou-se um incremento percentual significativo de 2,9% e 2,6% no número de atendimentos ambulatoriais de crianças no sexto e sétimo dia após um incremento de $10 \mu\text{g/m}^3$ na concentração de $MP_{2,5}$, apenas para o período com queimadas. Não foram encontradas associações com atendimentos de idosos. Por outro lado, Andrade Filho et al. (2013) utilizaram regressão linear múltipla para relacionar concentrações de $MP_{2,5}$ com casos de internações de crianças por doenças respiratórias. Os autores optaram por aplicar médias semanais ou mensais das variáveis no modelo devido à indisponibilidade de estimativas de concentração de MP para todos os dias do ano. O modelo semanal incluiu as variáveis umidade, $MP_{2,5}$ e precipitação, que foram capazes de explicar 84% das internações, enquanto que o modelo mensal considerou apenas a variável umidade, a qual justificou 86% das internações. Ainda, concluiu-se que a morbidade respiratória em crianças é mais relacionada com a umidade do que com concentrações de $MP_{2,5}$ em Manaus. Isto porque houve maior número de internações durante a estação chuvosa, a qual é caracterizada pela ausência de focos de queimada e menores concentrações de $MP_{2,5}$.

Devido a ausência de redes de monitoramento da qualidade do ar nas cidades da região amazônica, para os estudos de investigação epidemiológica as concentrações de $MP_{2,5}$ foram estimadas através de modelos de dispersão atmosférica da emissão gerada por focos de queimada detectados por satélite (CARMO et al., 2010; IGNOTTI et al., 2010) ou pela espessura ótica de aerossóis medida por sensoriamento remoto (ANDRADE FILHO et al., 2013). A falta de estrutura

e de programas de monitoramento contínuo de parâmetros estabelecidos pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 2016) dificulta a construção de bases de dados para estudos de séries temporais. A falta de séries temporais completas (i.e., lacunas de dados e/ou resolução não diária) pode ser um complicador no ajuste de modelos como MAG e MLG.

Novas metodologias, como as Redes Neurais Artificiais (RNA) vêm sendo utilizadas para previsão de séries temporais com variáveis não lineares. Isto porque o problema de previsão de morbidade por variáveis atmosféricas pode ser visto como uma tarefa de mapeamento não linear, uma das mais difundidas aplicações das RNAs (HIPPERT et al., 2001). Além de serem possivelmente mais robustas para esse tipo de previsão, a dinâmica de aprendizagem das RNAs permite uma maior flexibilidade em termos de disponibilidade de dados, sendo possível trabalhar com bases de dados incompletas (POLEZER et al., 2017). Alguns estudos já avaliam sua aplicação na previsão de morbidade devido à poluição atmosférica (WANG et al., 2008; NASCIMENTO et al., 2009; KASSOMENOS et al., 2011; SUNDARAN et al., 2016; POLEZER et al., 2017). Na próxima seção será apresentado o conceito e as estruturas de RNAs que serão utilizadas no presente estudo para previsão de morbidade por poluição e condições atmosféricas.

2.1.3.1 Redes Neurais Artificiais

As Redes Neurais Artificiais são modelos inspirados nos sistemas neurais biológicos, ou seja, possuem capacidade de aprendizagem de acordo com as experiências passadas. Para isso, as RNAs são formadas por sistemas de processamento de informação compostos por neurônios artificiais – unidades de processamento simples e altamente interconectadas (POLEZER et al., 2017). Os neurônios artificiais são distribuídos em diferentes camadas, são elas, geralmente, as camadas de entrada, ocultas e de saída, as quais definem a forma de comunicação entre eles e a direção de propagação do sinal (HIPPERT et al., 2001).

Assim como para modelos estatísticos de regressão, as RNAs recebem conjuntos de variáveis explanatórias (no caso, $MP_{2,5}$, umidade e temperatura), as quais são admitidas na camada de entrada. Então, o sinal de entrada segue para as camadas ocultas, onde é mapeado para outro plano de forma não linear através das

funções de ativação presentes nos neurônios artificiais, sendo que cada neurônio é ponderado por um peso individual. A seguir, o sinal transformado segue para a camada de saída onde é ponderado e processado pela última vez por meio de novas funções de ativação. A saída da rede é a variável resposta que se deseja estimar. A fim de obter capacidade de previsão a rede passa por uma etapa de treinamento, na qual uma medida de erro que compara um conjunto de dados observados (esperados) com a resposta da rede é minimizada, usualmente, em um processo iterativo. Ainda, é necessário que a rede tenha a maior capacidade de generalização possível, isto é, responder da melhor maneira para entradas desconhecidas. Para isso, um conjunto de dados conhecidos diferente do utilizado para treinamento é inserido na rede a cada passo da fase de treinamento, então a medida de erro será minimizada para essa situação. Os diferentes tipos de RNAs podem ser classificados de acordo com a maneira que os neurônios artificiais são interconectados.

Um tipo de RNA amplamente utilizada para resolver problemas de previsão, é o *perceptron* de múltiplas camadas (MLP), devido à sua capacidade de generalização e aproximação universal (CYBENKO, 1989). A MLP é uma RNA recorrente, ou seja, o sinal sempre percorre a direção da entrada para a saída, não existindo comunicação entre os neurônios de uma mesma camada. A fase de treinamento de uma MLP é caracterizada pelo ajuste dos valores dos pesos que conectam os neurônios de todas as camadas da rede de acordo com a regra de correção de erro assumida. Isto ocorre após o cálculo do gradiente da função custo, gerado a partir do erro de treinamento.

Novos modelos de RNAs foram criados com o intuito de diminuir o esforço computacional de treinamento. Estes otimizam apenas os pesos da camada de saída enquanto os da camada intermediária permanecem com valores aleatórios fixos. Devido a esta característica essas redes podem ser chamadas de máquinas desorganizadas (BOCCATO et al., 2014). Esse processo de treinamento é mais eficiente computacionalmente, pois se resume a achar os coeficientes de um combinador linear por meio de uma equação com solução analítica ao invés de realizar um processo iterativo.

As máquinas desorganizadas avaliadas nesse trabalho são as máquinas de aprendizado extremo (ELM) e as redes neurais de estado de eco (ESN). A principal diferença entre elas é que enquanto a ELM se assemelha com a MLP em termos de direção de propagação do sinal (não recorrente), a ESN é uma rede neural recorrente,

ou seja, os neurônios de uma mesma camada intermediária, chamada de reservatório, se comunicam entre si, gerando uma característica de memória interna.

Alguns estudos já utilizaram RNAs para previsão de morbidade e mortalidade. Kassomenos et al. (2011) utilizaram uma RNA não recorrente e um MLG para mapear os efeitos de poluentes (CO, NO₂, SO₂, O₃ e MP₁₀) e condições climáticas (temperatura, umidade, velocidade/direção do vento) no número de internações cardiorrespiratórias em Atenas, Grécia. Os resultados mostram que a RNA teve melhor desempenho em prever o número de internações diárias quando comparado com o MLG. Além disso, MP₁₀ mostrou-se o parâmetro mais relevante na previsão das internações. Wang et al. (2007) determinaram a série temporal de NO_x, SO₂ e CO por meio de um modelo integrado de médias móveis autorregressivo e admitiram esses dados em uma RNA recorrente para prever taxas de mortalidade por doenças respiratórias. Sundaram et al. (2016) utilizaram a rede neural de Elman, de estrutura recorrente, para prever a mortalidade respiratória, mortalidade cardiovascular e mortalidade total explicadas pelas variáveis de temperatura, umidade relativa, CO, SO₂, NO₂, hidrocarbonetos, O₃ e MP total.

Dois estudos já utilizaram a mesma metodologia que será utilizada para previsão dos dados de morbidade em Manaus. Tadano et al. (2016) compararam os desempenhos das MLP, ELM e ESN em prever o número de internações respiratórias explicadas por MP₁₀, temperatura e umidade na cidade de Campinas, São Paulo. Os resultados mostraram que as máquinas desorganizadas obtiveram resultados mais próximos dos desejados, sendo que, a previsão de internações considerando cinco dias de atraso em relação às variáveis explanatórias obteve o melhor resultado. Polezer et al. (2017) aplicou as mesmas redes para avaliar os efeitos de MP_{2,5}, temperatura e umidade nas internações respiratórias na cidade de Curitiba. Dessa vez, a melhor performance foi obtida com a rede MLP considerando um dia de atraso.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REGIÃO DE ESTUDO

Em 2016, a Cidade de Manaus possuía uma população estimada de 2.094.391 habitantes em uma área de 11.401 km² (IBGE, 2017). A população se concentra em uma área urbana de 412,27 km², onde ocorrem atividades industrial e portuária. O Polo Industrial de Manaus abriga aproximadamente 600 indústrias (SUFRAMA, 2015), enquanto que o Complexo Portuário de Manaus conta com 11 instalações portuárias ao longo de toda a margem do Rio Negro dentro dos limites do município, que juntas movimentaram 20,3 milhões de toneladas de mercadoria no ano de 2015 (SEP, 2017).

Manaus está inserida no bioma Amazônia, fazendo fronteira com a floresta amazônica, que devido às características de mudança do uso do solo observadas nas últimas décadas, sofre com eventos de queimadas. O seu clima é classificado como tropical úmido de acordo com a classificação de Köppen. No período de 1961–2009 o mês de maior pluviosidade média foi o de abril (332 mm), já o mais seco foi o de agosto (60 mm) de acordo com os dados registrados pela estação meteorológica do INMET. Para o mesmo período, o mês com maior temperatura média registrada pela estação foi o de outubro, com 28 °C, e o mais frio foi o de fevereiro, com 26 °C (INMET, 2017). Isso representa as condições climáticas da região, caracterizadas pela homogeneidade sazonal e espacial da temperatura, sendo relevante a diferenciação de estação seca e chuvosa.

Nesse estudo, foi escolhido um ponto na cidade de Manaus para o monitoramento diário do MP_{2,5} pelo período de 12 meses (15/08/2015–30/08/2016).

3.2 AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO

O MP_{2,5} foi coletado através de um amostrador de impactação inercial, denominado impactador Harvard. Uma bomba a vácuo garante uma vazão de 10 L min⁻¹, que é utilizada pelo equipamento para selecionar partículas com diâmetro de 2,5 μm ou menor. O conjunto de amostragem também contou com horímetro e fluxímetro para o cálculo de concentração no ar. O MP foi coletado em filtros de

policarbonato, os quais são considerados bons substratos para as análises descritas a seguir.

A amostragem de $MP_{2,5}$ em ambiente urbano foi realizada próxima a Universidade Estadual do Amazonas (S 3° 6' 11,5"; O 59° 58' 59,3"). O local está próximo a uma avenida com grande fluxo de veículos.

3.2.1 Técnicas Analíticas

Os filtros trocados com frequência diária durante o período de um ano foram enviados para o Laboratório de Análises e Qualidade do Ar da UFPR. A caracterização do $MP_{2,5}$ coletado nos filtros ocorreu através das técnicas de gravimetria, para determinação da concentração mássica no ar, transmitância, para quantificação da fração de carbono negro, fluorescência de raios-X para quantificação de concentrações elementares, e cromatografia iônica para quantificar íons solúveis. A cada dez filtros preparados para amostragem, um foi utilizado como branco (filtro não amostrado), passando por todos os procedimentos de envio aos locais de amostragem e analisados por todas as técnicas analíticas.

3.2.1.1 Gravimetria

A massa dos filtros foi registrada antes e após as amostragens em uma microbalança com precisão de 0,1 μg (Sartorius®, MSA2.7S-000-DF). Os filtros foram acondicionados por 24 horas em um ambiente controlado com temperatura de 20 ± 2 °C e umidade relativa de 50 ± 5 % (NIOSH, 1994). Acoplado ao sistema de pesagem está uma caneta anti-estática utilizada para neutralizar a carga das amostras antes das pesagens.

A concentração mássica de $MP_{2,5}$ na atmosfera foi obtida por meio da Equação 1.

$$[MP_{2,5}] (\mu\text{g m}^{-3}) = \frac{\text{Massa } MP_{2,5} (\mu\text{g}) \times 1000}{\text{Vazão (L min}^{-1}) \times \text{Tempo de amostragem (min)}} \quad (1)$$

onde, a massa de $MP_{2,5}$ é a diferença entre a massa final e inicial de cada filtro amostrado, enquanto que a vazão e o tempo de amostragem foram registrados, respectivamente, por um fluxímetro e um horímetro no local de amostragem.

3.2.1.2 Transmitância

O transmissômetro óptico SootScan (OT21, Magee Scientific ®) foi utilizado para determinação quantitativa de carbono negro (*black carbono*) (BC). A absorção óptica das partículas é medida com auxílio de uma fonte de luz operando no comprimento de onda 880 nm (infravermelho). A medida de absorção no comprimento de onda de 880 nm fornece uma medida quantitativa de BC presente na amostra (MAGEE SCIENTIFIC, 2007).

O equipamento mede a atenuação da luz transmitida através de um filtro amostrado relativa à luz transmitida por um filtro de referência (filtro do mesmo lote retirado direto da embalagem). A atenuação é calculada da seguinte maneira:

$$ATENUAÇÃO = 100 \times \ln \left(\frac{\text{transmissão da luz para o filtro branco}}{\text{transmissão da luz para o filtro amostrado}} \right) \quad (2)$$

Dessa forma a concentração de BC é calculada multiplicando a atenuação do comprimento de onda de 880 nm pela área do filtro e dividindo pelo volume do ar amostrado.

3.2.1.3 Fluorescência de raios-X

A Espectrometria de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva (EDXRF) é uma técnica utilizada para análise qualitativa e quantitativa da presença de uma larga faixa de elementos em amostras. A análise multi-elementar de MP é uma alternativa a outras técnicas analíticas, como espectrometria de massa (ICP-MS) e emissão de raios-X induzida por partículas (PIXE), com a vantagem de ser uma técnica relativamente barata e não destrutiva. Ademais, sua praticidade permite a implementação no monitoramento da qualidade do ar durante longos períodos (SPOLNIK et al., 2005).

A EDXRF consiste no bombardeamento da amostra por raios-X originados em um ânodo. Ao absorverem essa energia, os elementos presentes na amostra têm alguns de seus elétrons removidos de orbitais interiores, assim, elétrons de orbitais mais externos migram para camadas mais internas. Esse salto libera uma energia característica para cada elemento, a qual é direcionada a um detector, sendo a intensidade recebida proporcional à quantidade desse elemento na amostra.

O equipamento utilizado para análise multi-elementar quantitativa do MP_{2,5} foi o EDXRF MiniPal 4 (PANalytical®, Países Baixos). Os elementos de interesse foram Na, Cl, K, Mg, Ca, Zn, Al, Si, Cr, Cu, Pb, Fe, Co, Ti, Mn, Se, Pt, Sn, S, Sr, Br e P. Padrões de MP gerados a partir de soluções com concentrações elementares conhecidas e depositados em membranas de policarbonato certificados pela MICROMATTERN foram utilizados para construção de curva de calibração (SPOLNIK et al., 2005).

A fim de estimar a contribuição antrópica ou natural das concentrações dos elementos quantificados no MP_{2,5}, avaliou-se o fator de enriquecimento crustal (FE) de cada elemento (MAENHAHAUT et al., 1989; HOORNAERT et al., 2004). Este é um fator adimensional, o qual utiliza um elemento de referência que, conhecidamente, não é emitido no MP antropogênico. Dessa forma, a concentração deste elemento é utilizada como referência para estimar a fração de MP proveniente da crosta terrestre. O FE de um elemento específico X é definido como:

$$FE(X) = \frac{(C_X/C_{REF})_{MP}}{(C_X/C_{REF})_{crosta}} \quad (3)$$

onde C_X é a concentração do elemento específico no MP ou na crosta terrestre e C_{REF} é a concentração do elemento de referência no MP ou na crosta. Alguns elementos geralmente utilizados como referência são o silício, alumínio e ferro (MAENHAHAUT et al., 1989). As concentrações padrões dos elementos na crosta terrestre foram estabelecidas por MASON et al. (1966).

3.2.1.4 Cromatografia de Íons

No presente trabalho foi utilizado um cromatógrafo de íons (ICS 5000, THERMO FISHER SCIENTIFIC ®). O equipamento permitiu a análise das frações solúveis (i.e. extraíveis em água) de cátions e ânions associados ao MP coletado. Para a análise dos ânions e cátions, diferentes configurações do sistema do equipamento são utilizadas. As principais alterações para cada tipo de íon são as trocas de colunas e eluente.

No caso dos ânions, a coluna analítica (fase estacionária) utilizada é a IonPac AS19, a qual é projetada para análise de ânions inorgânicos incluindo fluoreto, clorito, bromato, cloreto, nitrito, clorato, brometo, nitrato, sulfato e fosfato. O eluente (fase móvel) utilizado é uma solução de Hidróxido de Potássio (KOH), a qual sofre um gradiente de concentração de 1 a 45 mM ao longo da corrida, sob uma vazão constante de 0,33 mL min⁻¹.

Para os cátions, é utilizada a coluna IonPac CS12A, a qual é capaz de separar alguns íons de interesse como, lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio e cálcio. Como eluente, utiliza-se o Ácido Metanosulfônico (MSA) em condição isocrática de 20 mM, também em uma vazão constante de 0,33 mL min⁻¹. No sistema utilizado tanto para análise de cátions como de ânions utiliza-se, para o tratamento do efluente da coluna, uma supressora de íons, a qual suprime a condutividade presente nos eluentes e que afetariam a leitura da condutividade dos analitos de interesse, já que o detector utilizado é um detector de condutividade (THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2012).

A fim de realizar a quantificação das concentrações presentes nas amostras, foram obtidas curvas de calibração para cada analito a partir de soluções padrões. As soluções padrões foram preparadas através da diluição de uma solução estoque, que contém os analitos de interesse em uma alta concentração conhecida. O sinal de condutividade registrado no detector gera um cromatograma com diferentes picos correspondentes a cada analito de interesse, devido aos diferentes tempos de retenção na coluna. A curva de calibração permite a determinação da concentração dos analitos de acordo com a área abaixo do pico correspondente.

Foram realizadas curvas nos seguintes intervalos para cada analito; 5-5000 µg/L para ânions; e 2-2000 µg L⁻¹ para cátions. As curvas de calibração devem preferencialmente apresentar um coeficiente de correlação maior ou igual a 99%.

Alíquotas de algumas amostras foram testadas antes da análise para verificar se as concentrações encontradas nas amostras estavam dentro do intervalo das curvas, caso contrário, as amostras foram diluídas ou injetadas em um volume menor.

Filtros brancos e filtros amostrados foram extraídos com 4,5 mL de água ultra-pura (condutividade 0,055 μS) em banho ultrassônico durante 20 minutos e posterior filtragem por membrana com porosidade de 0,22 μm . Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.3 AVALIAÇÃO EPIDEMIOLÓGICA

Diante das evidências que relacionam variáveis climáticas e poluição atmosférica com variações de curto prazo nas taxas de morbidade respiratória e cardiovascular, o presente estudo pretendeu analisar como se dá essa relação no município de Manaus durante o período monitorado. Primeiramente, foi realizada uma investigação exploratória observando possíveis correlações em diferentes escalas de tempo e após eventos extremos. Depois, foram testados modelos de RNAs que permitem captar a relação não linear dessas variáveis.

Os números de desfechos mórbidos foram obtidos na plataforma DATASUS do Sistema Único de Saúde. Os desfechos escolhidos para as estimativas dos efeitos adversos da exposição aos poluentes foram as internações hospitalares por doenças cardiovasculares (CID-10: I00 – I99) e doenças respiratórias (CID-10: J00 – J99), de acordo com a Classificação Internacional de Doenças (CID-10).

3.3.1 Análise exploratória

Uma análise de correlação de Pearson foi realizada entre as variáveis $\text{MP}_{2,5}$, BC, dados meteorológicos e os desfechos de morbidade com auxílio do software R. Além disso, uma análise descritiva das médias observadas para cada período relevante também foi realizada.

