

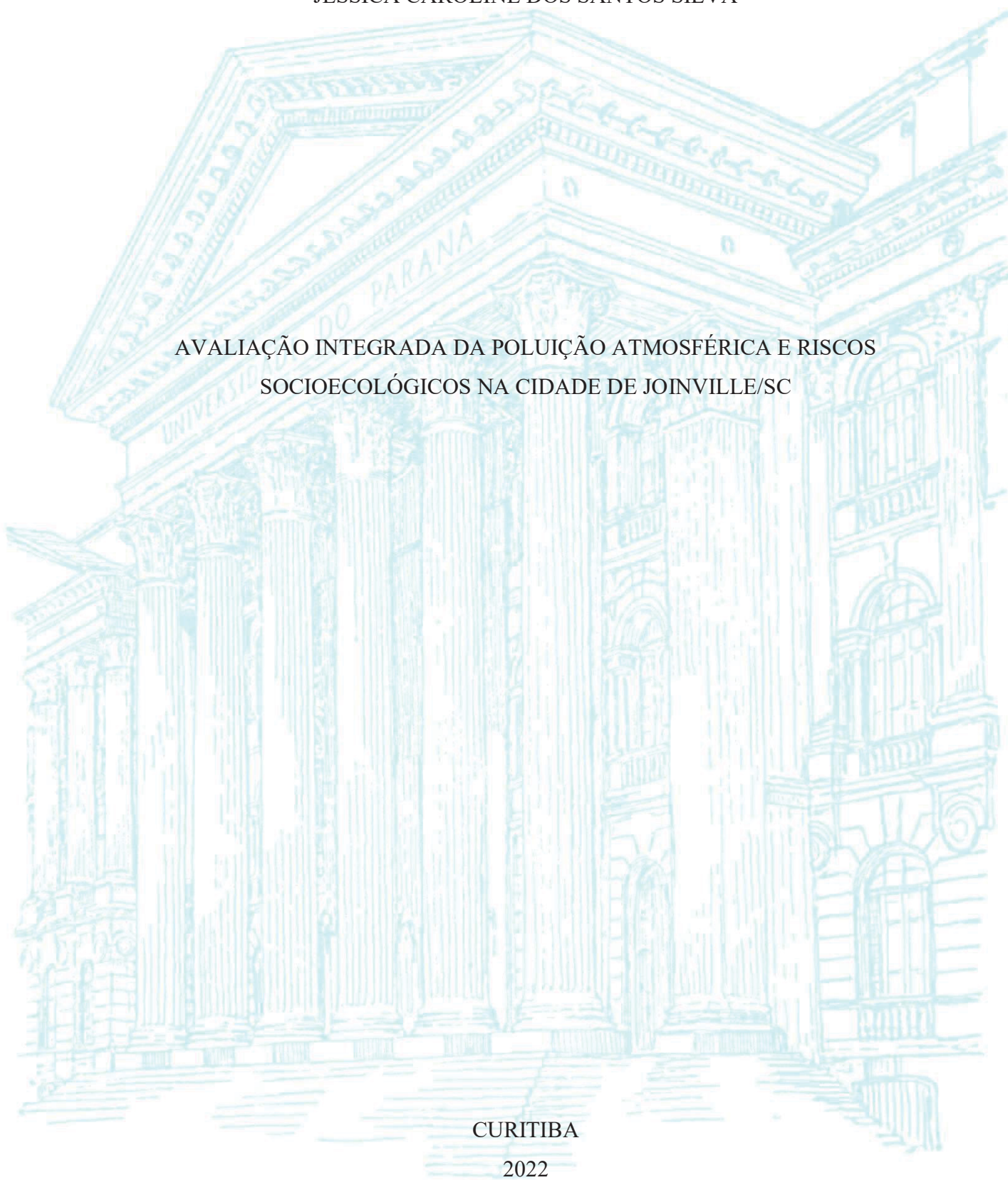
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JÉSSICA CAROLINE DOS SANTOS SILVA

AValiação Integrada da Poluição Atmosférica e Riscos  
Socioecológicos na Cidade de Joinville/SC

CURITIBA

2022



JÉSSICA CAROLINE DOS SANTOS SILVA

AVALIAÇÃO INTEGRADA DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA E RISCOS  
SOCIOECOLÓGICOS NA CIDADE DE JOINVILLE/SC

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo H. M. Godoi

Coorientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Ana Flávia L. Godoi

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Silva, Jéssica Caroline dos Santos.

Avaliação integrada da poluição atmosférica e riscos socioecológicos na cidade de Joinville/SC. / Jéssica Caroline dos Santos Silva. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo H. M. Godoi.

Coorientadora: Profa. Dra. Ana Flávia L. Godoi.

1. Meio ambiente. 2. Ventos. 3. Poluição atmosférica. 4. Joinville (SC). I. Godoi, Ricardo H. M. II. Godoi, Ana Flávia L. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. IV. Título.

Bibliotecário: Nilson Carlos Vieira Júnior CRB-9/1797



## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **JÉSSICA CAROLINE DOS SANTOS SILVA** intitulada: **Avaliação integrada da poluição atmosférica e riscos socioecológicos na cidade de Joinville/SC**, sob orientação do Prof. Dr. RICARDO HENRIQUE MORETON GODOI, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora 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, 21 de Dezembro de 2022.

Assinatura Eletrônica

05/01/2023 09:28:24.0

RICARDO HENRIQUE MORETON GODOI

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

11/01/2023 09:05:53.0

MARCIA AKEMI YAMASOE

Avaliador Externo (55001108)

Assinatura Eletrônica

05/01/2023 09:34:56.0

JÚLIO CÉSAR RODRIGUES DE AZEVEDO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

05/01/2023 07:30:57.0

HELOISE GARCIA KNAPIK

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

04/01/2023 19:38:17.0

MICHAEL MANNICH

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

*Aos meus pais, Seu Nico e Dona Lora. Grata!*

## AGRADECIMENTOS

Não existem palavras que possam expressar a gratidão que sinto pelos meus pais: sem vocês nunca teria chegado até aqui. Grata por estarem sempre presentes, pela paciência, por serem quem são, e por, mesmo nem sempre entendendo o que tanto estudo, nunca deixarem de me apoiar e me encorajar a dar o próximo passo. Desculpem minhas crises... Amo vocês!

Gostaria de agradecer imensamente ao meu orientador, Professor Godoi, sem o qual essa pesquisa não teria existido. Sua orientação, apoio e conselhos me ajudaram durante todos os estágios do projeto e a superar todos os percalços que surgiram ao longo desses anos. Grata por acreditar em mim (mas principalmente, pela paciência...). Thank you, truly!

Agradeço aos professores do PPGERHA, em especial à Prof<sup>a</sup> Heloise, ao Prof. Cristóvão, e ao Prof. Daniel S. por acreditarem em mim e me darem suporte durante minha jornada em busca do doutorado. E à CAPES, pela bolsa de estudo que possibilitou minha dedicação à este trabalho.

E, também, aos meus colegas do grupo de pesquisa e ao Professor Yamamoto pelo apoio ao Lab-Air. Agradecimento especial à Camila, que começou essa jornada ao mesmo tempo que eu, e à Júlia, pelo apoio em meio aos trancos e barrancos. Grata.

Gostaria também de agradecer aos membros da minha banca de avaliação, que contribuíram significativamente com o desenvolvimento desse trabalho. Grata por todos seus comentários e sugestões, assim como pelas palavras de encorajamento.

Aos meus assessores de campo, Luiz Vitor da Silva e Danielli Ventura Ferreira, sem vocês, esse projeto não teria saído do papel. Agradecimento especial ao Luiz, por todo apoio e encorajamento, mas principalmente pelas nossas sessões de terapia. Elas me tiraram de muitas fossas mentais.

Gostaria de dar agradecimento especial também à Ariádina R. de Almeida, por todo suporte técnico e emocional que ela me deu desde o início deste projeto. Foi muito bom te conhecer. Sem vocês, as coisas não teriam fluído tão harmoniosamente quanto era possível.

Gostaria ainda de agradecer à Professora Sanja, que vem me apoiando e contribuindo com a elaboração dos artigos para publicação internacional. Thank you for your kindness!

E imensa gratidão à Josiane da Paz, que me garantiu um abrigo e me apoiou incondicionalmente durante toda minha estadia em Curitiba.

Gratidão, à Professora Sandra W. Medeiros, por me apresentar à essa área de estudo, me orientar por muitos anos e me apoiar ao longo de toda minha trajetória acadêmica.