3.3.2 Aplicação das Redes Neurais Artificiais

A metodologia de análise e as estruturas de RNAs utilizadas foram as implementadas por Tadano et al. (2016) e Polezer et al. (2017). Apesar das internações hospitalares por doenças cardiorrespiratórias terem diversas causas, é conhecido que MP, temperatura e umidade têm influência significativa (ZANOBETTI et al., 2003; DOMINIC et al., 2006; TADANO et al., 2012). Além disso, Polezer et al. (2017) concluem que dentre as vantagens da utilização de RNAs frente aos modelos de regressão estatística está a capacidade de reconhecer conjuntos de dados parcialmente incompletos como é o caso de muitas campanhas de monitoramento de MP. Então, as variáveis explanatórias inseridas na camada de entrada das RNAs foram as concentrações diárias de MP_{2,5} medidas e os dados meteorológicos (umidade e temperatura) obtidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET).

As estruturas de RNAs utilizadas foram a *Perceptron* de Múltiplas Camadas (MLP), Máquinas de Aprendizado Extremo (ELM) e Redes Neurais de Estado de Eco (ESN), todas com apenas uma camada intermediária (oculta). O número de neurônios nesta camada foi definido em testes anteriores, nos quais o valor mínimo é cinco e o máximo duzentos (TADANO et al., 2016).

A base de dados foi dividida em três grupos. O primeiro corresponde ao período de 15 de agosto de 2015 até 22 de maio de 2016 (282 dias) e foi utilizado para o treinamento das redes. O segundo compreende o período de 23 de maio de 2016 a 11 de julho de 2016 (50 dias), utilizado como conjunto de validação para garantir a máxima generalização e evitar sobre-treinamento (*overfitting*) das redes. Por fim, as entradas computadas de 12 e julho de 2016 a 30 de agosto de 2016 serviram para a fase de testes, na qual as entradas são inseridas na rede já treinada e os resultados são comparados com os observados para que medidas de erro possam avaliar a qualidade da rede.

As medidas de erro utilizadas para avaliar o desempenho das redes durante a fase de testes foram o erro quadrático médio (MSE), a raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE), o erro médio absoluto (MAE) e o erro médio absoluto percentual (MAPE), dados por:

$$MSE = \frac{1}{N_s} \sum_{t=1}^{N_s} (d(n) - y(n))^2 \quad (4)$$

$$RMSE = \sqrt{MSE} \quad (5)$$

$$MAE = \frac{1}{N_s} \sum_{t=1}^{N_s} |d(n) - y(n)| \quad (6)$$

$$MAPE = \frac{100}{N_s} \sum_{t=1}^{N_s} \left| \frac{d(n) - y(n)}{d(n)} \right| \quad (7)$$

onde, N_s corresponde ao número de amostras, $d(n)$ ao valor esperado ou observado e $y(n)$ à resposta da rede.

Em estudos de séries temporais para avaliação epidemiológica é comum considerar a possibilidade dos eventos de poluição e condições climáticas afetarem o número de desfechos mórbidos com alguns dias de atraso (*lag days*). Portanto, as análises foram realizadas considerando de zero a sete dias de atraso.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DEFINIÇÃO DAS ESTAÇÕES SECA E CHUVOSA

Em estudos ambientais realizados na região amazônica é importante diferenciar as estações seca, caracterizada pelo grande número de focos de queimada, e chuvosa, caracterizada por maiores volumes de chuva. No entanto, a definição desses períodos pode variar de acordo com a região da bacia e com as variáveis meteorológicas de um ano específico (ARTAXO et al., 2013; BARBOSA, 2014). Dessa forma, a precipitação acumulada mensal e a média mensal da concentração de $MP_{2,5}$ obtidas para o período de estudo foram avaliadas (Figura 1).

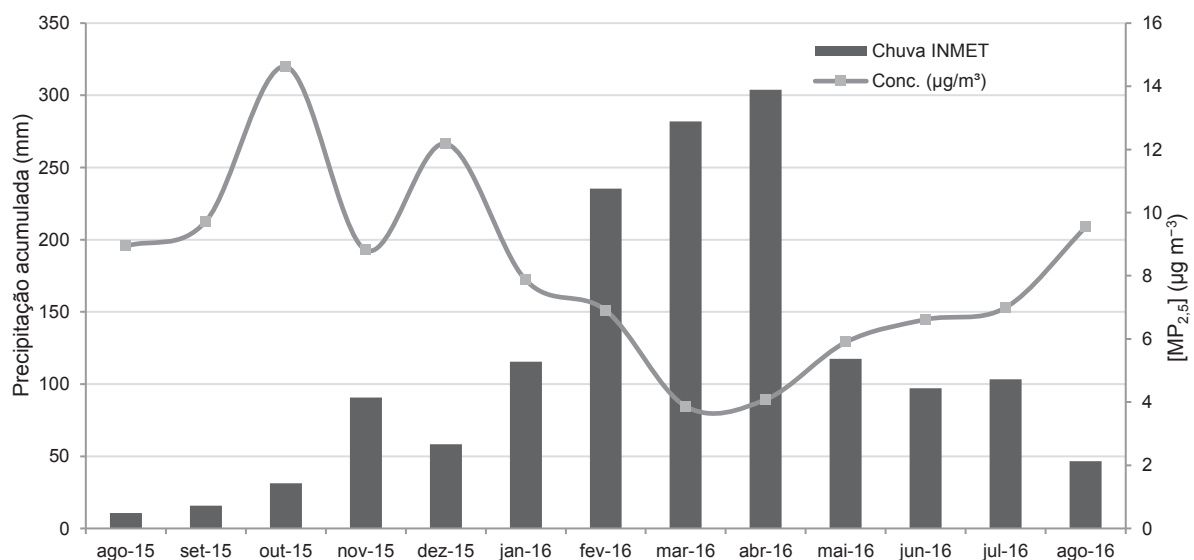


FIGURA 1 – PRECIPITAÇÃO ACUMULADA E CONCENTRAÇÃO DE $MP_{2,5}$ MENSAIS

Analisando a Figura 1, observa-se que do início do monitoramento até o mês de dezembro são registradas concentrações elevadas de $MP_{2,5}$. Em janeiro de 2016 já ocorre um aumento de precipitação acumulada. Portanto, a estação seca foi definida como o segundo semestre do ano (julho a dezembro), enquanto a estação chuvosa corresponde ao primeiro semestre do ano (janeiro a junho). Essa mesma divisão foi adotada por Artaxo et al. (2013) para um ponto de estudo próximo de Manaus, na região central da bacia amazônica.

4.2 ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DE FOCOS DE QUEIMADA E TRANSPORTE DAS PLUMAS

No bioma Amazônia, é característico que a estação seca apresente um número elevado de queimadas nas florestas. Este fenômeno pode ser observado com o número de focos de queimadas mensais registrados no estado do Amazonas apresentados na Tabela 4. Ainda, o período de amostragem deste estudo foi caracterizado pela intensificação de queimadas em virtude da ocorrência de um fenômeno El Niño extremo (JIMÉNEZ-MUÑOZ et al., 2016). Os meses de agosto de 2015 a março de 2016 apresentaram os maiores números mensais de focos de queimadas já registrados no estado do Amazonas desde 1998. Com destaque para os meses de agosto e setembro de 2015 os quais registraram 4564 e 5882 focos de queimadas, respectivamente (INPE, 2017). Particularmente, um período de 33 dias (14/09/2015 – 16/10/2015) foi caracterizado por eventos de queimada frequentes nas florestas próximas a cidade de Manaus (determinado por visualização diária da distribuição de focos de queimada através da plataforma de monitoramento do INPE). A Figura 2 mostra uma comparação da distribuição dos focos de queimadas registrados por satélites para o período de 14/09/2015 – 16/10/2015, o qual representa um período de queimadas frequentes, e para um período de 33 dias abrangendo os meses de março e abril de 2016, no qual são observados poucos focos de queimadas.

TABELA 4 – NÚMERO DE FOCOS DE QUEIMADAS MENSAIS NO ESTADO DO AMAZONAS

Ano\Mês	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Total
2014	46	49	50	25*	12	74	202	3853	3057	951	676	293	9288
2015	35	107	46	24	10	33	356	4564*	5882*	2494*	1054*	565*	15170
2016	770*	275*	140*	22	30	90*	1137*	3611	3119	2106	591	133	12024
2017	65	52	24										

*Valor máximo do respectivo mês para o período de 1998 a 2017.

FONTE: INPE (2017)

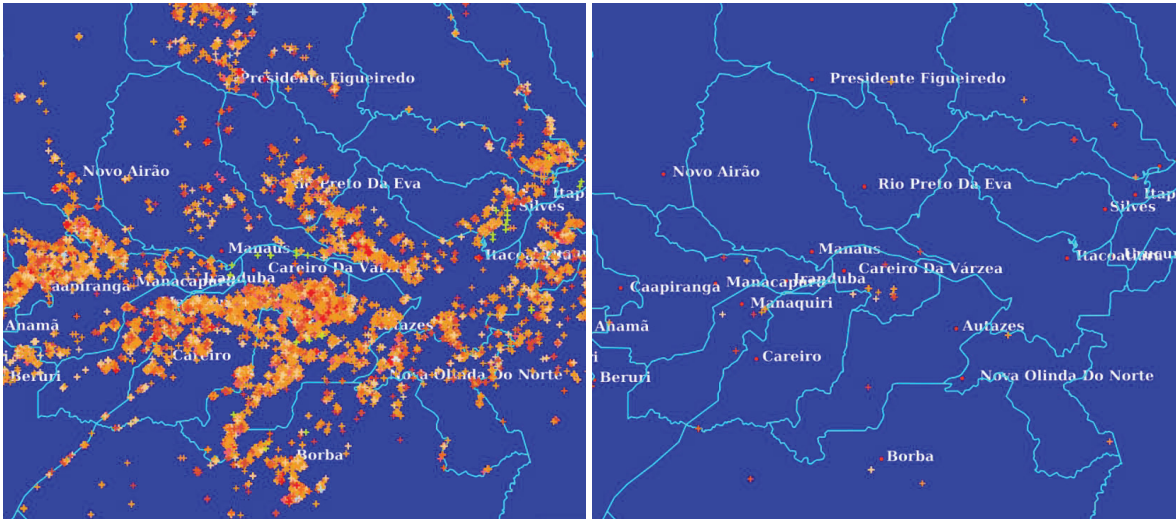


FIGURA 2 – FOCOS DE QUEMADAS NA REGIÃO DE AMOSTRAGEM NO PERÍODO DE 14/09/2015 A 16/10/2015 (ESQUERDA) E NO PERÍODO DE 01/03/16 A 02/04/16 (DIREITA).
 FONTE: INPE (2017)

A densidade mensal dos focos de queimada na região norte do país para os meses correspondentes a estação seca durante o período de amostragem são apresentados na Figura 3. Observa-se que no início das amostragens (agosto de 2015) os focos estão mais concentrados na porção sul da bacia amazônica, mas alguns focos já estão presentes ao redor de Manaus e no norte do Pará; o mês de setembro de 2015 caracteriza-se pela maior concentração de focos de queimada próximos de Manaus, principalmente ao sul da mesma; em outubro, apesar de ainda em grandes números, ocorre uma diminuição dos focos próximos de Manaus em relação a setembro, porém há um aumento no norte do Pará e no Amapá; já em novembro e dezembro os focos diminuem ainda mais ao redor de Manaus e são bastante intensificados a leste de Manaus no estado do Pará e Maranhão. Enquanto isso, os meses de julho e agosto de 2016 apresentam baixo número de focos na região uma vez que representam o início da estação.

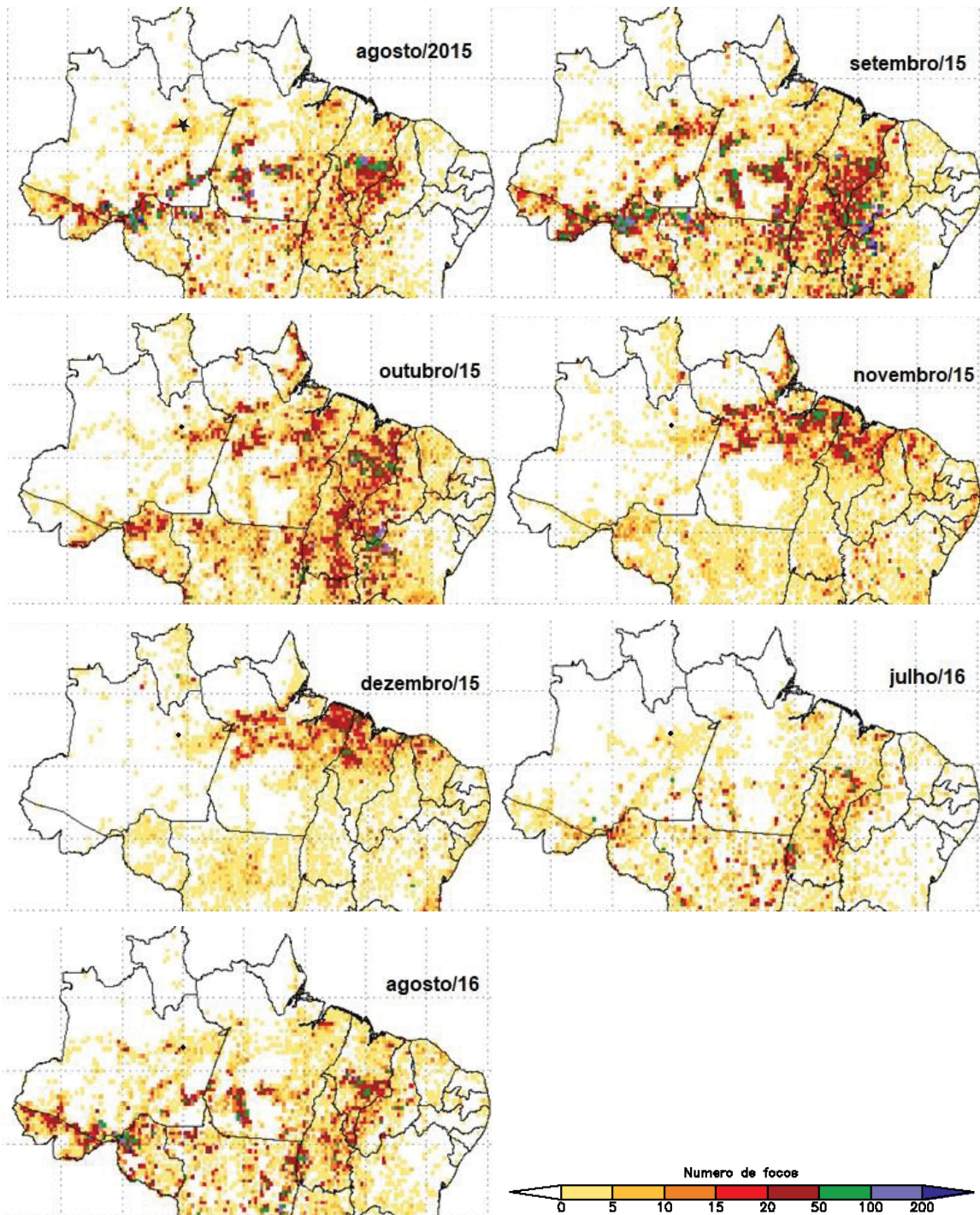


FIGURA 3 – DENSIDADE DO NÚMERO DE FOCOS DE QUEIMADAS REGISTRADOS PARA CADA MÊS DE ESTAÇÃO SECA DURANTE O PERÍODO DE AMOSTRAGEM
 FONTE: INPE (2017)

A região de Manaus possui ventos predominantes de leste e nordeste. A fim de investigar os padrões de transporte até a região de amostragem foram construídas rosas de distribuição dos ventos com dados horários da estação meteorológica da Universidade Estadual do Amazonas (UEA). As rosas de distribuição dos ventos foram

elaboradas para o período seco, chuvoso e para o considerado como de queimadas frequentes (Figuras 4, 5 e 6). Os dados de velocidade do vento foram classificados como calmos para velocidades menores do que $0,5 \text{ m s}^{-1}$ e não são representados graficamente. Durante todos os períodos os ventos predominaram de leste-nordeste, leste e leste-sudeste; não foram observados ventos mais rápidos do que 3 m s^{-1} . Durante as estações seca e chuvosa, aproximadamente 45% dos dados registrados foram considerados ventos calmos, enquanto que o restante variou, em geral, de $0,5$ a 2 m s^{-1} . Para o período de queimadas frequentes o padrão observado foi o mesmo, contudo os ventos calmos estiveram em menor proporção (33,8%). A Figura 7 traz a frequência de trajetórias reversas de quatro dias das massas de ar que atingiram o ponto de amostragem a cada seis horas para o período de queimadas frequentes. É possível observar que as trajetórias predominam de leste de Manaus, entrando no continente ao sul do Amapá.

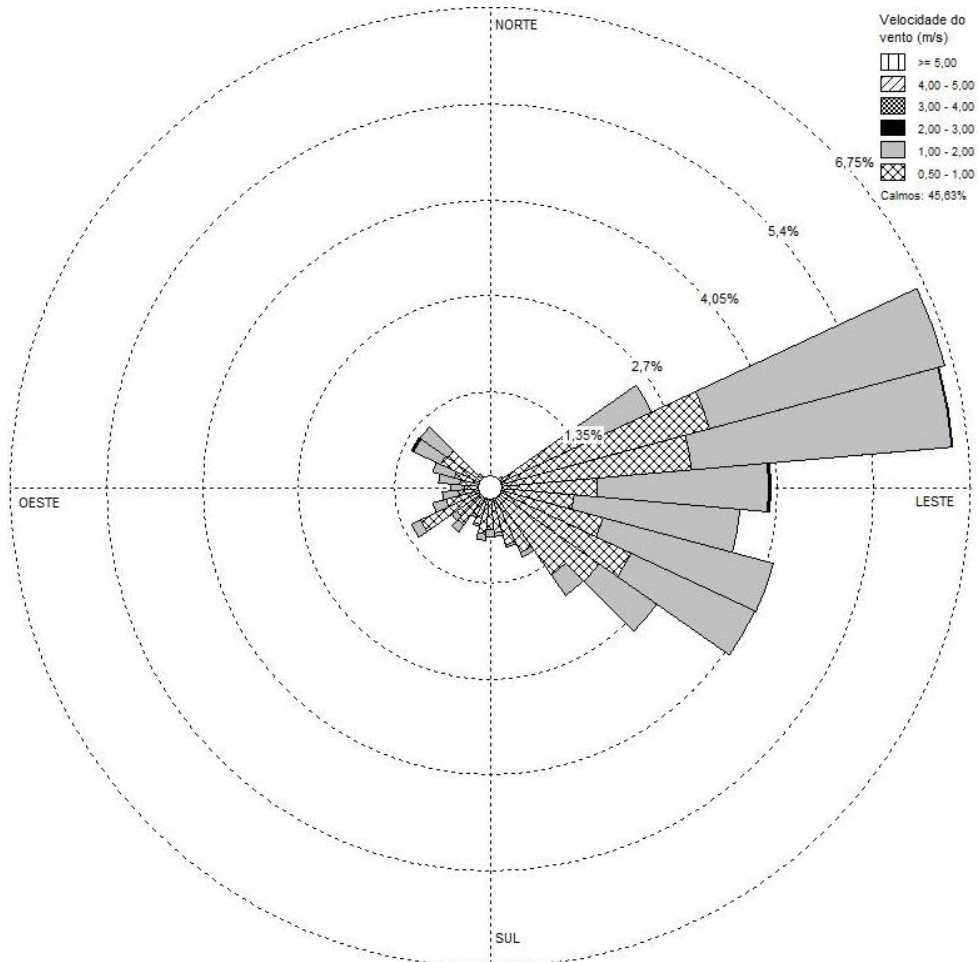


FIGURA 4– ROSA DE DISTRIBUIÇÃO DOS VENTOS PARA O PERÍODO DE AMOSTRAGEM DURANTE A ESTAÇÃO SECA

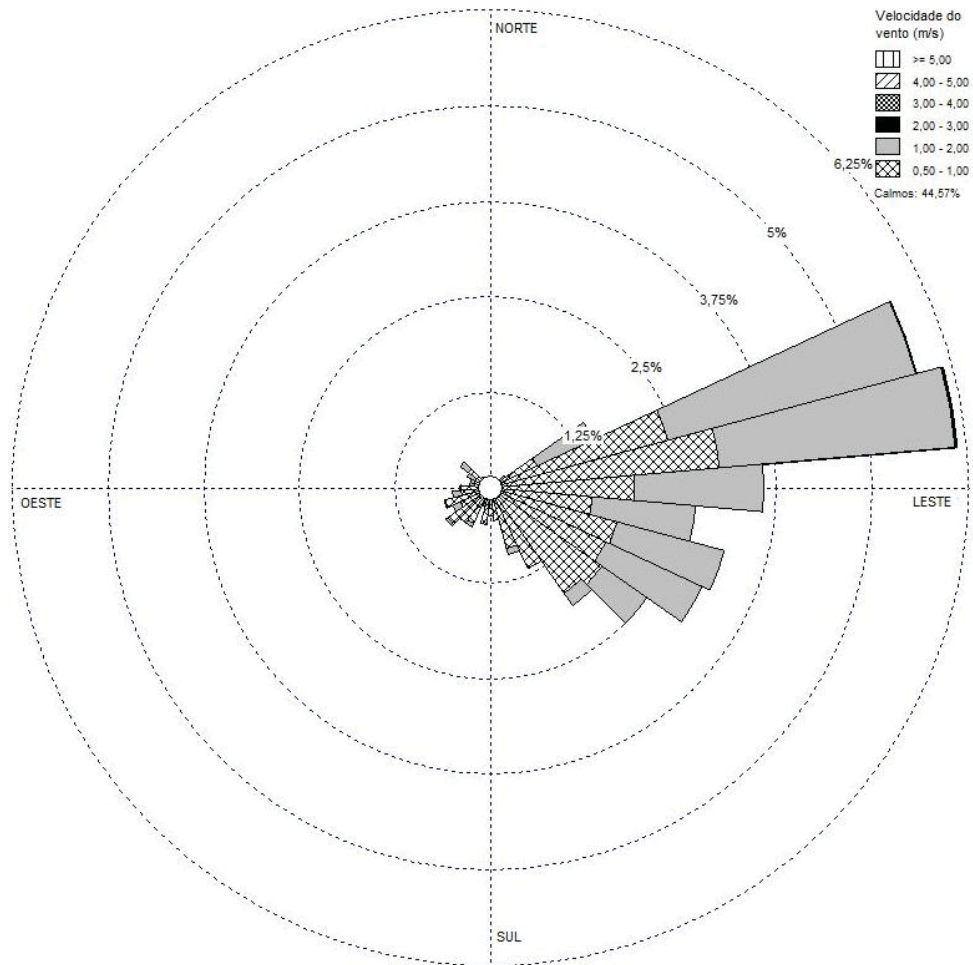


FIGURA 5 – ROSA DE DISTRIBUIÇÃO DOS VENTOS PARA O PERÍODO DE AMOSTRAGEM DURANTE A ESTAÇÃO CHUVOSA

Das figuras 3, 4 e 7 conclui-se que plumas provenientes da queima de biomassa podem ser transportadas para a cidade de Manaus. Uma possível rota é o transporte de longa distância proveniente de leste e nordeste do estado do Pará, que deve ter maior importância durante os meses de novembro e dezembro de 2015, quando os focos foram intensificados nessa região e diminuíram no entorno de Manaus; de acordo com trajetórias reversas calculadas através do modelo HYSPLIT – *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory model* (STEIN et al., 2015) as massas de ar levam de três a quatro dias para atingirem Manaus após adentrarem o continente em áreas com focos de queimada. Outra rota, que deve ter maior impacto nos meses de setembro e outubro de 2015, é o transporte de curta distância dos focos concentrados ao redor de Manaus; os ventos de leste-sudeste podem ser importantes para o transporte das plumas de queimada que ocorre ao Sul de Manaus – uma das

áreas de maior concentração de queimadas; as trajetórias reversas do HYSPLIT sugerem que essas plumas podem atingir Manaus de dois a menos de um dia após emitidas.

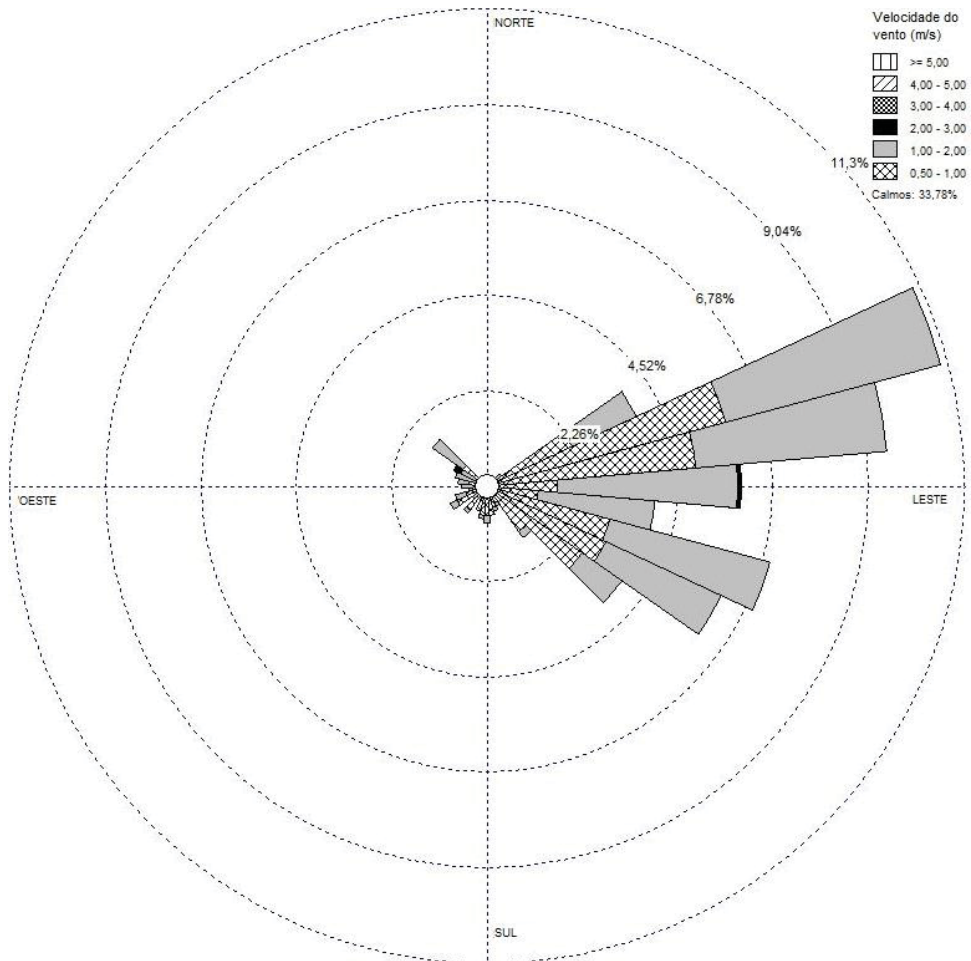


FIGURA 6 – ROSA DE DISTRIBUIÇÃO DOS VENTOS PARA O PERÍODO DE AMOSTRAGEM DURANTE O PERÍODO DE QUEIMADAS FREQUENTES

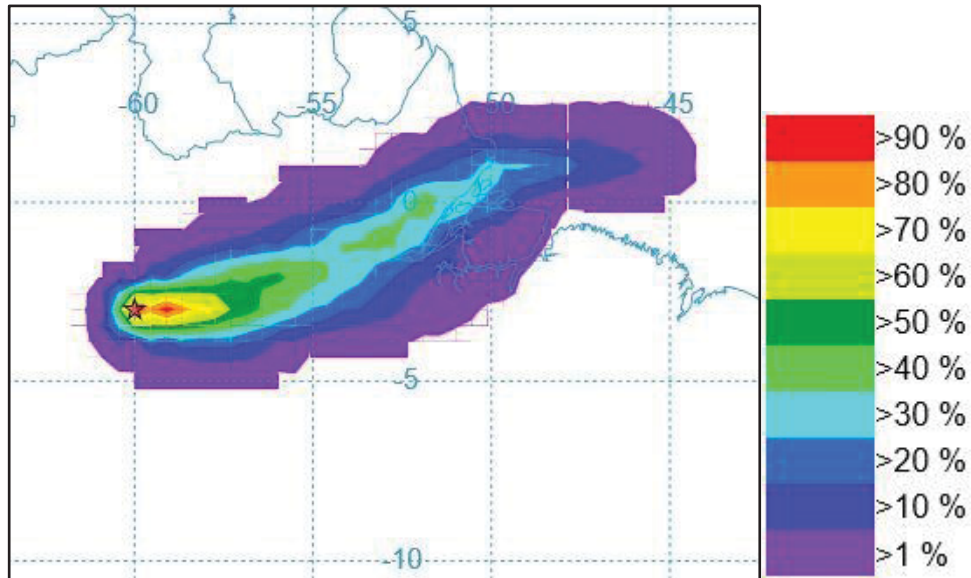


FIGURA 7 – DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIA DAS TRAJETÓRIAS DE MASSAS DE AR REVERSAS DE QUATRO DIAS ATÉ O PONTO DE AMOSTRAGEM CALCULADAS COM O MODELO HYSPLIT PARA O MÊS DE QUEIMADAS INETENSAS

NOTA: As trajetórias foram geradas a cada seis horas para o período de 15/09/2015 a 15/10/2015
 FONTE: NOAA Air Resources Laboratory (STEIN et al., 2015).

4.3 CONCENTRAÇÃO MÁSSICA E DE CARBONO NEGRO

Os dados diários de concentração de $MP_{2,5}$ e BC no período entre 15 de agosto de 2015 a 30 de agosto de 2016 são apresentados nas Figuras 8 e 9, enquanto que a Tabela 5 traz uma análise descritiva dos dados. Esta série temporal contém um total de 382 dias, porém, devido a limitações logísticas algumas amostras acumularam por mais de um dia. Então, apenas 194 amostras foram coletadas, das quais 46 foram amostradas por um período maior que 24 horas, variando de, na maioria dos casos, dois até onze dias. A prática de acumular o MP em um mesmo filtro durante alguns dias seguidos é comum em estudos na região amazônica, principalmente para obter massa suficiente para análise (ARTAXO et al., 2013). Para as amostras com período de amostragem maior que um dia, a concentração média obtida foi considerada para o período inteiro. Também, houve alguns períodos nos quais não foram realizadas amostragens e podem ser observados na Figura 8.

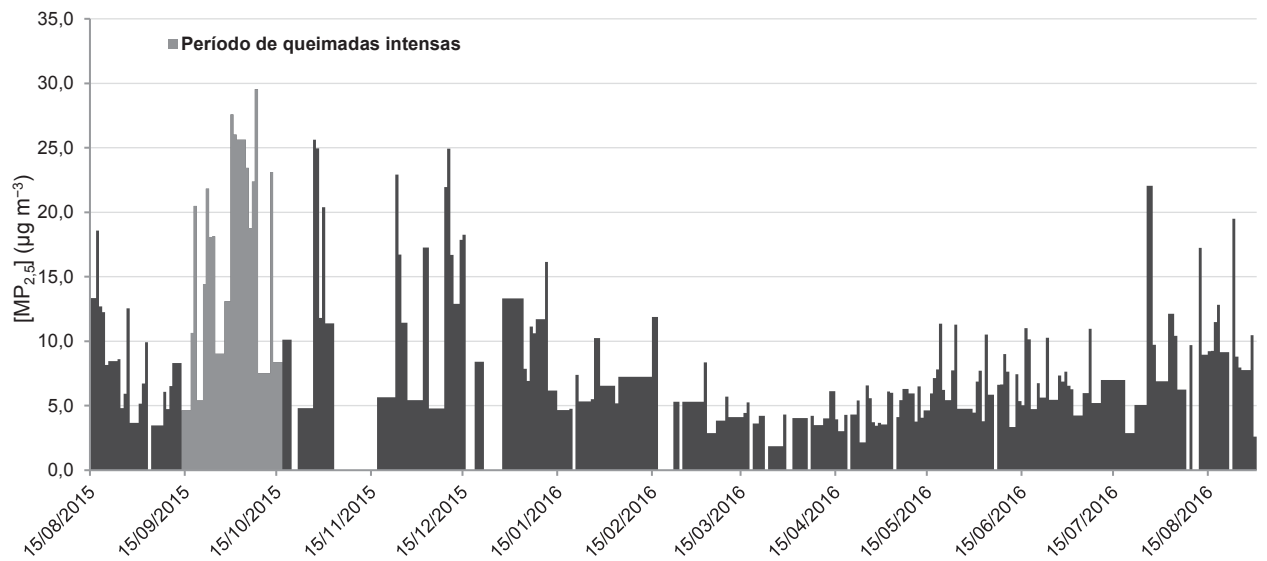


FIGURA 8 – SÉRIE TEMPORAL DAS CONCENTRAÇÕES DIÁRIAS DE $MP_{2,5}$ NA ATMOSFERA

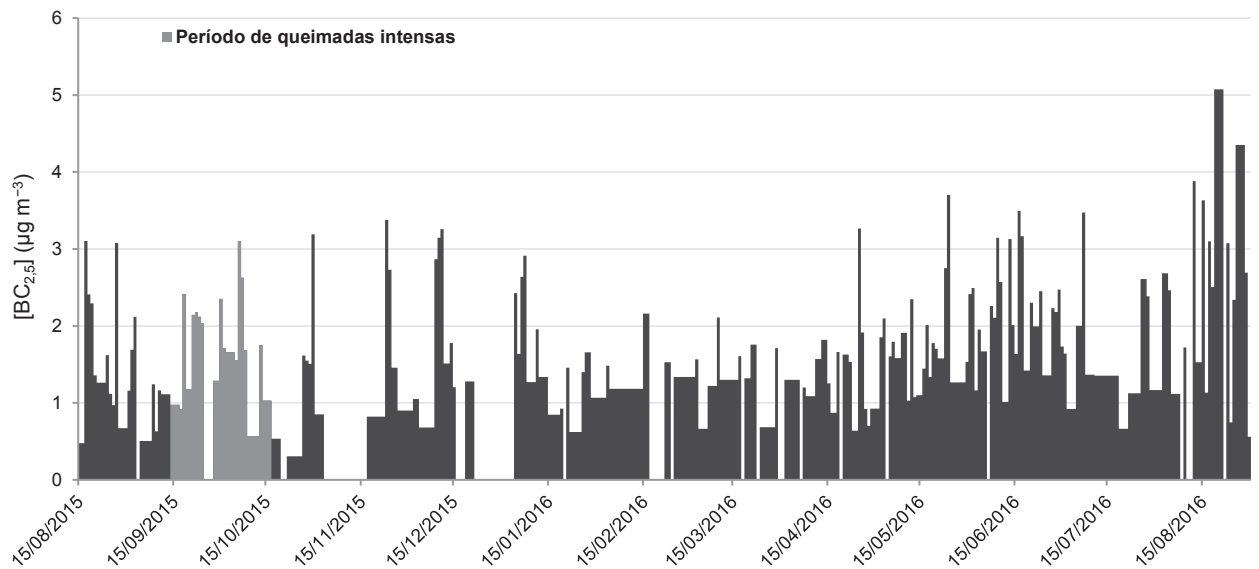


FIGURA 9 – SÉRIE TEMPORAL DAS CONCENTRAÇÕES DIÁRIAS DE CARBONO NEGRO (ASSOCIADO AO $MP_{2,5}$) NA ATMOSFERA

TABELA 5– MÉDIAS E DESVIOS PADRÕES DAS CONCENTRAÇÕES EM $\mu\text{g m}^{-3}$ DE $MP_{2,5}$ e BC ASSOCIADO PARA INTERVALOS DE INTERESSE DO PERÍODO ESTUDADO

	Estação Chuvosa		Estação Seca		Período de queimadas frequentes	
	Média	N	Média	N	Média	N
$MP_{2,5}$	$5,93 \pm 2,56$	167	$10,19 \pm 6,23$	170	$14,69 \pm 8,15$	33
BC	$1,49 \pm 0,60$	164	$1,54 \pm 1,01$	163	$1,49 \pm 0,66$	30
BC/MP (%)	$0,27 \pm 0,08$	164	$0,17 \pm 0,10$	163	$0,11 \pm 0,05$	30

Nota: N representa o número de dias utilizados para compor a média do período com amostras acima do limite de quantificação.

A Figura 8 mostra que a concentração de $MP_{2,5}$ em Manaus obteve maiores valores durante a estação seca (julho a dezembro), principalmente para os meses de setembro a novembro de 2015 quando foi registrado quantidade de focos de queimada acima do normal para a região. A concentração mínima encontrada foi de $1,87 \mu\text{g m}^{-3}$ e a máxima de $29,55 \mu\text{g m}^{-3}$. A concentração média encontrada para a estação seca de $10,19 \pm 6,23 \mu\text{g m}^{-3}$ está próxima da encontrada por Barbosa (2014) de $11,60 \mu\text{g m}^{-3}$. A diferença encontrada com a média da mesma estação de Andrade Filho et al. (2013) que foi de $20,60 \mu\text{g m}^{-3}$ pode ser explicada por serem de períodos distintos pela metodologia de medição indireta utilizada pelos autores. Para a estação chuvosa, novamente a média encontrada está próxima da encontrada por Barbosa (2014) e duas vezes menor do que a encontrada por Andrade Filho et al. (2013). Os valores de $MP_{2,5}$ encontrados durante a estação seca são intermediários entre os valores encontrados em região pristina próxima de Manaus ($7,40 \mu\text{g m}^{-3}$) e em região de pasto no sul da Amazônia ($27,9 \mu\text{g m}^{-3}$) reportados por Arana et al. (2014). Isto evidencia o fato de que mesmo Manaus sendo um centro urbano atingido por plumas de queima de biomassa, os níveis de $MP_{2,5}$ são inferiores do que os da porção sul da Amazônia que podem chegar a uma média de $67 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação seca (ARTAXO et al., 2002). Durante o período considerado de queimadas frequentes (14/09/2015 – 16/10/2015) a média de $MP_{2,5}$ foi de $14,69 \pm 8,15 \mu\text{g m}^{-3}$, valor semelhante aos de centros urbanos como Curitiba, Belo Horizonte e Porto Alegre, enquanto que, a média do período inteiro é semelhante com a de Recife (MIRANDA et al., 2012).

A Organização Mundial da Saúde (WHO) recomenda o limite de $25 \mu\text{g m}^{-3}$ para concentração média diária de $MP_{2,5}$ em centros urbanos (WHO, 2006). Esse limite foi ultrapassado sete vezes durante o período de amostragem; todas elas ocorreram nos meses de setembro e outubro de 2015, sendo o maior valor $29,55 \mu\text{g m}^{-3}$, encontrado em 08/10/2015. A WHO também recomenda o limite anual médio de $10 \mu\text{g/m}^3$ o qual não foi atingido quando considerada a média entre os períodos chuvoso e seco.

As concentrações de BC associado ao $MP_{2,5}$ apresentaram uma distribuição constante ao longo do período estudado, com média para a estação seca de $1,54 \pm 1,01 \mu\text{g m}^{-3}$ e de $1,49 \pm 0,60 \mu\text{g m}^{-3}$ para a estação chuvosa. Porém a maioria dos picos de concentração de BC ocorreram na estação seca (Figura 9), chegando a $5,08 \mu\text{g m}^{-3}$. Barbosa (2014) encontrou valores um pouco mais elevados, principalmente para estação seca ($\sim 2,4 \mu\text{g m}^{-3}$). Arana et al. (2014) encontrou valores 3 vezes

menores do que os observados no presente estudo na estação seca em região pristina da Amazônia central, porém na região sul os valores chegaram a $2,4 \mu\text{g m}^{-3}$.