Minha gratidão às Professoras Cynthia H. Rinnert e Virgínia G. Barros, por acreditarem em mim, pelo apoio e por tentarem me entender. E ao Prof. Theodoro, pelo incentivo e apoio.

Grata à Juliana, amiga para todas as horas, mas principalmente por me lembrar de voltar à realidade. Grata pelo carinho e por estarem sempre presentes.

Agradecimento especial ao meu sobrinho, João Guilherme, por ter paciência com a tia estressada dele. E por ser quem é. Grata por tentar me escutar e dar o melhor de si.

*A todos, grata por serem pessoas incríveis e fazerem parte da minha trajetória.*

Finalmente, agradeço a Deus, por me sustentar todos os dias, pela força e esperança nos momentos difíceis, por todas as oportunidades, mas principalmente pelas pessoas que colocou no meu caminho. Elas me ajudam a crescer e a querer ser uma pessoa melhor.

"Eu tive que fazê-lo desconfortável, de outra forma,  
você nunca teria sequer se movido.

- Universo"

@thinkingmindspage

*"O homem é a mais insana das espécies.  
Adora um Deus invisível e  
mata a natureza visível sem perceber  
que a natureza que ele mata  
é o Deus que ele adora."*

Hubert Revees

## RESUMO

Para fins regulatórios, o problema da poluição do ar foi reduzido ao gerenciamento de regiões de controle da qualidade do ar (RCQA), que coincidem com a delimitação político-administrativa do município, por meio de inventários de fontes de emissão e identificação dos receptores potencialmente afetados. Além de depender da fonte, no entanto, o material particulado pode ser fisicamente e quimicamente alterado por fatores e elementos do clima durante o transporte, que agem como condicionantes ambientais locais, e dessa forma regulam indiretamente os efeitos adversos dos poluentes sobre o meio ambiente e a saúde humana. Este estudo de caso, conduzido em regiões urbano-industriais de Joinville, combina diferentes metodologias para integrar a dinâmica atmosférica em uma abordagem estratégica de avaliação de risco, analisando a influência de diferentes regimes de vento e fontes de emissão nos riscos da exposição ao MP<sub>2.5</sub> (e elementos nele contido) sobre o meio ambiente e a saúde humana. Os resultados encontrados indicam que, embora a RCQA de Joinville seja propensa a eventos de estagnação/recirculação (i.e., recirculação local), dois padrões distintos de circulação horizontal dos ventos podem ser identificados na bacia aérea de Joinville. Essa diferença foi também observada na caracterização do MP<sub>2.5</sub>, perfis químicos, índices de geoacumulação e riscos ecológicos e à saúde humana dos pontos amostrados, visto que cada um deles estava instalado em região onde predominava um desses dois regimes. Além disso, parece que os mecanismos de feedback entre as áreas estudadas podem estar relacionados à piora da qualidade do ar e de seus efeitos adversos, mesmo quando sob boas condições de ventilação. Os riscos relacionados com as cargas de Co, Pb, Cu, Ni, Mn e Zn foram altamente elevados para o ambiente e foram os principais contribuintes para riscos não cancerígenos. Além disso, condições de estagnação e recirculação foram associadas ao aumento dos riscos carcinogênicos, com o Cr representando a principal ameaça. De origem antropogênica, esses metais foram as espécies predominantes nos perfis químicos das emissões associadas ao processo combustão e à atividades industriais, bem como elementos traçadores de aerossol marinho envelhecido e aerossóis inorgânicos secundários. Ao analisar os riscos à saúde específicos das fontes de MP<sub>2.5</sub> identificadas, nossos resultados fornecem evidências epidemiológicas de que a poluição do ar liberada por essas fontes antropogênicas está significativamente relacionada com uma maior chance de ocorrência de internações hospitalares por doenças cardiorrespiratórias. Esses resultados destacam a necessidade de se incorporar a análise da capacidade assimilativa da bacia área e a discriminação das fontes na avaliação dos riscos de exposição ao MP<sub>2.5</sub>, visto que tais características podem estar associadas ao agravamento da poluição do ar e resultar em diferentes riscos a nível local. Esta nova abordagem para avaliação de risco pode ser aplicada ao plano de desenvolvimento de longo prazo de qualquer cidade, uma vez que oferece às autoridades públicas uma perspectiva estratégica para incorporação das condicionantes ambientais nos planos de desenvolvimento urbano e nos regulamentos de zoneamento das cidades.