Por meio da divisão da concentração de BC encontrada pela concentração de massa do MP obtém-se a fração do $\text{MP}_{2,5}$ composta por BC. Essa tendência é mostrada na Figura 10. O período de estação seca apresentou uma menor fração de BC no MP, enquanto que as concentrações de BC na atmosfera permaneceram uniformes durante todo o período analisado (Figuras 10 e 9). Isso pode ser explicado devido ao aumento na emissão de MP proveniente da queima de biomassa na estação seca (Figura 8) aumentando a proporção de carbono marrom (BrC) no MP. Em outras palavras, a caracterização de BC realizada nesse estudo tem como alvo apenas a fuligem proveniente da queima de combustíveis fósseis (HAN et al. 2007, 2010), a qual aumenta a absorção de luz no espectro infravermelho (880 nm); porém o aumento da massa de $\text{MP}_{2,5}$ durante a estação seca está associado a queima de biomassa, a qual absorve mais luz no espectro ultravioleta (370 nm). Durante a estação chuvosa, a massa de BC corresponde a 27% do $\text{MP}_{2,5}$, equivalente a porcentagem reportada para cidade de Curitiba (26%) e Recife (26%) (MIRANDA et al., 2012). Na estação seca a fração reduz para 17%, próxima da encontrada por Barbosa (2014) em Manaus (21%).

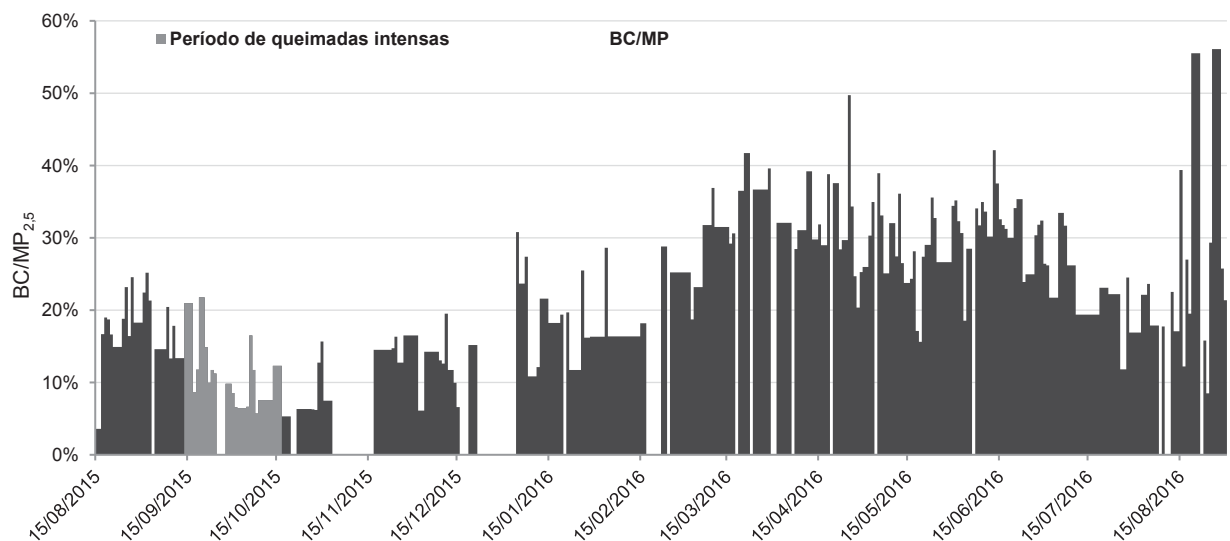


FIGURA 10 – SÉRIE TEMPORAL DA FRAÇÃO DE *BLACK CARBON* NO $\text{MP}_{2,5}$ AMOSTRADO

4.4 CONCENTRAÇÕES ELEMENTARES

Todas as amostras de MP_{2,5} coletadas foram analisadas por EDXRF a fim de determinar concentrações elementares. Os limites de detecção e quantificação para cada elemento são apresentados no Anexo 1. Dessa forma, os resultados são apresentados através das médias representativas de cada período de interesse na Tabela 6 e de gráficos *boxplot* na Figura 11 a fim de visualizar a distribuição e ocorrência de eventos extremos.

TABELA 6 – MÉDIAS E DESVIOS PADRÕES DAS CONCENTRAÇÕES EM ng m⁻³ DE ELEMENTOS ASSOCIADOS AO MP_{2,5} PARA INTERVALOS DE INTERESSE DO PERÍODO ESTUDADO

	Estação Chuvosa		Estação Seca		Período de queimadas frequentes	
	Média	N	Média	N	Média	N
Al	101,64 ± 110,80	105	66,01 ± 72,91	87	45,10 ± 23,58	26
Si	220,27 ± 239,57	102	122,72 ± 145,12	85	77,94 ± 36,23	24
Cr	1,18 ± 1,00	82	1,12 ± 2,08	71	0,63 ± 0,40	9
Cu	2,41 ± 3,35	84	4,06 ± 5,36	61	0,67 ± 0,52	6
Pb	3,41 ± 4,90	67	3,03 ± 2,35	23	1,33 ± 0,00	1
Fe	93,10 ± 68,22	106	59,54 ± 54,51	87	39,97 ± 25,15	26
Co	0,54 ± 0,25	15	0,37 ± 0,27	6	0,33 ± 0,34	4
Ti	8,12 ± 7,64	105	5,13 ± 5,01	95	3,93 ± 2,31	26
Mn	4,36 ± 3,38	81	3,77 ± 3,08	54	2,40 ± 1,15	7
Se	1,03 ± 0,83	101	0,94 ± 0,67	55	0,83 ± 0,58	17
Pt	0,04 ± 0,00	11	ND	0	ND	0
Sn	ND	0	ND	0	ND	0
S	205,58 ± 113,21	168	315,64 ± 172,36	145	346,17 ± 157,63	26
Sr	1,11 ± 0,89	54	1,06 ± 1,04	19	0,69 ± 0,35	2
Br	3,14 ± 2,37	120	4,40 ± 3,03	127	4,21 ± 2,29	19
P	35,47 ± 25,36	91	38,99 ± 24,10	48	26,46 ± 15,92	11
Na	279,83 ± 242,66	93	282,75 ± 280,63	110	143,05 ± 108,00	12
Cl	1,84 ± 0,00	2	10,33 ± 0,00	1	ND	0
K	55,82 ± 56,64	102	93,72 ± 64,37	143	99,41 ± 53,43	24
Mg	84,51 ± 59,60	167	91,90 ± 68,32	142	101,10 ± 68,83	20
Ca	34,34 ± 38,21	167	23,42 ± 35,29	147	14,03 ± 13,32	25
Zn	4,38 ± 3,97	108	4,42 ± 5,71	79	1,69 ± 1,07	4

Nota: N representa o número de dias utilizados para compor a média do período com amostras acima do limite de quantificação.

As concentrações médias de S e K foram estatisticamente superiores (teste-T, p -valor < 0,05) durante a estação seca quando comparadas com a chuvosa, sendo observado o maior valor para o período de queimadas frequentes quando este é avaliado separadamente. Além disso, as séries temporais desses elementos estão positivamente correlacionadas ($R_{\text{Pearson}} = 0,71$; p -valor < 0,05). Estas observações

confirmam a relação desses elementos na fração fina do MP com emissões da queima de biomassa (YAMASSOE et al., 2000).

Durante a estação chuvosa a concentração média de enxofre na fração fina do MP foi de $205,58 \pm 113,21 \text{ ng m}^{-3}$, a qual é um pouco maior do que valores geralmente encontrados em regiões não urbanas da bacia amazônica (76 a 170 ng m^{-3}) (ECHALAR et al., 1998; ARTAXO et al., 2002; ARANA et al., 2014). A concentração obtida está de acordo com valores já encontrados dentro da região urbana de Manaus (218 ng m^{-3}) (BARBOSA, 2014). Isto é esperado uma vez que Manaus é o maior centro urbano da região e as emissões antrópicas são constantes durante o ano inteiro. A concentração média de enxofre elementar aumenta por um fator de 1,5 durante a estação seca ficando próxima de valores encontrados nesta estação em região de floresta pristina por Arana et al. (2014) (360 ng m^{-3}) e na cidade de Cuiabá por Echalar et al. (1998) (400 ng m^{-3}). Porém, regiões da bacia amazônica impactadas pela queima de biomassa podem apresentar concentrações até quatro vezes maiores (ARTAXO et al., 2002). Os valores observados são menores do que os encontrados no RJ e SP por Miranda et al. (2012), mas estão próximos dos de Belo Horizonte, Porto Alegre, Curitiba e Recife.

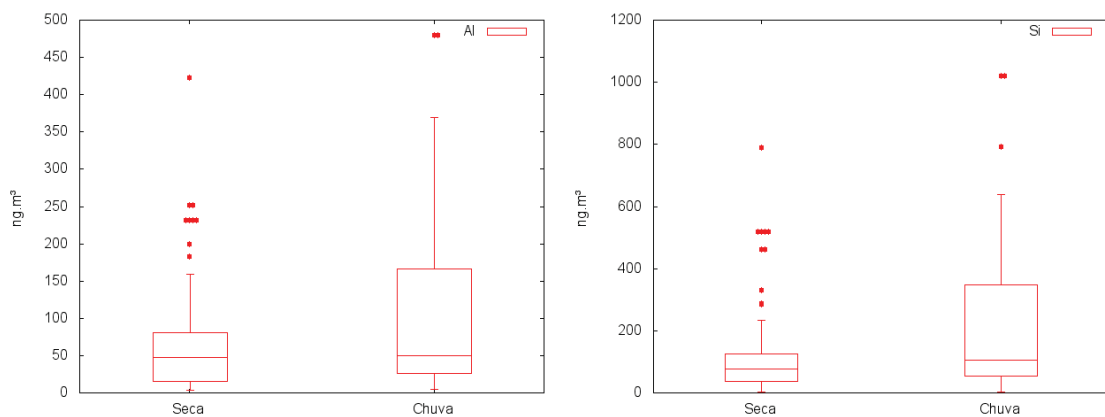


FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO *BOXPLOT* DA CONCENTRAÇÃO EM ng m^{-3} DOS ELEMENTOS ASSOCIADOS AO $\text{MP}_{2,5}$ (CONTINUA)

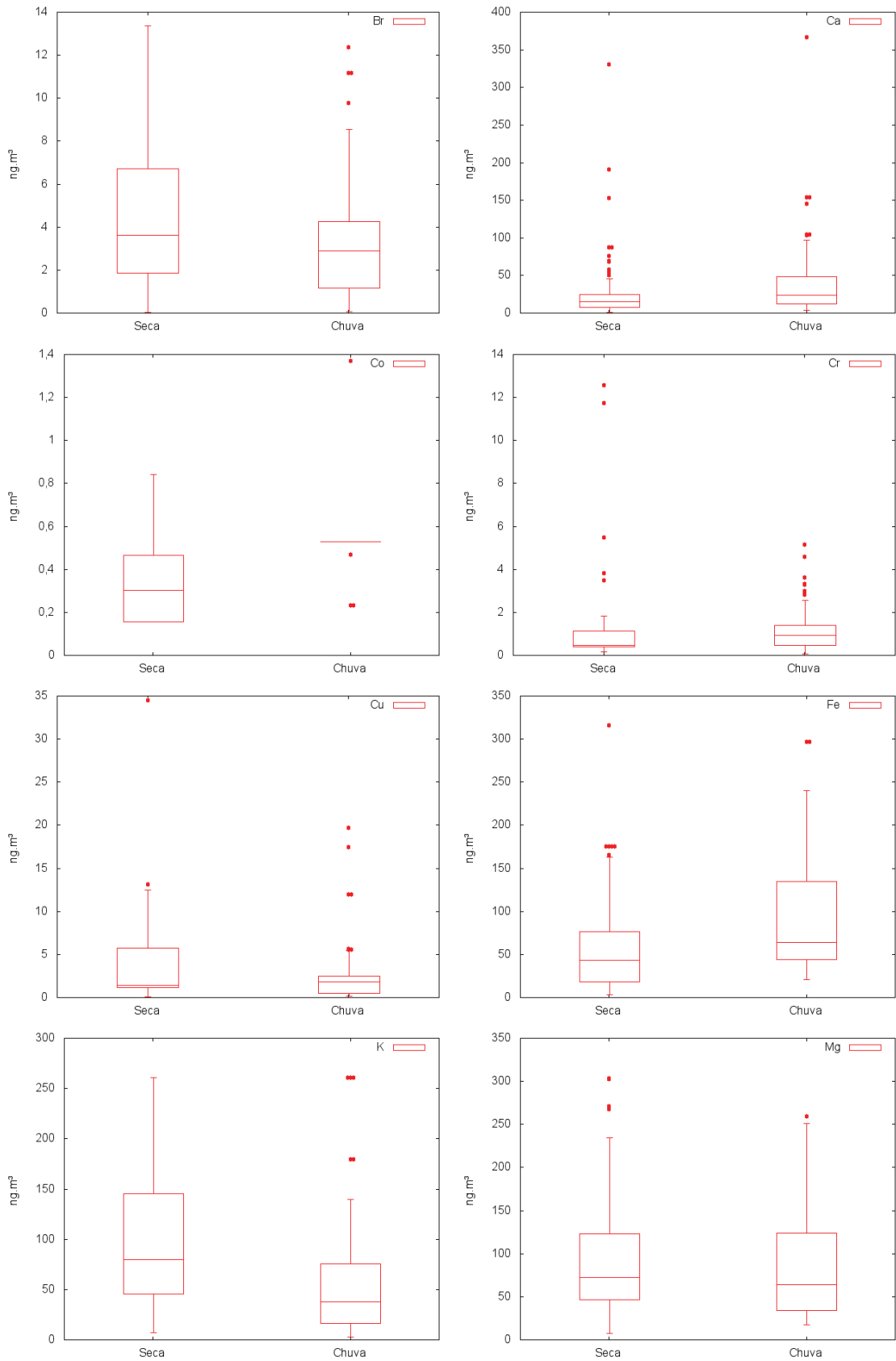


FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO *BOXPLOT* DA CONCENTRAÇÃO EM ng.m^{-3} DOS ELEMENTOS ASSOCIADOS AO $\text{MP}_{2,5}$ (CONTINUAÇÃO)

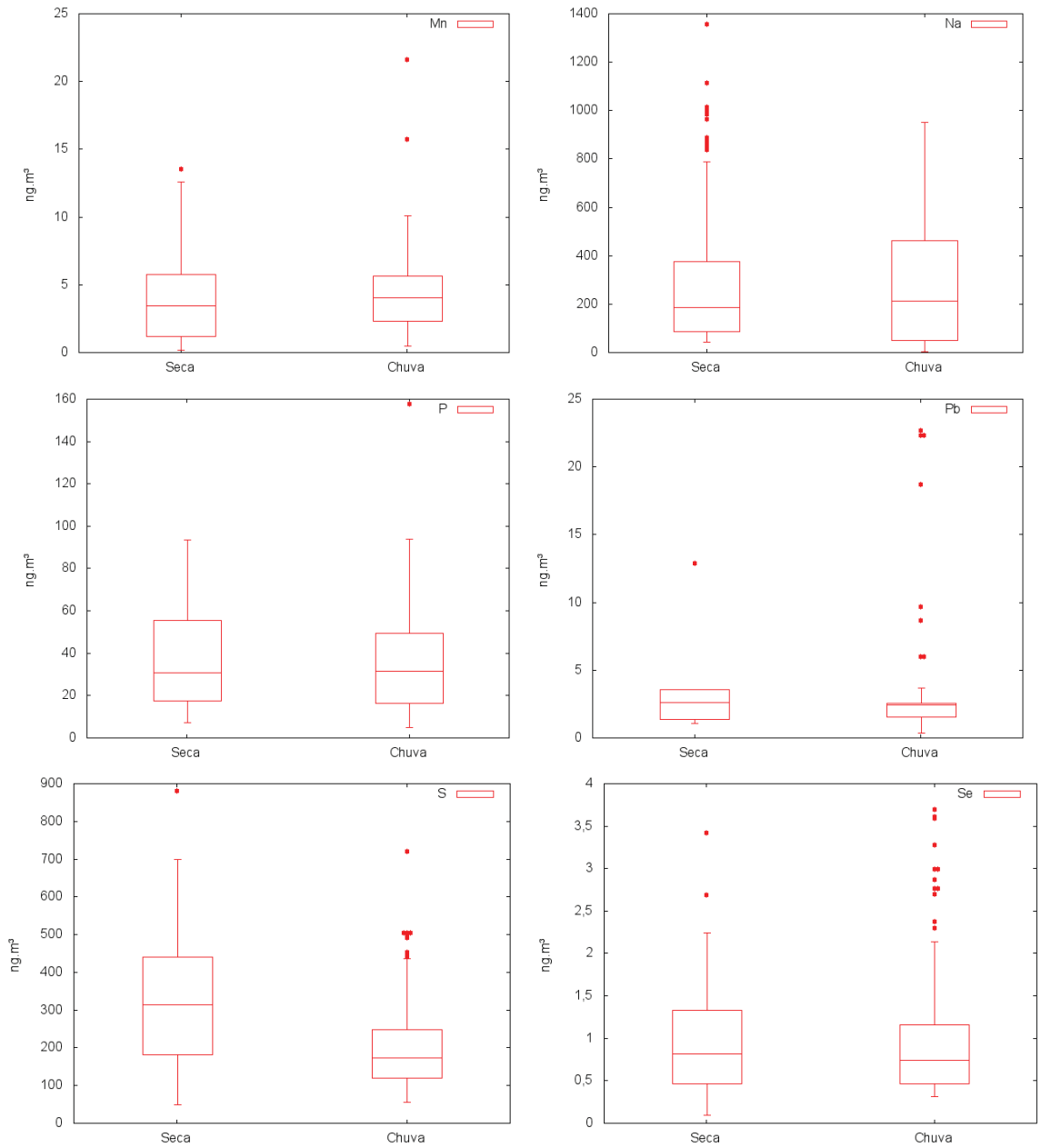


FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO *BOXPLOT* DA CONCENTRAÇÃO EM ng.m^{-3} DOS ELEMENTOS ASSOCIADOS AO $\text{MP}_{2,5}$ (CONTINUAÇÃO)

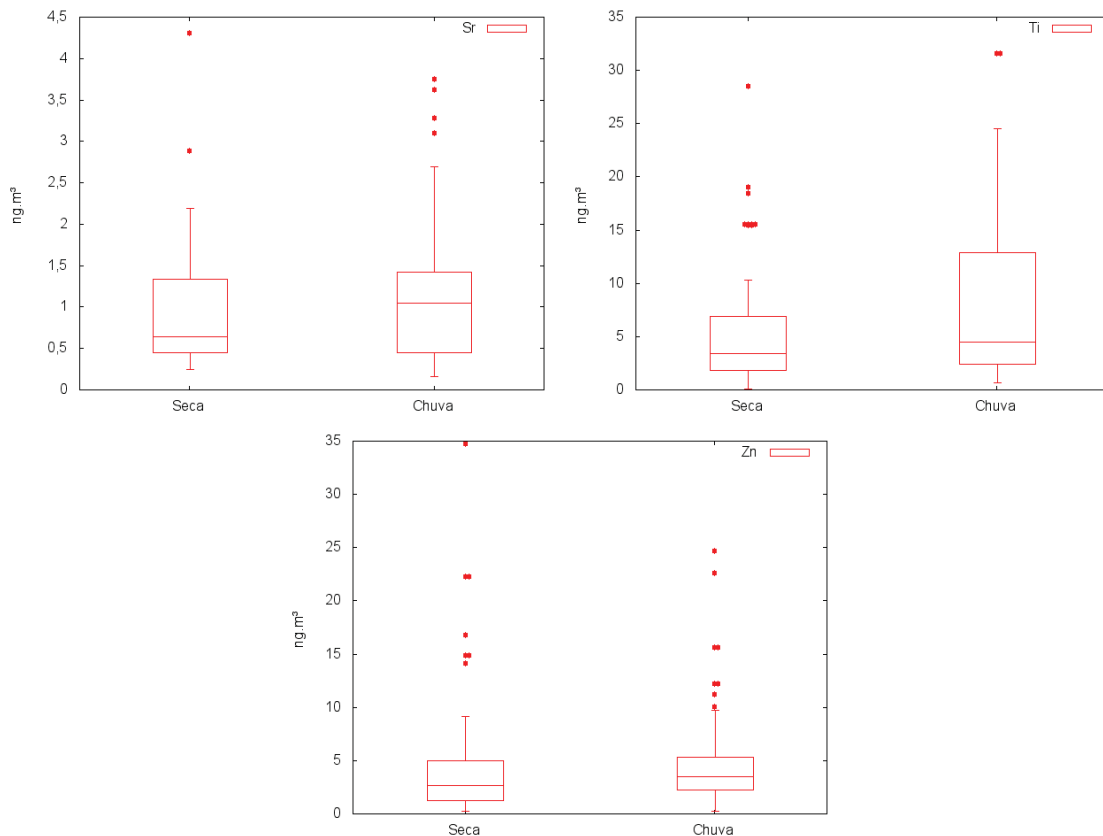


FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO BOXPLOT DA CONCENTRAÇÃO EM ng m^{-3} DOS ELEMENTOS ASSOCIADOS AO $\text{MP}_{2,5}$ (CONCLUSÃO)

A concentração média de potássio encontrada durante a estação chuvosa foi de $55,82 \pm 56,64 \text{ ng m}^{-3}$, próxima de valores reportados para esta estação por Arana et al. (2014) (37 e 58 ng m^{-3}) e Artaxo et al. (2002) ($26,2$ e $33,5 \text{ ng m}^{-3}$). Durante a estação seca a concentração média aumentou por um fator de dois. Essa concentração fica próxima da encontrada durante o verão nas seis cidades monitoradas por Miranda et al. (2012). Porém, durante a estação seca, regiões da bacia amazônica podem apresentar concentrações de K no MP fino até onze vezes maiores (ARTAXO et al., 2002) (506 e 1109 ng m^{-3}).

Outros elementos que tiveram suas concentrações significativamente maiores na estação seca do que na chuvosa foram o Br e o Cu, comportamento também observado por Arana et al. (2014). Concentrações de Br na fração fina do MP já foram correlacionadas com a queima de biomassa (ARTAXO et al., 1994; GUYON et al., 2003).

Os elementos crustais Si, Al, Fe, Ca e Ti apresentaram concentrações significativamente superiores durante a estação chuvosa (teste-T; p -valor $< 0,05$). Este

padrão também é observado em diversos estudos realizados em regiões próximas de Manaus (ARTAXO et al., 2013; ARANA e ARTAXO, 2014; ARANA et al., 2014). Além disso, as séries temporais desses elementos apresentaram alta correlação (R_{Pearson} entre 0,67 e 0,69 – ANEXO 4). Essas observações podem ser explicadas por eventos sazonais de transporte de poeira do deserto do Sahara para a bacia amazônica durante o período de janeiro a maio (ANSMANN et al., 2009; BAARS et al., 2011). Com o intuito de investigar a possibilidade de transporte de partículas do continente africano durante o período de estudo, foram analisadas trajetórias reversas de treze dias das massas de ar que atingiram o ponto de amostragem no dia em que foram observadas as maiores concentrações dos elementos crustais (15/02/2016); utilizou-se o modelo HYSPLIT considerando três diferentes altitudes de chegada das massas de ar (250 m, 300 m e 1500 m), que estão dentro da zona de mistura convectiva influenciando a composição da atmosfera na altura de amostragem; os resultados apresentados na Figura 12 mostram que as trajetórias vêm da região do deserto do Sahara e atingem Manaus aproximadamente 8 dias após deixar o continente africano, como também reportado por Ansmann et al. (2009) e Baars et al. (2011) para outros períodos. O aumento da concentração de elementos crustais durante a estação chuvosa em regiões pristinas da bacia amazônica geralmente está associado com aumento da concentração de Na e Cl devido às trajetórias das massas de ar passarem sobre o oceano atlântico (ARANA e ARTAXO, 2014). No presente estudo a concentração média de Na no $\text{MP}_{2,5}$ não apresenta diferença significativa entre as estações indicando que o ambiente urbano pode apresentar emissões sobressalentes desse elemento. Contudo, a distribuição apresentada na forma de *boxplots* mostra que a média aritmética de Na durante a estação seca é deslocada para cima devido à ocorrência de alguns valores extremos.

Os elementos P e Sr são indicadores de fontes biogênicas da fração fina do MP (ARTAXO e HANSSON, 1995; ARANA e ARTAXO, 2014). A concentração média de P encontrada nesse estudo foi de $35,47 \pm 25,36 \text{ ng m}^{-3}$ durante a estação chuvosa e $38,99 \pm 24,10 \text{ ng m}^{-3}$ durante a seca. Este valor supera, por um fator de 3 a 10, valores já reportados durante a estação chuvosa em regiões rurais, urbanas ou de floresta na bacia amazônica (ECHALAR et al., 1998; ARTAXO et al., 2002; GUYON et al., 2003; ARANA et al., 2014; BARBOSA et al., 2014). Entretanto, para a estação seca o valor observado está de acordo com concentrações encontradas quando houve forte

influência da queima de biomassa nessa estação (ARTAXO et al., 2002; GUYON et al., 2003). Esta concentração é compatível com a encontrada na cidade de São Paulo durante o verão por Miranda et al. (2002), mas superior às demais capitais brasileiras avaliadas, por um fator de 3,5 a 18. O fósforo é um nutriente limitante para a floresta amazônica e o segundo macronutriente mais importante para o crescimento de plantas (SCHACHTMAN et al., 1998). Apesar de o transporte de poeira africana ser considerada uma importante fonte de nutrientes (BAARS et al., 2011), estudos já realizados não mostram concentrações superiores a 14 ng m^{-3} de P associado ao MP fino em regiões não urbanas da bacia amazônica durante a estação chuvosa (Tabela 2). Wang et al. (2015) alertam para o fato de que 30% do P atmosférico tem origem antrópica, basicamente da queima de carvão e biomassa, o que pode ser uma fonte de nutrientes para florestas tropicais. Portanto, o $\text{MP}_{2,5}$ emitido em Manaus pode atuar como fonte de nutrientes para as florestas de entorno. Assim como para o P, o Sr não apresentou diferença significativa entre as concentrações da estação seca e chuvosa e sua concentração ($\sim 1 \text{ ng m}^{-3}$) está de acordo com as encontradas durante a estação chuvosa por Arana et al. (2014) e estação seca por Echalar et al. (1998).

As concentrações médias da maioria dos elementos associados com emissões antrópicas e queima de combustíveis fósseis não apresentaram diferença significativa entre as estações do ano (Cr, Mn, Zn e Pb). As baixas concentrações de Cr medidas estão de acordo com a média das seis cidades brasileiras avaliadas por Miranda et al. (2002). O Mn obteve concentrações compatíveis com as observadas na cidade do Rio de Janeiro (MIRANDA et al., 2002), assim como, com as observadas na bacia amazônica durante a estação seca em região de pasto (ARTAXO et al., 2002) e em período de grande influência do transporte de poeira africana na estação chuvosa (FORMENTI et al., 2001). Já o Pb apresentou concentrações similares com as observadas em Belo Horizonte (MIRANDA et al., 2002), em Alta Floresta e Porto Velho quando prevaleceu a influência da queima de biomassa (MAENHAUT et al., 2002; ARANA et al., 2014). O elemento Zn pode estar associado com emissões biogênicas, mas também é relacionado com emissões veiculares. Sua concentração média observada é inferior às observadas em outras cidades brasileiras por Miranda et al. (2002) e está de acordo com às medidas em alguns locais da bacia amazônica durante a estação seca (ECHALAR et al., 1998; ARTAXO et al., 2002; GUYON et al., 2003).

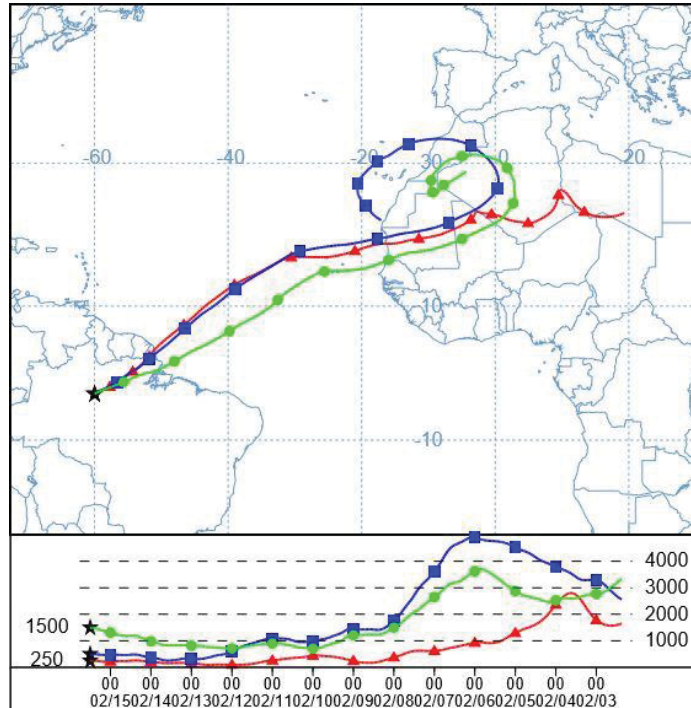


FIGURA 12 – TRAJETÓRIAS REVERSAS DE 13 DIAS CALCULADAS ATRAVÉS DO MODELO HYSPLIT SENDO O PONTO FINAL O LOCAL DE AMOSTRAGENS EM MANAUS NO DIA 15/02/2016

NOTA: Na parte inferior mostra-se o perfil de altitude (em m) ao longo do tempo.
 FONTE: NOAA Air Resources Laboratory (STEIN et al., 2015).

O Se atmosférico pode ter origem natural, principalmente proveniente de emissões marinhas de vapores orgânicos de Se, ou antrópica, predominantemente através da queima de carvão, a qual produz Se particulado ou vapores inorgânicos de Se que podem condensar no MP (WEN e CARIGNAN, 2007). As concentrações médias de Se encontradas no MP_{2,5} durante ambas as estações ($\sim 1 \text{ ng m}^{-3}$) são próximas às encontradas na cidade de Recife (MIRANDA et al., 2002), bem como, das medidas em Alta Floresta durante a estação seca (ECHALAR et al., 1998).

4.4.1 Fator de enriquecimento

As concentrações elementares de cada amostra foram utilizadas para o cálculo do fator de enriquecimento (FE) de cada elemento através da Equação 3. As concentrações crustais, ou seja, as concentrações esperadas de cada elemento na crosta terrestre, reportadas por Mason et al. (1966) são apresentadas no Anexo 2. O elemento escolhido como referência (c_{REF}) foi o Ti, por ter como fonte de emissão, majoritariamente, a crosta terrestre e por, dentre os elementos com a mesma

característica, apresentar o maior número de amostras com concentração quantificada. Os FEs médios obtidos para cada elemento são apresentados na Figura 13. Valores próximos de um indicam que determinado elemento tem origem crustal, enquanto que valores superiores a dez sugerem que o elemento está muito enriquecido e é originado majoritariamente de emissões antropogênicas (LIU et al, 2003).

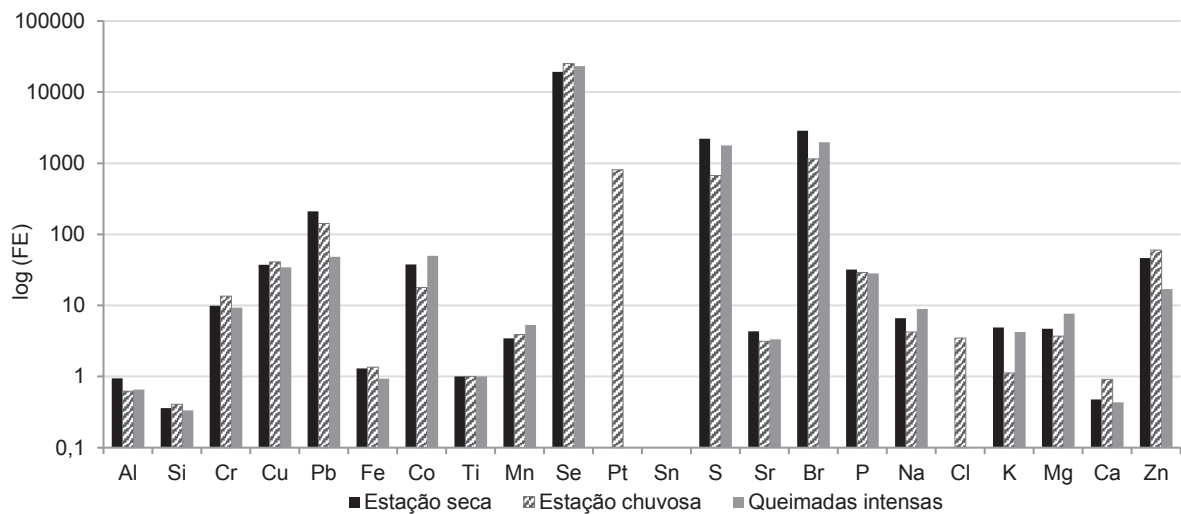


FIGURA 13 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS FATORES DE ENRIQUECIMENTO DOS ELEMENTOS ASSOCIADOS AO MP_{2,5}

Elementos geralmente associados com a composição da crosta terrestre (Al, Si, Fe, Ti e Ca) apresentam FEs próximos de um, indicando que são provenientes da ressuspensão de poeira.

Assim como discutido na seção anterior os elementos Cr, Cu, Pb, Se, Br e Zn são geralmente associados com atividades industriais ou com a queima de combustíveis fósseis. De fato, esses elementos mostram-se enriquecidos quando comparados com a composição média da crosta terrestre global (Figura 13). O maior FE dentre todos os elementos foi o Se, fato também relatado para a cidade de Curitiba por Polezer et al. (2017), o que provavelmente ocorre devido às concentrações crustais desse elemento serem extremamente baixas quando comparadas com as emissões por queima de combustíveis fósseis.

O enxofre encontra-se três vezes mais enriquecido durante a estação seca do que na estação chuvosa devido à influência da queima de biomassa, da qual o sulfato é o principal componente (YAMASSOE et al., 2000). Porém, durante a estação

chuvosa o S também está enriquecido, isto porque, são diversas as origens deste elemento no MP fino, desde a formação de aerossóis secundários a partir da condensação de COVs de origem antrópica e biogênica até de emissões de sulfatos gerados pela queima de combustíveis. O potássio, que quando na fração fina do MP é considerado um traçador de queimadas, também está mais enriquecido durante a estação seca (FE = 4,88) do que na chuvosa (FE = 1,12). Segundo a interpretação sugerida na metodologia, os valores de FE apresentados sugerem que o potássio estaria pouco enriquecido (FE entre 4 e 10) durante a estação seca e não enriquecido durante a estação chuvosa. Guyon et al. (2003) afirmam que o potássio pode, na verdade, estar ainda mais enriquecido do que o sugerido pelos FEs baseados na composição média da crosta global pelo fato da poeira do solo amazônico ser pobre em K como sugerido por Artaxo et al. (1990). O bromo é outro elemento que apresenta um significativo aumento no FE para a estação seca por um fator de 2,5, sugerindo que as queimadas podem ter influência relevante além das contribuições industriais.

Outro elemento que também se mostrou enriquecido foi o fósforo (FE = 30,0). Como discutido na seção anterior, além de ser emitido no MP gerado pela queima de biomassa, a queima de carvão também é uma fonte importante deste nutriente.

4.5 ÍONS SOLÚVEIS

As amostras analisadas por cromatografia de íons foram selecionadas de acordo com a metodologia utilizada pelo INCT (MIRANDA et al., 2012) e Barbosa (2014). Foram selecionadas duas amostras por semana variando os dias da semana escolhidos a cada semana.

Os limites de detecção e quantificação para cada analito foram estabelecidos de acordo com INMETRO (2016), que afirma que para análises em nível de traços é recomendado adotar o limite de quantificação como a concentração mais baixa da curva analítica. Da mesma forma, o limite de detecção foi estimado considerando que este é 3,3 vezes menor que o limite de quantificação. Os limites de quantificação para cada analito são apresentados no Anexo 3.

Os resultados com as concentrações médias de cada íon solúvel em água associados ao MP_{2,5} são apresentados na Tabela 7. A fim de visualizar a dispersão

dos dados e a presença de dados extremos, os resultados também são apresentados em gráficos *boxplots* (Figuras 14 e 15).

TABELA 7 – MÉDIAS E DESVIOS PADRÕES DAS CONCENTRAÇÕES EM ng m^{-3} DE CÁTIONS E ÂNIONS ASSOCIADOS AO $\text{MP}_{2,5}$ PARA INTERVALOS DE INTERESSE DO PERÍODO ESTUDADO

	Estação Chuvosa		Estação Seca		Queimadas frequentes		Período inteiro	
	Média	N	Média	N	Média	N	Média	N
<i>Ânions</i>								
Fluoreto	2,12 ± 2,05	81	3,75 ± 2,93	99	5,64 ± 3,38	29	3,02 ± 2,69	180
Acetato	2,27 ± 3,16	42	4,55 ± 4,29	89	5,18 ± 3,48	27	3,81 ± 4,09	131
Formiato	7,66 ± 7,61	81	18,48 ± 16,34	99	22,72 ± 14,24	29	13,61 ± 14,18	180
Cloreto	8,76 ± 14,14	81	9,18 ± 7,25	98	11,18 ± 6,55	29	8,99 ± 10,89	179
Nitrito	3,54 ± 0,00	3	14,21	1	14,21	1	6,21 ± 5,33	4
Brometo	0,25 ± 0,08	13	-	0	-	0	0,25 ± 0,08	13
Nitrato	13,32 ± 13,18	81	13,68 ± 12,72	98	19,55 ± 12,29	28	13,52 ± 12,90	179
Sulfato	366,87 ± 192,20	81	708,37 ± 406,11	99	1033,47 ± 432,43	29	554,70 ± 368,55	180
Fosfato	10,46 ± 5,95	80	10,85 ± 5,76	99	11,65 ± 5,63	29	10,68 ± 5,83	179
<i>Cátions</i>								
Lítio	0,42 ± 0,31	29	0,50 ± 0,36	45	0,63 ± 0,19	4	0,47 ± 0,34	74
Sódio	75,21 ± 75,74	77	109,89 ± 76,57	95	161,51 ± 86,22	29	94,36 ± 77,92	172
Amônio	36,01 ± 34,87	60	119,71 ± 94,90	84	143,81 ± 97,46	26	84,84 ± 86,27	144
Potássio	48,84 ± 32,11	81	125,49 ± 73,91	96	183,18 ± 69,91	29	90,41 ± 69,89	177
Magnésio	5,23 ± 3,54	61	10,21 ± 7,03	96	16,51 ± 7,47	29	8,28 ± 6,39	157
Cálcio	51,47 ± 32,66	81	51,05 ± 31,11	96	64,91 ± 42,13	29	51,24 ± 31,74	177

Nota: N representa o número de dias utilizados para compor a média do período com amostras acima do limite de quantificação.

O sulfato é o íon solúvel mais abundante no $\text{MP}_{2,5}$ sendo a sua concentração média de uma a três ordens de grandeza superior à dos demais analitos. A concentração média observada para a estação seca é quase duas vezes maior do que a obtida durante a estação chuvosa. Quando restringimos para o período no qual ocorreu maior intensidade de queima de biomassa essa diferença aumenta para três vezes. Esse comportamento indica que o aumento na concentração do íon sulfato é fortemente influenciado pelos poluentes emitidos pela queima de biomassa, assim como observado por Artaxo et al. (2002) e Fuzzi et al. (2007). Durante a estação chuvosa a concentração média de sulfato permaneceu abaixo das reportadas nas seis cidades brasileiras por Miranda et al. (2012). Porém, para a estação seca a média ultrapassou a encontrada em Recife e para o período de queimadas frequentes a média é similar às das capitais Curitiba, Porto Alegre e Belo Horizonte.