Palavras-chave: Capacidade assimilativa 1. Fontes de emissão 2. MP<sub>2.5</sub> 3. Regime de ventos 4. Zoneamento urbano 5.

## ABSTRACT

For regulatory purposes, air pollution has been reduced to the management of air quality control regions (RCQA) by inventorying pollution sources and identifying significantly affected receptors. In addition to being source-dependent, however, particulate matter can be physically and chemically altered by climate factors and elements during transport, as they act as local environmental constraints, thereby indirectly modulating the negative effects of particles on the environment and human health. This case study, conducted at an industrial site in the Brazilian coastal city of Joinville, combines different methodologies to integrate atmospheric dynamics in a strategic risk assessment approach by analyzing the impact of different wind regimes and emission sources on the environmental and health risks of exposure to PM<sub>2.5</sub> (and its-bound elements). Even though the Joinville RCQA is prone to stagnation/recirculation events, two distinct airsheds can be identified within the region based on the horizontal wind circulation patterns. Since the two sampling locations mirrored these two situations, we report distinct PM<sub>2.5</sub> mass concentrations, chemical profiles, geoaccumulation index, and ecological and human health risks. Additionally, it appears that feedback mechanisms between airsheds make the air quality and its consequences even worse, and this is the case even when ventilation conditions are optimal. The risks related with Co, Pb, Cu, Ni, Mn, and Zn loadings were highly high for the environment and were the primary contributors to higher noncarcinogenic risks. In the meantime, conditions of stagnation and recirculation were associated with increased carcinogenic hazards, with Cr representing the main threat. From anthropogenic sources, these elements were the main species of combustion and industrial source profiles and tracers of aged sea salt and secondary inorganic aerosols. By measuring the source-specific health risks of ambient PM<sub>2.5</sub>, our results provide epidemiological evidence that air pollution released by these anthropogenic sources is significantly related with an increased risk of cardiorespiratory hospital admissions. These results highlight the need of incorporating local airshed features and source apportionment into the exposure and risk assessment of PM<sub>2.5</sub>, since they might aggravate air pollution and result in different risks at the granular scale. This new approach to risk assessment is applicable to any city's long-term development plan since it offers public authorities a strategic perspective on incorporating environmental constraints into urban growth planning and development zoning regulations.

Keywords: Assimilative capacity 1. Development zoning 2. PM<sub>2.5</sub> 3. Source apportionment 4. Wind regime 5.

## SUMÁRIO

	<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>13</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
1.1	CONTEXTO DO ESTUDO.....	15
1.2	OBJETIVOS.....	18
1.2.1	Objetivo Geral .....	18
1.2.2	Objetivos Específicos .....	18
1.3	ESTRUTURA DA TESE/DELINEAMENTO DO ESTUDO .....	19
	<b>CAPÍTULO 2.....</b>	<b>21</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>21</b>
2.1	AEROSSÓIS NA ATMOSFERA .....	22
2.2	TAMANHO E COMPOSIÇÃO .....	24
2.3	FATORES AMBIENTAIS.....	27
2.4	IMPACTOS AMBIENTAIS .....	31
2.5	RISCOS À SAÚDE.....	32
2.6	PADRÕES DE QUALIDADE DO AR.....	37
2.7	MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR.....	38
2.8	INVESTIGAÇÃO DE FONTES A PARTIR DO PERFIL QUÍMICO DO MP <sub>2,5</sub> .....	40
2.9	A QUALIDADE DO AR EM ÁREAS URBANAS .....	41
	<b>CAPÍTULO 3.....</b>	<b>43</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>43</b>
3.1	ÁREA DE ESTUDO .....	43
3.1.1	Caracterização das condicionantes ambientais da circulação atmosférica.....	46
3.2	OBTENÇÃO E PROCESSAMENTO DE DADOS METEOROLÓGICOS.....	47
3.3	AMOSTRAGEM DE MATERIAL PARTICULADO .....	47
3.4	ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO .....	48
3.5	ANÁLISE GRAVIMÉTRICA .....	49
3.6	DETERMINAÇÃO DE CARBONO NEGRO .....	49
3.7	CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR DO MP <sub>2,5</sub> .....	50
3.8	CONCENTRAÇÃO DE ÍONS SOLÚVEIS EM ÁGUA .....	51
3.9	CAPACIDADE ASSIMILATIVA DA BACIA AÉREA .....	52
3.9.1	Caracterização do regime de ventos em superfície .....	52
3.9.2	Análise de transporte de longa distância .....	53