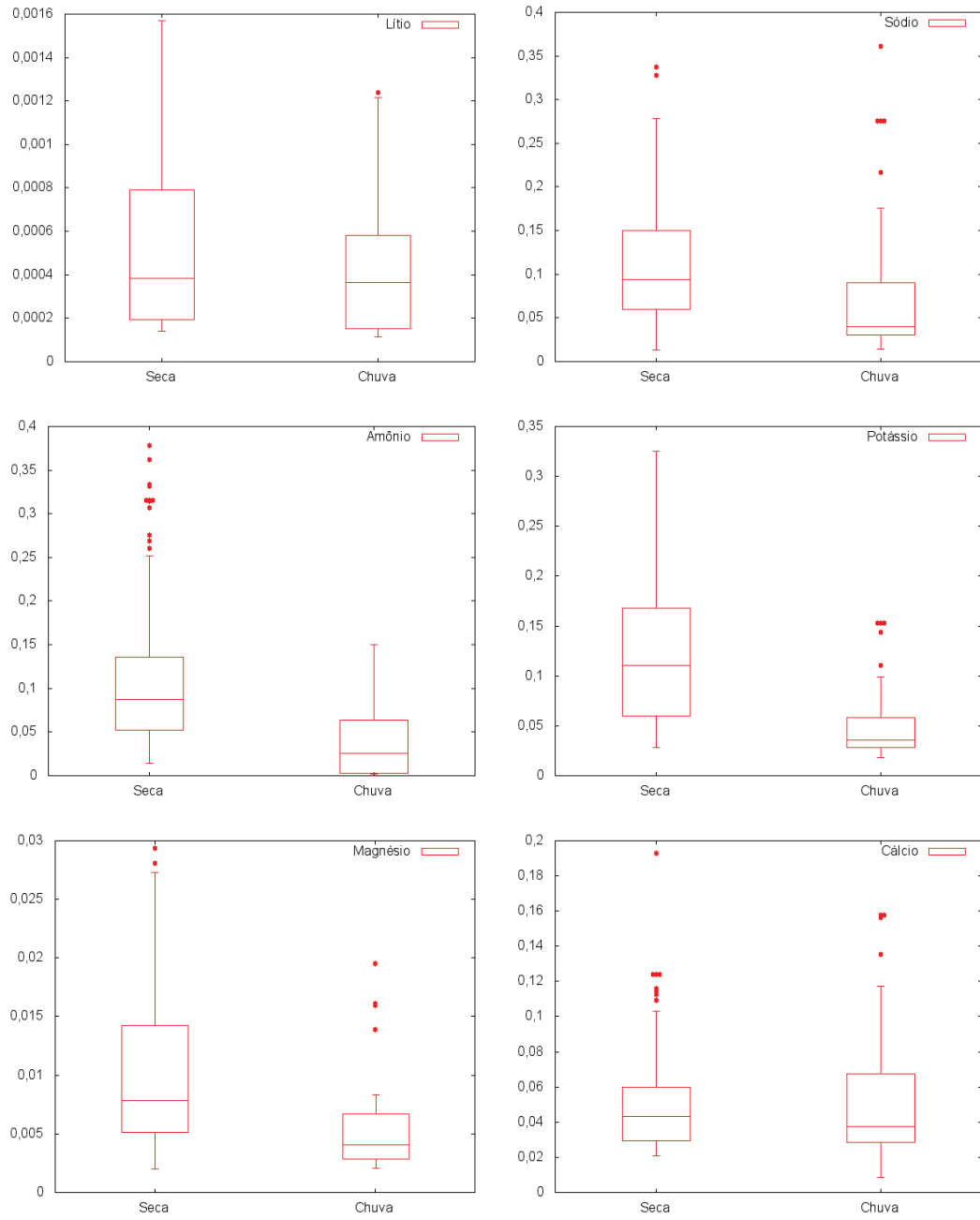


FIGURA 14 – REPRESENTAÇÃO BOXPLOT DOS CÁTIONS SOLÚVEIS EM $\mu\text{g m}^{-3}$ ASSOCIADOS AO $\text{MP}_{2,5}$

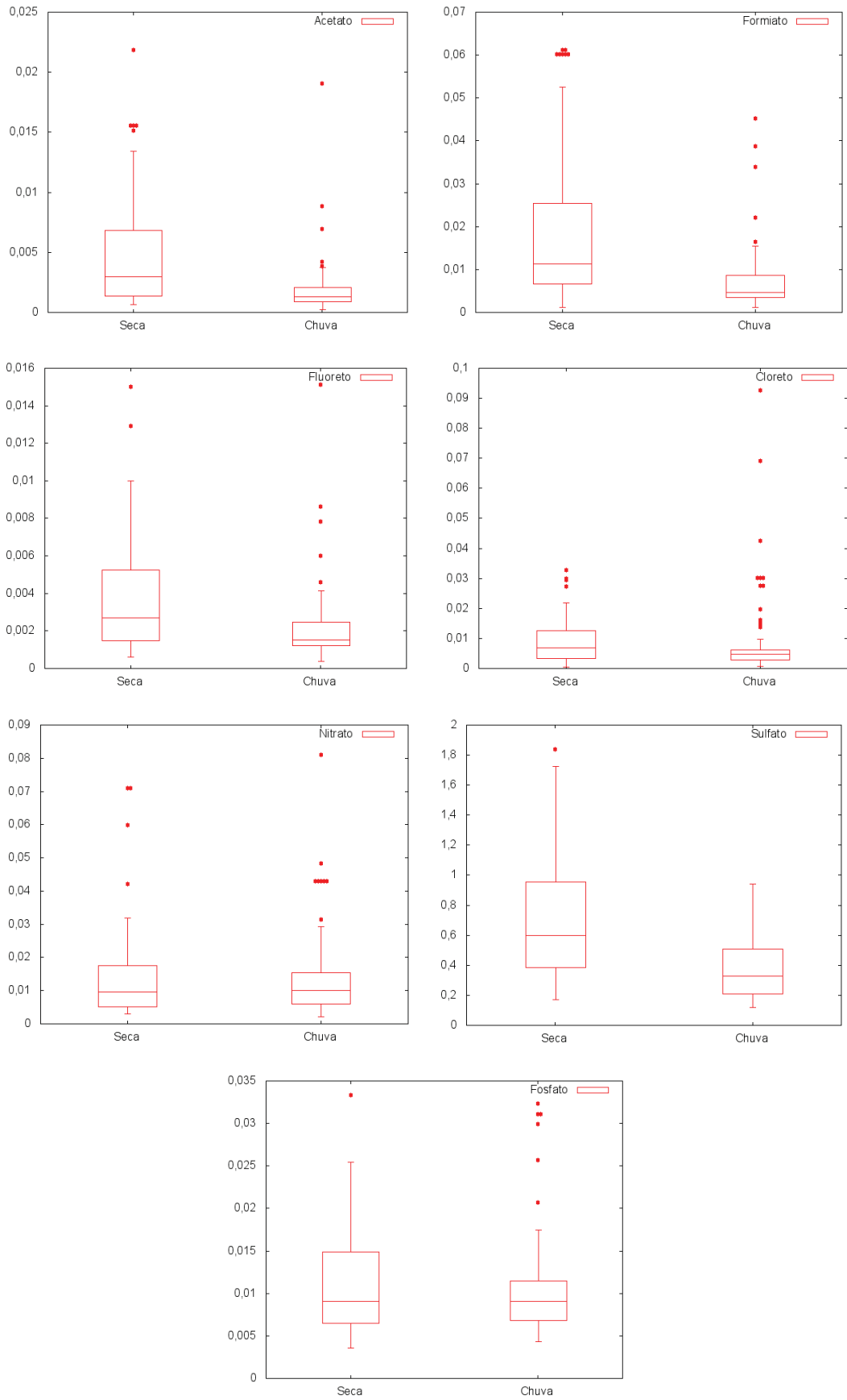


FIGURA 15 – REPRESENTAÇÃO *BOXPLOT* DOS ÂNIOS SOLÚVEIS EM $\mu\text{g m}^{-3}$ ASSOCIADOS AO $\text{MP}_{2,5}$

A quantidade de enxofre presente no sulfato solúvel representa, em média, 59,5% do enxofre total medido por análise elementar EDXRF durante a estação chuvosa; esse valor sobe para 74,8% durante a estação seca e atinge 99,5% para o período de queimadas frequentes. Isso demonstra que a fração solúvel do enxofre tem forte contribuição das emissões de queimadas e que o enxofre emitido por estas está praticamente em sua totalidade na forma do íon sulfato, assim como suposto em Martin et al. (2010).

O íon nitrato obteve médias na ordem de ao menos 5 vezes abaixo das encontradas nas seis cidades brasileiras (MIRANDA et al., 2012). Porém, as concentrações se assemelham com as encontradas por Barbosa (2014). Martin et al. (2010) afirmam que apesar de as concentrações de nitrato serem minoritárias quando comparadas com as do íon sulfato, suas concentrações podem ser da mesma ordem de grandeza em locais fortemente impactados pela queima de biomassa. Apesar de a média encontrada restringindo o período de queimadas frequentes ($19,55 \pm 12,29$ ng m⁻³) ser aproximadamente duas vezes maior que as médias da estação chuvosa e seca, ela ainda é da ordem de grandeza de concentrações de nitrato encontradas em locais pouco impactados pela queima de biomassa reportados em Martin et al. (2010). Uma possível explicação para estes resultados é o fato das altas temperaturas e demais condições meteorológicas não favorecerem a adsorção nas partículas de MP.

As médias obtidas para o cátion amônio são no mínimo duas vezes menores do que as reportadas por Barbosa (2014). A média do período de queimadas frequentes se aproxima da média encontrada em Recife, a qual é a menor das seis cidades estudadas por Miranda et al. (2012). A análise do gráfico *boxplot* mostra que a estação seca apresenta maior dispersão para as concentrações de amônio com a presença de alguns valores extremos chegando a quase 400 ng m⁻³, próximo das médias das cidades de Curitiba, Porto Alegre e Belo Horizonte. Este comportamento pode indicar influência da queima de biomassa nas concentrações de amônio no MP_{2,5} durante o período estudado. Contudo, as concentrações de amônio não se aproximam das concentrações de sulfato durante o período de queimadas.

As concentrações do íon potássio no MP_{2,5} são importantes traçadores de queima de biomassa (MARTIN et al., 2010). A concentração de potássio é 2,6 vezes maior para estação seca quando comparada com a chuvosa. Já a média do período de queimadas frequentes chega a ser 3,8 vezes maior do que a média de estação

chuvosa. Contudo, as médias obtidas não se aproximam das reportadas por estudos em locais fortemente impactados pela queima de biomassa durante a estação seca (ECHALAR et al., 1998; MAENHAUT et al., 2002). Porém, analisando a dispersão dos dados é possível identificar que os valores do quartil superior se aproximam dessas concentrações.

As concentrações de cloreto encontradas estão bem abaixo das reportadas por Barbosa (2014) e Miranda et al. (2012). Porém, estão dentro da faixa reportada por Martin et al. (2010), tanto para estação seca quanto chuvosa. Já a quantidade de sódio encontrada é similar às de Curitiba e Belo Horizonte (MIRANDA et al., 2012). Sendo que durante o período de queimadas frequentes a quantidade de sódio é aumentada por um fator de dois em relação à estação chuvosa.

A concentração de cálcio manteve-se constante durante todo o período e está de acordo com os dados de estudos realizados na bacia amazônica levantados por Martin et al. (2010).

Foi realizada uma análise de correlação de Pearson entre as concentrações obtidas dos íons solúveis analisados, a qual é apresentada no Anexo 5. Como destaque está a correlação positiva de 0,93 (p -valor $< 0,05$) entre os íons sulfato e potássio o que corrobora com o fato de ambos os analitos quando presentes no $MP_{2,5}$ serem considerados traçadores de queimadas.

4.6 AVALIAÇÃO EPIDEMIOLÓGICA

A quantidade de internações por doenças respiratórias diárias variou de 8 a 63 e apresentou maior média durante a estação chuvosa. Já as internações por doenças cardiovasculares variaram de 5 a 37, com médias muito próximas nas duas estações do ano. A temperatura diária variou de 24,48 a 33,46 °C e apresentou uma distribuição relativamente constante durante o período inteiro. A umidade relativa variou de 44,75 a 96,50 %, com média superior na estação chuvosa (Tabela 8).

Na Tabela 9 são apresentados os resultados da correlação de Pearson entre as principais variáveis e os números de internações diárias. A temperatura foi negativamente correlacionada tanto para os casos de internações cardiovasculares ($R_{\text{Pearson}} = -0,10$) quanto para as respiratórias ($R_{\text{Pearson}} = -0,25$). Enquanto isso, a umidade relativa apresentou uma correlação positiva e estatisticamente significativa

com as internações respiratórias ($R_{\text{Pearson}} = 0,19$). Já, as concentrações diárias de $\text{MP}_{2,5}$ mostraram-se negativamente correlacionadas com as internações por doenças respiratórias, ao passo que as internações cardiovasculares não tiveram correlação significativa com $\text{MP}_{2,5}$. As concentrações de BC foram positivamente correlacionadas com as internações cardiovasculares ($R_{\text{Pearson}} = 0,18$) e com as respiratórias ($R_{\text{Pearson}} = 0,15$). Outros elementos que apresentaram correlação positiva significativa com as internações cardiovasculares foram o Se ($R_{\text{Pearson}} = 0,21$), S ($R_{\text{Pearson}} = 0,13$), Sr ($R_{\text{Pearson}} = 0,30$), Mg ($R_{\text{Pearson}} = 0,18$), Ca ($R_{\text{Pearson}} = 0,16$) e o fósforo ($R_{\text{Pearson}} = 0,17$). Para as doenças respiratórias também foram encontradas correlações positivas significativas com os elementos Na ($R_{\text{Pearson}} = 0,23$), Mg ($R_{\text{Pearson}} = 0,24$) e Zn ($R_{\text{Pearson}} = 0,15$). Contudo, todas as correlações encontradas foram baixas, talvez devido à lacuna nos dados que fazem com que não se tenha uma correlação linear clara entre as variáveis. Apesar de não ser observada uma correlação linear entre as concentrações de $\text{MP}_{2,5}$ e os números de internações, pelas evidências encontradas na literatura os picos de concentração de $\text{MP}_{2,5}$ podem ajudar a explicar o número de internações (POPE III, 2000; ARBEX, 2007).

Andrade Filho et al. (2013) também encontraram correlação negativa entre taxas de internação respiratória de crianças em Manaus e as variáveis $\text{MP}_{2,5}$ e temperatura, assim como uma correlação positiva com a umidade. Os autores argumentaram que o fato de os níveis de $\text{MP}_{2,5}$ não serem tão elevados como na porção sul da região amazônica pode fazer com que essa variável não seja significativa em explicar os desfechos mórbidos quanto as variáveis climáticas.

O indicador criado por Ignotti et al. (2010) que considera a porcentagem de horas anuais nas quais a concentração de $\text{MP}_{2,5}$ ultrapassou $80 \mu\text{g m}^{-3}$ foi positivamente correlacionado com as taxas de internação em várias sub-regiões da Amazônia brasileira por doenças respiratórias para todos os grupos de idade. Nota-se que a concentração de $\text{MP}_{2,5}$ considerada é aproximadamente 2,5 vezes maior que a concentração diária máxima encontrada em Manaus no presente estudo.

TABELA 8 – DADOS DESCRITIVOS DAS VARIÁVEIS PARA INTERVALOS DE INTERESSE DO PERÍODO ESTUDADO

		Máximo	Mínimo	Média	Desv. Pad.	N
Período inteiro	IC	37	5	19,04	5,39	383
	IR	63	8	25,44	10,36	383
	MP _{2,5} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	29,55	1,87	8,06	5,23	338
	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	33,46	24,48	29,10	2,29	383
	Umidade relativa (%)	96,50	44,75	72,15	10,90	383
Estação seca	IC	37	7	18,44	5,55	201
	IR	41	8	21,56	6,44	201
	MP _{2,5} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	29,55	2,61	10,13	6,25	171
	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	33,46	24,58	29,84	2,63	201
	Umidade relativa (%)	95,00	44,75	66,82	10,08	201
Estação chuvosa	IC	32	5	19,61	5,31	183
	IR	63	10	29,57	12,21	183
	MP _{2,5} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	16,16	1,87	5,90	2,59	168
	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	32,65	24,48	28,14	2,49	183
	Umidade relativa (%)	96,50	58,25	77,61	10,21	183
Período de queimadas frequentes	IC	31	10	17,97	6,16	34
	IR	31	12	20,56	6,29	34
	MP _{2,5} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	29,55	4,65	14,28	8,36	34
	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	33,46	28,72	30,85	5,38	34
	Umidade relativa (%)	78,50	44,75	59,21	13,62	34

NOTA: IC – Número de internações diárias por doenças cardiovasculares; IR – Número de internações diárias por doenças respiratórias.

TABELA 9 – CORRELAÇÃO DE PEARSON ENTRE INTERNAÇÕES HOSPITALARES DIÁRIAS AS PRINCIPAIS VARIÁVEIS

	Internações Cardiovasculares	Internações Respiratórias
Temperatura	-0,10*	-0,25*
Umidade	0,07	0,19*
Internações Cardiovasculares	1	0,24*
Internações Respiratórias	0,24*	1
MP	0,07	-0,19*
BC	0,18*	0,15*

* p -valor < 0,05

Carmo et al. (2010) encontraram correlações positivas entre os números de visitas ambulatoriais por doenças respiratórias e as variáveis de MP_{2,5} e temperatura diárias, enquanto que a correlação com umidade relativa foi negativa. A região de estudo foi o município de Alta Floresta (MT), onde a concentração média de MP_{2,5}

durante a estação seca foi duas vezes maior que a encontrada em Manaus durante o período de queimadas frequentes no presente estudo.

Visto que a base de dados de MP_{2,5} apresentou limitações em relação a completude e amostras compostas, a aplicação de regressões estatísticas convencionais (ex. MLG e GAM) foi comprometida. Polezer et al. (2017) sugerem que as RNAs podem ser alternativas para esses casos. Então, três estruturas de RNAs foram testadas para explicar o número diário de internações respiratórias e cardiovasculares a partir das concentrações de MP_{2,5}, temperatura e umidade relativa. Os resultados da fase de testes, para zero a sete dias de atraso, são mostrados nas Tabelas 10 e 11 por meio das medidas de erro: erro quadrático médio (MSE), raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE), erro médio absoluto (MAE) e erro médio absoluto percentual (MAPE). Os erros correspondem à média de 30 simulações. Também são apresentados os números de neurônios artificiais (NN) na camada intermediária que obtiveram o melhor desempenho em cada caso.

TABELA 10 – DESEMPENHO DAS REDES NEURAIS EM PREVER INTERNAÇÕES HOSPITALARES POR DOENÇAS CARDIOVASCULARES

<i>Metrics</i>	<i>Predictor</i>	<i>Lag 0</i>	<i>Lag 1</i>	<i>Lag 2</i>	<i>Lag 3</i>	<i>Lag 4</i>	<i>Lag 5</i>	<i>Lag 6</i>	<i>Lag 7</i>
NN	ELM	5	5	5	5	3	5	5	5
	ESN	20	3	3	3	3	3	3	3
	MLP	250	5	3	3	3	3	170	70
MSE	ELM	32,32	32,08	31,69	30,44	29,96	29,46	30,79	30,83
	ESN	32,03	33,86	33,92	32,96	33,56	32,21	32,79	32,04
	MLP	33,88	33,28	32,75	31,21	28,95	31,27	32,29	32,10
MAE	ELM	4,87	4,85	4,81	4,74	4,71	4,59	4,65	4,70
	ESN	4,87	4,88	4,91	4,83	4,92	4,71	4,80	4,77
	MLP	5,03	4,93	4,90	4,82	4,68	4,71	4,85	4,87
MAPE	ELM	31,48	30,99	30,78	28,90	29,02	28,68	29,66	29,92
	ESN	31,62	32,32	32,32	31,21	31,99	31,32	32,11	31,48
	MLP	32,65	32,03	31,46	29,62	28,81	29,15	30,90	31,03
RMSE	ELM	5,69	5,66	5,63	5,52	5,47	5,43	5,55	5,55
	ESN	5,66	5,82	5,82	5,74	5,79	5,68	5,73	5,66
	MLP	5,82	5,77	5,72	5,59	5,38	5,59	5,68	5,67

NOTA: O menor valor da medida de erro é destacado em negrito.

LEGENDA: ELM – Máquinas de Aprendizado Extremo; ESN – Redes Neurais de Estado de Eco; MLP – *Perceptron* de Múltiplas Camadas; MSE – erro quadrático médio; RMSE – Raiz Quadrada do Erro Quadrático Médio; MAE – Erro Médio Absoluto; MAPE – Erro Médio Absoluto Percentual; NN – Número de Neurônios Artificiais.

A medida de erro minimizada na fase de treinamento é o MSE, portanto, esta será considerada a mais relevante na avaliação dos resultados da fase de testes. Como observado na Tabela 10, dentre as RNAs treinadas para prever internações por doenças cardiovasculares a que apresentou melhor desempenho do geral foi a ELM. Porém, o menor valor de MSE encontrado foi para a rede MLP considerando quatro dias de atraso. A Figura 16 mostra a distribuição do MSE das 30 simulações considerando quatro dias de atraso. É possível observar que a rede MLP apresentou os menores erros, seguida pela rede ELM, a qual também obteve valores baixos e uma distribuição próxima da mediana. Já a rede recorrente ESN registrou erros maiores e mais dispersos. Essas características foram observadas para a maioria dos testes considerando diferentes dias de atraso, com a diferença que a ELM teve desempenho um pouco melhor do que a MLP.

TABELA 11– DESEMPENHO DAS REDES NEURAIS EM PREVER INTERNAÇÕES HOSPITALARES POR DOENÇAS RESPIRATÓRIAS

Metrics	Predictor	Lag 0	Lag 1	Lag 2	Lag 3	Lag 4	Lag 5	Lag 6	Lag 7
NN	ELM	3	5	5	15	10	15	15	10
	ESN	3	3	3	3	3	3	3	3
	MLP	3	3	3	3	3	3	3	3
MSE	ELM	60,11	57,26	56,09	50,25	43,98	38,61	37,77	47,63
	ESN	121,99	138,38	123,52	138,39	147,70	154,53	136,17	136,95
	MLP	82,31	69,70	59,55	56,67	55,43	49,75	41,44	45,24
MAE	ELM	6,49	6,17	6,09	5,63	5,35	5,02	4,98	5,40
	ESN	8,89	9,48	9,01	9,46	9,77	10,01	9,60	9,53
	MLP	7,27	6,65	6,09	5,91	5,99	5,63	5,28	5,46
MAPE	ELM	35,58	34,60	33,70	31,13	29,84	27,64	26,37	30,00
	ESN	51,40	54,26	51,64	55,03	57,73	58,72	52,20	54,77
	MLP	38,20	35,27	32,10	31,31	32,34	29,53	27,49	27,93
RMSE	ELM	7,75	7,57	7,49	7,09	6,63	6,21	6,15	6,90
	ESN	11,04	11,76	11,11	11,76	12,15	12,43	11,67	11,70
	MLP	9,07	8,35	7,72	7,53	7,45	7,05	6,44	6,73

NOTA: O menor valor da medida de erro é destacado em negrito.

LEGENDA: ELM – Máquinas de Aprendizado Extremo; ESN – Redes Neurais de Estado de Eco; MLP – *Perceptron* de Múltiplas Camadas; MSE – erro quadrático médio; RMSE – Raiz Quadrada do Erro Quadrático Médio; MAE – Erro Médio Absoluto; MAPE – Erro Médio Absoluto Percentual; NN – Número de Neurônios Artificiais.

Os resultados da fase de testes para a previsão de casos de internação por doenças respiratórias (Tabela 11) tem um comportamento similar do observado no

caso de doenças cardiovasculares. A máquina desorganizada não recorrente ELM teve melhor desempenho no geral. Nesse caso, a ELM considerando seis dias de atraso apresentou o menor erro. A distribuição dos erros das 30 simulações considerando seis dias de atraso (Figura 17) mostra que a rede ELM obteve os menores erros. A outra rede não recorrente MLP também apresentou bom desempenho. Novamente a rede ESN teve erros maiores e mais dispersos.

Esses resultados demonstram que as variáveis temperatura, umidade relativa e concentração de $MP_{2,5}$ podem levar a casos de internação hospitalar quatro dias após a exposição no caso das doenças cardiovasculares e com seis dias de atraso para as doenças respiratórias. Isto pode ter diversos motivos, como o desfecho de saúde analisado, idade da população ou outras condições específicas da população estudada, por exemplo, o clima, dieta e outras atividades (POLEZER et al., 2017). A fase testes também demonstrou que a máquina desorganizada não recorrente teve dificuldade em ajustar resultados precisos em suas simulações. Já as RNAs recorrentes obtiveram melhor desempenho e baixa dispersão dos erros nas simulações. Destaca-se a ELM, que obteve bons resultados tanto para a previsão das doenças cardiovasculares quanto para as respiratórias, e por se tratar de uma máquina desorganizada tem a vantagem de possuir menor custo computacional, uma vez que sua fase de treinamento se resume a solucionar uma combinação linear. Porém, o menor erro médio encontrado nos testes de previsão das internações por doenças cardiovasculares foi obtido através da MLP, a qual não deve ser descartada em avaliações futuras apesar da otimização dos pesos da camada intermediária exigirem um maior custo computacional.

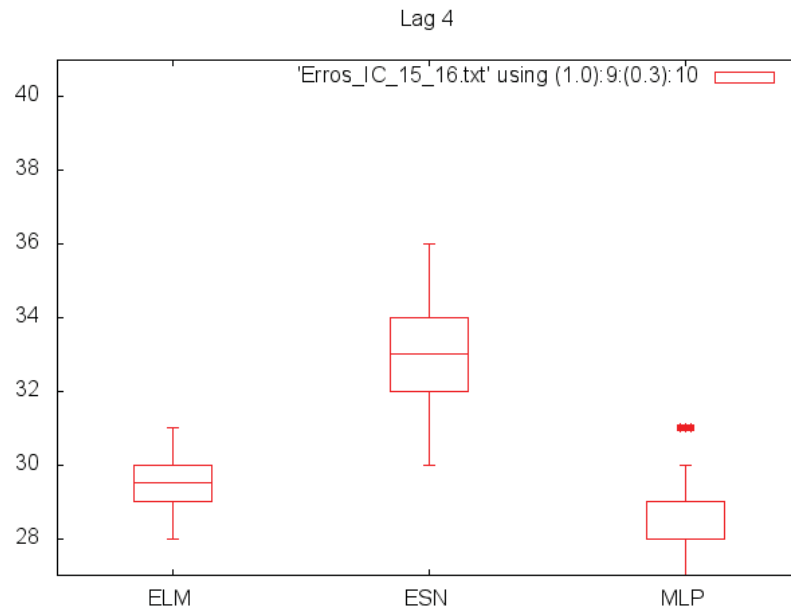


FIGURA 16 – *BOXPLOTS* DOS ERROS CORRESPONDENTES A 30 SIMULAÇÕES DA PREVISÃO DE INTERNAÇÕES POR DOENÇAS CARDIOVASCULARES PARA CADA ESTRUTURA DE RNA NA FASE DE TESTES CONSIDERANDO QUATRO DIAS DE ATRASO

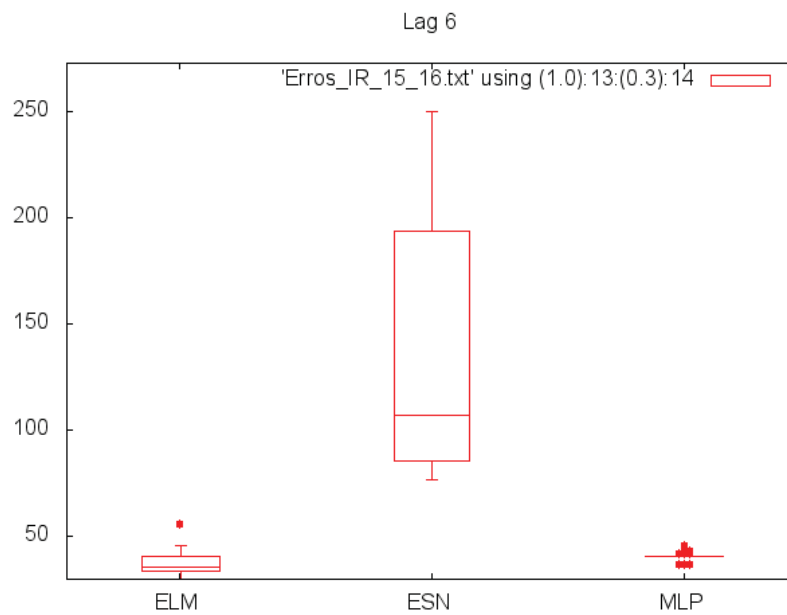


FIGURA 17 – *BOXPLOTS* DOS ERROS CORRESPONDENTES A 30 SIMULAÇÕES DA PREVISÃO DE INTERNAÇÕES POR DOENÇAS RESPIRATÓRIAS PARA CADA ESTRUTURA DE RNA NA FASE DE TESTES CONSIDERANDO SEIS DIAS DE ATRASO

5 CONCLUSÃO

A partir da análise dos níveis de $MP_{2,5}$ ao longo do período estudado, concluiu-se que as maiores concentrações ocorreram durante a estação seca, que coincidiu com eventos de queimada de biomassa na região. Apesar de para alguns dias a concentração ultrapassar a recomendada pela Organização Mundial da Saúde a média da estação pode ser até sete vezes mais baixa do que a encontrada em pontos de amostragem na porção sul da bacia amazônica, onde a queima de biomassa tem mais impacto.

A análise de concentrações elementares confirmou a característica de traçadores de queimadas dos elementos potássio e sulfato devido a diferença significativa de concentrações na estação seca e chuvosa. Além disso, a concentração mais elevada de elementos crustais durante a estação chuvosa evidencia o transporte de poeira, já reportado em diversos estudos, do continente africano para a bacia amazônica. As concentrações do elemento fósforo encontradas durante o ano inteiro foram consideradas elevadas quando comparadas com diversos estudos já realizados na floresta amazônica, o que indica que a cidade de Manaus pode servir como uma fonte deste nutriente para a floresta, uma vez que além da biomassa, a queima de carvão também é uma fonte deste nutriente.

O sulfato foi a espécie mais abundante na fração solúvel do $MP_{2,5}$ mensurado por cromatografia de íons e novamente teve sua concentração aumentada durante o período de queimadas. O potássio também teve suas concentrações na fração solúvel bem correlacionadas com eventos de queimada. No entanto, esses compostos apresentaram concentrações abaixo daquelas encontradas por estudos conduzidos na região sul da bacia amazônica.

A correlação das variáveis atmosféricas com dados de morbidade mostrou que em Manaus, a temperatura está negativamente correlacionada com números de internações por doenças respiratórias e cardiovasculares. Enquanto isso, a umidade relativa foi correlacionada de forma positiva com casos de internações respiratórias. O $MP_{2,5}$ não obteve correlação positiva com os desfechos mórbidos, o que pode ser explicado por suas concentrações não serem tão elevadas a ponto de ter mais influência que outras variáveis. Esse comportamento já havia sido observado em estudo anterior. Contudo, estas variáveis têm um comportamento não linear em

relação a resposta de números de desfechos mórbidos. A entrada dessas variáveis em diferentes estruturas de RNAs possibilitou uma boa aproximação por parte das estruturas não recorrentes (ELM e MLP). Para as doenças cardiovasculares estimou-se que os casos de internação hospitalares ocorrem quatro dias após a exposição às condições atmosféricas, enquanto que para as doenças respiratórias o atraso estimado foi de seis dias.

A estrutura de rede ELM mostrou-se promissora na previsão de casos de morbidade hospitalar por variáveis atmosféricas em Manaus, pois devido à sua característica de máquina desorganizada, realiza a aproximação com um esforço computacional mais baixo quando comparada com a tradicional MLP.

REFERÊNCIAS

ANDRADE FILHO, V. S. D., ARTAXO, P., HACON, S., CARMO, C. N. D., & CIRINO, G. Aerossóis de queimadas e doenças respiratórias em crianças, Manaus, Brasil. **Revista de Saúde Pública**, v. 47, p. 239-247, 2013.

ANDREAE, Meinrat O. Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical sulfur cycle. **Marine Chemistry**, v. 30, p. 1-29, 1990.

ANSMANN, A., BAARS, H., TESCHE, M., MÜLLER, D., ALTHAUSEN, D., ENGELMANN, R., PAULIQUEVIS, T. & ARTAXO, P. Dust and smoke transport from Africa to South America: Lidar profiling over Cape Verde and the Amazon rainforest. **Geophysical Research Letters**, v. 36, n. 11, 2009.

ARANA, A., LOUREIRO, A. L., BARBOSA, H. M., VAN GRIEKEN, R., & ARTAXO, P. Optimized energy dispersive X-ray fluorescence analysis of atmospheric aerosols collected at pristine and perturbed Amazon Basin sites. **X-Ray Spectrometry**, v. 43, n. 4, p. 228-237, 2014.

ARBEX, M. A., MARTINS, L. C., DE OLIVEIRA, R. C., PEREIRA, L. A. A., ARBEX, F. F., CANÇADO, J. E. D. & BRAGA, A. L. F.. Air pollution from biomass burning and asthma hospital admissions in a sugar cane plantation area in Brazil. **Journal of Epidemiology & Community Health**, v. 61, n. 5, p. 395-400, 2007.

ARTAXO, Paulo; HANSSON, Hans-Christen. Size distribution of biogenic aerosol particles from the Amazon Basin. **Atmospheric Environment**, v. 29, n. 3, p. 393-402, 1995.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP. **Óleo Diesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel>>. Acesso em: 12/02/2017.

ARTAXO, P., STORMS, H., BRUYNSEELS, F., VAN GRIEKEN, R., & MAENHAUT, W. Composition and sources of aerosols from the Amazon Basin. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 93, n. D2, p. 1605-1615, 1988.

ARTAXO, P., MAENHAUT, W., STORMS, H., & VAN GRIEKEN, R. Aerosol characteristics and sources for the Amazon Basin during the wet season. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 95, n. D10, p. 16971-16985, 1990.

ARTAXO, P., GERAB, F., YAMASOE, M. A., & MARTINS, J. V. Fine mode aerosol composition at three long-term atmospheric monitoring sites in the Amazon Basin. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 99, n. D11, p. 22857-22868, 1994.

ARTAXO, P., MARTINS, J. V., YAMASOE, M. A., PROCÓPIO, A. S., PAULIQUEVIS, T. M., ANDREAE, M. O., GUYON, P., GATTI, L.V. & LEAL, A. M. C. Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry seasons in Rondônia, Amazonia. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 107, n. D20, 2002.

ARTAXO, P., RIZZO, L. V., BRITO, J. F., BARBOSA, H. M., ARANA, A., SENA, E. T., CIRINO, G. G., BASTOS, W., MARTIN, S. T. & ANDREAE, M. O. Atmospheric aerosols in Amazonia and land use change: from natural biogenic to biomass burning conditions. **Faraday discussions**, v. 165, p. 203-235, 2013.

BAARS, H., ANSMANN, A., ALTHAUSEN, D., ENGELMANN, R., ARTAXO, P., PAULIQUEVIS, T., & SOUZA, R. Further evidence for significant smoke transport from Africa to Amazonia. **Geophysical Research Letters**, v. 38, n. 20, 2011.

BALLESTER, Ferran; TENIAS, J. M.; PEREZ-HOYOS, S. Air pollution and emergency hospital admissions for cardiovascular diseases in Valencia, Spain. **Journal of epidemiology and community health**, v. 55, n. 1, p. 57-65, 2001.

BARBOSA, C. G. G. 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 FLORESTA. 106 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2014. Disponível em < dspace.c3sl.ufpr.br >. Acesso em: 27/05/2017.

BOCCATO, L., SOARES, E. S., FERNANDES, M. M., SORIANO, D. C., & ATTUX, R. Unorganized machines: from Turing's ideas to modern connectionist approaches. In: **Natural Computing for Simulation and Knowledge Discovery**. IGI Global, 2014. p. 221-236.

BRUNEKREEF, B.; FORSBERG, B. Epidemiological evidence of effects of coarse airborne particles on health. **European Respiratory Journal**, v. 26, n. 2, p. 309-318, 2005.

BRUNEKREEF, B.; HOLGATE, S. T. Air pollution and health. **The lancet**, v. 360, n. 9341, p. 1233-1242, 2002.

CARMO, C. N. D., HACON, S., LONGO, K. M., FREITAS, S., IGNOTTI, E., LEON, A. P. D., & ARTAXO, P. Associação entre material particulado de queimadas e doenças respiratórias na região sul da Amazônia brasileira. **Revista Panamericana de Salud Pública**, v. 27, n. 1, p. 10-16, 2010.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. Brasil: Editora da Unicamp, 2006.

CYBENKO, George. Approximation by superpositions of a sigmoidal function. **Mathematics of control, signals and systems**, v. 2, n. 4, p. 303-314, 1989.

DOMINICI, F., MCDERMOTT, A., ZEGER, S. L., & SAMET, J. M. On the use of generalized additive models in time-series studies of air pollution and health. **American journal of epidemiology**, v. 156, n. 3, p. 193-203, 2002.

DOMINICI, F., SAMET, J. M., ZEGER, S. L., CURRIERO, F., COURSAK, I., DOCKERY, D. & ZANOBETTI, A. Revised analysis of the National Morbidity, Mortality, and Air Pollution Study, Part II. **Health Effects Institute**, p. 5-24, 2003.

DOMINICI, F., PENG, R. D., BELL, M. L., PHAM, L., MCDERMOTT, A., ZEGER, S. L., & SAMET, J. M. Fine particulate air pollution and hospital admission for cardiovascular and respiratory diseases. **Jama**, v. 295, n. 10, p. 1127-1134, 2006.

DONALDSON, K., TRAN, L., JIMENEZ, L. A., DUFFIN, R., NEWBY, D. E., MILLS, N., & STONE, V. Combustion-derived nanoparticles: a review of their toxicology following inhalation exposure. **Particle and fibre toxicology**, v. 2, n. 1, p. 10, 2005.

ECHALAR, F., ARTAXO, P., MARTINS, J. V., YAMASOE, M., GERAB, F., MAENHAUT, W., & HOLBEN, B. Long-term monitoring of atmospheric aerosols in the Amazon Basin: Source identification and apportionment. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 103, n. D24, p. 31849-31864, 1998.

FORMENTI, P., ANDREAE, M. O., LANGE, L., ROBERTS, G., CAFMEYER, J., RAJTA, I. & LELIEVELD, J. Saharan dust in Brazil and Suriname during the Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA)-Cooperative LBA Regional Experiment (CLAIRE) in March 1998. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 106, n. D14, p. 14919-14934, 2001.

FUZZI, S., DECESARI, S., FACCHINI, M. C., CAVALLI, F., EMBLICO, L., MIRCEA, M. & ARTAXO, P. Overview of the inorganic and organic composition of size-segregated aerosol in Rondonia, Brazil, from the biomass-burning period to the onset of the wet season. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 112, n. D1, 2007.

GERAB, F., ARTAXO, P., GILLETT, R., & AYERS, G. PIXE, PIGE and ion chromatography of aerosol particles from northeast Amazon Basin. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 136, p. 955-960, 1998.

GUARIEIRO, L. L.; GUARIEIRO, A. L. Vehicle Emissions: What Will Change with Use of Biofuel? **Biofuels - Economy, Environment and Sustainability**, p. 358-356, 2013.

GRAHAM, B., GUYON, P., MAENHAUT, W., TAYLOR, P. E., EBERT, M., MATTHIAS-MASER, S. & MOURA, M. A. L. Composition and diurnal variability of the natural Amazonian aerosol. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 108, n. D24, 2003.

GUYON, P., GRAHAM, B., ROBERTS, G. C., MAYOL-BRACERO, O. L., MAENHAUT, W., ARTAXO, P. & ANDREAE, M. O. In-canopy gradients, composition, sources, and optical properties of aerosol over the Amazon forest. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 108, n. D18, 2003.

HAN, Y., CAO, J., CHOW, J. C., WATSON, J. G., AN, Z., JIN, Z. & LIU, S. Evaluation of the thermal/optical reflectance method for discrimination between char- and soot-EC. **Chemosphere**, v. 69, n. 4, p. 569-574, 2007.

HAN, Y. M., CAO, J. J., LEE, S. C., HO, K. F., & AN, Z. S. Different characteristics of char and soot in the atmosphere and their ratio as an indicator for source identification in Xi'an, China. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 2, p. 595-607, 2010.

HIPPERT, Henrique Steinherz; PEDREIRA, Carlos Eduardo; SOUZA, Reinaldo Castro. Neural networks for short-term load forecasting: A review and evaluation. **IEEE Transactions on power systems**, v. 16, n. 1, p. 44-55, 2001.

HOORNAERT, Stefaan; GODOI, Ricardo Henrique Moreton; VAN GRIEKEN, René. Elemental and single particle aerosol characterisation at a background station in Kazakhstan. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 48, n. 3, p. 301-315, 2004.

IGNOTTI, E., VALENTE, J. G., LONGO, K. M., FREITAS, S. R., HACON, S. D. S., & ARTAXO NETTO, P. Impact on human health of particulate matter emitted from burnings in the Brazilian Amazon region. **Revista de saude publica**, v. 44, n. 1, p. 121-130, 2010.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Portal Cidades: Manaus**. Disponível em: <<http://cod.ibge.gov.br/3WL>>. Acesso em: 07 de fevereiro de 2017.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS – INPE. **Monitoramento de queimadas e incêndios por satélite em tempo quase-real. Ministério da Ciência e Tecnologia e Ministério do Meio Ambiente**. Disponível em: <<https://queimadas.dgi.inpe.br/queimadas/>>. Acesso em: 13 de fevereiro de 2017.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA – INMET. **Climatologia de meses e trimestres de maiores e menores temperaturas e pluviosidades médias no período de 1961 - 2009**. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/mesTempo>>. Acesso em: 07 de fevereiro de 2017.

JANSSEN, N. A., HOEK, G., SIMIC-LAWSON, M., FISCHER, P., KEUKEN, M., ATKINSON, R. W. & CASSEE, F. R. Black Carbon as an Additional Indicator of the Adverse Health Effects of Airborne Particles Compared with PM10 and PM2,5. **Environmental health perspectives**, v. 119, n. 12, p. 1691, 2011.

JIMÉNEZ-MUÑOZ, J. C., MATTAR, C., BARICHIVICH, J., SANTAMARÍA-ARTIGAS, A., TAKAHASHI, K., MALHI, Y., & VAN DER SCHRIER, G. Record-breaking warming and extreme drought in the Amazon rainforest during the course of El Niño 2015–2016. **Nature Scientific Reports**, v. 6, p. 33130, 2016.

KASSOMENOS, P., PETRAKIS, M., SARIGIANNIS, D., GOTTI, A., & KARAKITSIOS, S. Identifying the contribution of physical and chemical stressors to the daily number of hospital admissions implementing an artificial neural network model. **Air Quality, Atmosphere & Health**, v. 4, n. 3-4, p. 263-272, 2011.

MAENHAUT, W., CORNILLE, P., PACYNA, J. M., & VITOLS, V. Trace element composition and origin of the atmospheric aerosol in the Norwegian Arctic. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 23, n. 11, p. 2551-2569, 1989.

MAENHAUT, W., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, M. T., RAJTA, I., & ARTAXO, P. Two-year study of atmospheric aerosols in Alta Floresta, Brazil: Multielemental composition and source apportionment. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 189, n. 1, p. 243-248, 2002.

MAGEE SCIENTIFIC. **Dual-Wavelength Optical Transmissometer Data Acquisition System Manual**. 2007. Disponível em: <www.mageescientific.com>.

MARTIN, S. T., ANDREAE, M. O., ARTAXO, P., BAUMGARDNER, D., CHEN, Q., GOLDSTEIN, A. H. & PAULIQUEVIS, T. Sources and properties of Amazonian aerosol particles. **Reviews of Geophysics**, v. 48, n. 2, 2010.

MARTIN, S. T., ARTAXO, P., MACHADO, L. A. T., MANZI, A. O., SOUZA, R. A. F., SCHUMACHER, C. & FISCH, G. Introduction: observations and modeling of the Green Ocean Amazon (GoAmazon2014/5). **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, n. 8, p. 4785-4797, 2016.

MASON, B. **Principles of geochemistry**. Ed. Wiley: New York, 329 p, 1966.

MEDEIROS, A. S., CALDERARO, G., GUIMARÃES, P. C., MAGALHAES, M. R., MORAIS, M. V., RAFEE, S. A. & MARTIN, S. T. Power plant fuel switching and air quality in a tropical, forested environment. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 17, n. 14, p. 8987, 2017.

MILLS, N. L., DONALDSON, K., HADDOKE, P. W., BOON, N. A., MACNEE, W., CASSEE, F. R. & NEWBY, D. E. Adverse cardiovascular effects of air pollution. **Nature Clinical Practice Cardiovascular Medicine**, v. 6, n. 1, p. 36-44, 2009.

MIRANDA, R. M., DE FATIMA ANDRADE, M., FORNARO, A., ASTOLFO, R., DE ANDRE, P. A., & SALDIVA, P. Urban air pollution: a representative survey of PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities. **Air quality, atmosphere & health**, v. 5, n. 1, p. 63-77, 2012.

NASCIMENTO, Emília Matos; DE BRAGANÇA PEREIRA, Basílio; DE SEIXAS, José Manoel. REDES NEURAIAS ARTIFICIAIS: UMA APLICAÇÃO NO ESTUDO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA E SEUS EFEITOS ADVERSOS À SAÚDE. **Rev. Bras. Biom**, v. 27, n. 1, p. 37-50, 2009.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH - NIOSH. **Manual of Analytical Methods**, 4th ed., NMAM 5000, DHHS (NIOSH) Issue 2, 1994.

PETROBRAS. **Óleo Diesel**. Disponível em: <<http://www.br.com.br/pc/produtos-e-servicos/para-embarcacoes>>. Acesso em: 12/02/2017.

POLEZER, G., TADANO, Y. S., SIQUEIRA, H. V., GODOI, A. F., YAMAMOTO, C. I., DE ANDRÉ, P. A., PAULIQUEVIS, T., ANDRADE, M. F., OLIVEIRA, A., SALDIVA, P. H. N., GODOI, R. H. M. & TAYLOR, P. E. Assessing the impact of PM 2.5 on respiratory disease using artificial neural networks. **Environmental Pollution**, v. 235, p. 394-403, 2017.

POPE III, C. A. Epidemiology of fine particulate air pollution and human health: biologic mechanisms and who's at risk?. **Environmental health perspectives**, v. 108, n. Suppl 4, p. 713, 2000.

SALDIVA, P. H., LICHTENFELS, A. J. F. C., PAIVA, P. S. O., BARONE, I. A., MARTINS, M. A., MASSAD, E. & BOHM, G. M. Association between air pollution and mortality due to respiratory diseases in children in São Paulo, Brazil: a preliminary report. **Environmental research**, v. 65, n. 2, p. 218-225, 1994.

SCHACHTMAN, Daniel P.; REID, Robert J.; AYLING, Sarah M. Phosphorus uptake by plants: from soil to cell. **Plant physiology**, v. 116, n. 2, p. 447-453, 1998.

SPOLNIK, Z., BELIKOV, K., VAN MEEL, K., ADRIAENSSENS, E., DE ROECK, F., & VAN GRIEKEN, R. Optimization of measurement conditions of an energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer with high-energy polarized beam excitation for analysis of aerosol filters. **Applied spectroscopy**, v. 59, n. 12, p. 1465-1469, 2005.

STEIN, A.F., DRAXLER, R.R, ROLPH, G.D., STUNDER, B.J.B., COHEN, M.D., AND NGAN, F., (2015). NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. **Bull. Amer. Meteor. Soc.**, 96, 2059-2077

SUPERINTENDÊNCIA DA ZONA FRANCA DE MANAUS – SUFRAMA. **O que é o Projeto ZFM?**. Disponível em: <<http://site.suframa.gov.br/assuntos/modelo-zona-franca-de-manaus/o-que-e-o-projeto-zfm>>. Acesso em: 07 de fevereiro de 2017.
SECRETARIA DE PORTOS – SEP. WebPortos: Sistema Portuário Nacional. Disponível em: <<https://webportos.labtrans.ufsc.br/>>. Acesso em: 07 de fevereiro de 2017.

SCHWARTZ, J., SPIX, C., TOULOUMI, G., BACHÁROVÁ, L., BARUMAMDZADEH, T., LE TERTRE, A. & SAEZ, M. Methodological issues in studies of air pollution and daily counts of deaths or hospital admissions. **Journal of epidemiology and community health**, v. 50, n. Suppl 1, p. S3-11, 1996.

SUNDARAM, N. Mohana; SIVANANDAM, S.; SUBHA, R. Elman Neural Network Mortality Predictor for Prediction of Mortality Due to Pollution. **International Journal of Applied Engineering Research**, v. 11, n. 3, p. 1835-1840, 2016.

DE SOUZA TADANO, Yara; UGAYA, Cássia Maria Lie; FRANCO, Admilson Teixeira. Methodology to assess air pollution impact on human health using the generalized linear model with Poisson Regression. **Air Pollution-Monitoring, Modelling and Health**. InTech, 2012.

DE SOUZA TADANO, Yara; SIQUEIRA, Hugo Valadares; ALVES, Thiago Antonini. Unorganized machines to predict hospital admissions for respiratory diseases. In: **Computational Intelligence (LA-CCI), 2016 IEEE Latin American Conference on**. IEEE, 2016. p. 1-6.

TALBOT, R. W., ANDREAE, M. O., ANDREAE, T. W., & HARRISS, R. C. Regional aerosol chemistry of the Amazon Basin during the dry season. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 93, n. D2, p. 1499-1508, 1988.

THERMO FISHER SCIENTIFIC. **Dionex IonPac AS19 Columns**. Product Manual, 2012.

THERMO FISHER SCIENTIFIC. **Dionex IonPac CS12A Columns**. Product Manual, 2012.

TREBS, I., MEIXNER, F. X., SLANINA, J., OTJES, R., JONGEJAN, P., & ANDREAE, M. O. Real-time measurements of ammonia, acidic trace gases and water-soluble inorganic aerosol species at a rural site in the Amazon Basin. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 4, n. 4, p. 967-987, 2004.

TREBS, I., METZGER, S., MEIXNER, F. X., HELAS, G., HOFFER, A., RUDICH, Y., & SLANINA, J. The NH_4^+ - NO_3^- - Cl^- - SO_4^{2-} - H_2O system and its gas phase precursors at a pasture site in the Amazon Basin: How relevant are mineral cations and soluble organic acids. **J. Geophys. Res.-Atmos**, v. 110, p. D07303, 2005.

TREBS, I., ANDREAE, M. O., ELBERT, W., MAYOL-BRACERO, O. L., SOTO-GARCÍA, L. L., RUDICH, Y., & SLANINA, J. Aerosol inorganic composition at a tropical site: discrepancies between filter-based sampling and a semi-continuous method. **Aerosol Science and Technology**, v. 42, n. 4, p. 255-269, 2008.

WANG, Qixin; LIU, Yang; PAN, Xiaochuan. Atmosphere pollutants and mortality rate of respiratory diseases in Beijing. **Science of the Total Environment**, v. 391, n. 1, p. 143-148, 2008.

WANG, R., BALKANSKI, Y., BOUCHER, O., CIAIS, P., PEÑUELAS, J., & TAO, S. Significant contribution of combustion-related emissions to the atmospheric phosphorus budget. **Nature Geoscience**, v. 8, n. 1, p. 48-54, 2015.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Air Quality Guidelines - Second Edition**. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, 2001.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Concise International Chemical Assessment Document 40 - FORMALDEHYDE**. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, 2002.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Health Effects of Black Carbon**. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, 2011.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP Project, Technical Report**. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, 2013.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Air Quality Guidelines: Global Update 2005**. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, 2006.

YAMASOE, M. A., ARTAXO, P., MIGUEL, A. H., & ALLEN, A. G. Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements. **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 10, p. 1641-1653, 2000.

ZANOBETTI, A., SCHWARTZ, J., SAMOLI, E., GRYPARIS, A., TOULOUMI, G., PEACOCK, J., & GOREN, A. The temporal pattern of respiratory and heart disease mortality in response to air pollution. **Environmental health perspectives**, v. 111, n. 9, p. 1188, 2003.

ANEXO 1 – Limites de quantificação dos analitos da EDXRF em $\mu\text{g cm}^{-2}$

Al	P	S	Si	Br	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb
0,00176	0,01564	0,00457	0,00754	0,00330	0,00103	0,00129	0,00106	0,00231	0,00116	0,00271
Pt	Se	Sn	Sr	Ti	Ca	Cl	K	Mg	Zn	Na
0,00298	0,00135	0,00110	0,00241	0,00116	0,00131	0,00644	0,00445	0,03012	0,00166	0,15480

ANEXO 2 – Concentrações elementares médias da crosta terrestre global

		CRUSTAL (g ton ⁻¹)										
Mg	Al	Fe	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Si		
20900	81300	50000	260	130	25900	36300	4400	100	950	277200		
Cu	Zn	Se	Br	Pb	Sr	Na	P	Sn	Pt	Co		
55	70	0,05	2,5	13	375	28300	1050	2	0,01	25		

ANEXO 4 – Análise de correlação de Pearson para concentrações elementares associadas ao MP_{2,5}

	Al	Si	Cr	Cu	Pb	Fe	Co	Ti	Mn	Se	S	Sr	Br	P	Na	K	Mg	Ca	Zn
Al	1,00	0,00	0,96	0,02	0,00	0,00	0,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00	0,96	0,00	0,00	0,12
Si	0,99	1,00	0,89	0,01	0,00	0,00	0,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,99	0,00	0,00	0,05
Cr	0,01	-0,01	1,00	0,18	0,07	0,36	0,73	0,24	0,00	0,01	0,61	0,96	0,04	0,74	0,00	0,38	0,00	0,17	0,52
Cu	0,24	0,28	0,14	1,00	0,18	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00
Pb	0,52	0,53	0,24	0,17	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,41	0,00	0,02	0,02	0,24	0,00	0,00	0,05
Fe	0,96	0,96	0,10	0,32	0,49	1,00	0,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,02
Co	0,14	0,15	0,08	0,37	1,00	0,16	1,00	0,56	0,21	0,59	0,81	0,02	0,13	0,96	0,96	0,50	0,45	0,04	0,27
Ti	0,97	0,96	0,12	0,29	0,44	0,97	0,14	1,00	0,00	0,00	0,00	0,34	0,00	0,00	0,23	0,00	0,00	0,00	0,29
Mn	0,48	0,53	0,35	0,64	0,46	0,57	0,29	0,51	1,00	0,00	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Se	0,32	0,34	0,27	0,32	0,64	0,42	-0,13	0,33	0,35	1,00	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,66
S	0,40	0,36	0,04	0,33	0,39	0,43	0,05	0,42	0,54	0,34	1,00	0,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sr	0,15	0,23	-0,01	0,36	0,15	0,16	-0,63	0,11	0,18	0,27	0,10	1,00	0,22	0,02	0,71	0,00	0,01	0,54	0,35
Br	0,36	0,35	0,18	0,46	0,42	0,41	0,37	0,38	0,49	0,40	0,66	0,17	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P	0,56	0,59	0,04	0,54	0,27	0,62	0,01	0,56	0,83	0,24	0,66	0,31	0,47	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,01	0,00	0,31	0,27	0,34	0,12	0,01	0,13	0,51	0,38	0,48	-0,07	0,47	0,34	1,00	0,65	0,00	0,72	0,16
K	0,58	0,56	0,08	0,23	0,13	0,58	0,18	0,60	0,40	0,26	0,71	0,54	0,46	0,67	0,04	1,00	0,00	0,00	0,39
Mg	0,21	0,23	0,33	0,32	0,42	0,30	0,17	0,27	0,58	0,59	0,58	0,29	0,49	0,45	0,80	0,27	1,00	0,01	0,01
Ca	0,67	0,70	0,11	0,18	0,56	0,72	0,45	0,69	0,49	0,32	0,43	0,07	0,28	0,49	0,03	0,25	0,15	1,00	0,00
Zn	0,15	0,18	0,06	0,50	0,22	0,22	0,30	0,10	0,43	0,04	0,40	0,13	0,39	0,42	0,12	0,07	0,19	0,69	1,00

NOTA: Valores de correlação apresentados abaixo da diagonal principal e p-valores indicados acima da diagonal principal.

ANEXO 5 – Análise de correlação de Pearson para concentrações de íons solúveis associados ao MP_{2,5}

	Fluoreto	Acetato	Formiato	Cloreto	Nitrato	Sulfato	Fosfato	Lítio	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
Fluoreto	1	4,12E-08	2,22E-16	0	0	0	1,53E-14	3,37E-12	0	1,60E-14	0	0	0
Acetato	0,46	1	4,50E-12	5,94E-04	2,58E-05	1,72E-05	2,80E-04	1,25E-04	1,30E-02	2,94E-10	3,62E-05	2,08E-04	1,63E-02
Formiato	0,56	0,56	1	4,55E-06	1,68E-10	1,78E-15	0,000566	0,271267	2,71E-10	2,81E-11	1,98E-14	4,44E-15	9,38E-08
Cloreto	0,67	0,30	0,34	1	0	0,000431	3,73E-07	2,38E-05	0	0,054727	0,000995	2,70E-08	4,69E-08
Nitrato	0,65	0,36	0,45	0,58	1	4,47E-06	1,16E-07	0,006981	0	0,005047	5,23E-06	0	5,73E-13
Sulfato	0,68	0,37	0,55	0,26	0,34	1	2,13E-12	0,000104	0	0	0	0	4,44E-16
Fosfato	0,53	0,31	0,26	0,37	0,38	0,49	1	2,07E-11	1,16E-10	6,39E-08	5,77E-10	7,20E-11	0
Lítio	0,70	0,46	0,13	0,47	0,31	0,44	0,69	1	3,37E-08	0,011141	2,68E-05	1,46E-07	0,002842
Sódio	0,73	0,22	0,46	0,58	0,60	0,72	0,47	0,59	1	7,92E-07	0	0	0
Amônio	0,58	0,56	0,52	0,16	0,23	0,74	0,43	0,32	0,40	1	0	2,62E-11	2,69E-06
Potássio	0,69	0,36	0,53	0,25	0,34	0,93	0,45	0,47	0,69	0,70	1	0	7,22E-13
Magnésio	0,77	0,34	0,57	0,43	0,60	0,87	0,49	0,61	0,88	0,54	0,85	1	0
Cálcio	0,60	0,21	0,39	0,40	0,51	0,56	0,78	0,34	0,66	0,38	0,51	0,66	1

NOTA: Valores de correlação apresentados abaixo da diagonal principal e *p*-valores indicados acima da diagonal principal.