3.10	PERFIL GEOQUÍMICO DAS FONTES DE EMISSÃO DO MP <sub>2,5</sub> .....	55
3.10.1	Modelo receptor: <i>Positive Matrix Factorization</i> .....	55
3.10.2	Modelagem gráfica para localização das fontes.....	57
3.11	IMPACTOS SOBRE O MEIO AMBIENTE E A SAÚDE HUMANA .....	58
3.11.1	Avaliação da contaminação e risco ecológico dos elementos presentes no MP <sub>2,5</sub> .....	58
3.11.2	Avaliação dos riscos à saúde devido à exposição aos elementos presentes no MP <sub>2,5</sub> .....	59
3.11.3	Epidemiologia ambiental.....	62
3.12	PROCESSAMENTO E ANÁLISE DE DADOS .....	65
	<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>66</b>
<b>4</b>	<b>CAPACIDADE ASSIMILATIVA DA BACIA AÉREA.....</b>	<b>66</b>
4.1	PADRÃO DE CIRCULAÇÃO HORIZONTAL DOS VENTOS.....	67
4.2	DINÂMICA DO TRANSPORTE DE MASSAS DE AR.....	70
4.3	CONDICIONANTES AMBIENTAIS DA BACIA AÉREA .....	73
4.4	TRANSPORTE LOCAL DO MP <sub>2,5</sub> .....	78
4.5	SÍNTESE E POTENCIAIS IMPLICAÇÕES DO ESTUDO .....	80
	<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>82</b>
<b>5</b>	<b>GEOQUÍMICA DA ATMOSFERA E QUALIDADE DO AR.....</b>	<b>82</b>
5.1	PANORAMA GERAL DA QUALIDADE DO AR EM JOINVILLE.....	83
5.2	MAPEAMENTO DAS POTENCIAIS FONTES DE EMISSÃO .....	85
5.3	PERFIL GEOQUÍMICO DAS FONTES DE EMISSÃO DE MP <sub>2,5</sub> .....	93
5.4	VARIÁVEIS AMBIENTAIS E A QUÍMICA DA ATMOSFERA .....	105
5.5	SÍNTESE E IMPLICAÇÕES DO ESTUDO .....	107
	<b>CAPÍTULO 6.....</b>	<b>110</b>
<b>6</b>	<b>AVALIAÇÃO INTEGRADA DOS RISCOS ASSOCIADOS AO MP<sub>2,5</sub>.....</b>	<b>110</b>
6.1	RISCOS AMBIENTAIS .....	110
6.2	AVALIAÇÃO DE RISCOS À SAÚDE HUMANA.....	112
6.2.1	Risco Não-Carcinogênico.....	114
6.2.2	Risco Carcinogênico.....	118
6.3	EPIDEMIOLOGIA AMBIENTAL.....	119
6.3.1	Caracterização das internações hospitalares.....	119
6.3.2	Associação entre fontes de emissão de MP <sub>2,5</sub> e internações hospitalares.....	119
6.4	SÍNTESE E IMPLICAÇÕES DO ESTUDO .....	122
	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>124</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>127</b>

APÊNDICE 1 – DETALHAMENTO DO BANCO DE DADOS .....	165
APÊNDICE 2 – RESULTADOS COMPLEMENTARES SOBRE A CLASSIFICAÇÃO DO REGIME HORIZONTAL DE VENTOS.....	167
APÊNDICE 3 – ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MP <sub>2,5</sub> .....	168
APÊNDICE 4 – DETALHES DE APLICAÇÃO DO MODELO PMF.....	174
APÊNDICE 5 – PARÂMETROS E VALORES DE REFERÊNCIA PARA AVALIAÇÃO DOS RISCOS À SAÚDE.....	178

## CAPÍTULO 1

### 1 INTRODUÇÃO

A atmosfera é um vasto reservatório de gases e partículas, no qual aerossóis atmosféricos (i.e., partículas sólidas ou líquidas suspensas nesse ambiente gasoso) têm importante função na regulação do clima terrestre e cujo equilíbrio é condição necessária à manutenção e qualidade de vida no planeta. Essa mistura de gases e partículas suspensas participa ativamente dos balanços energético e hídrico ao atuarem direta e indiretamente na absorção e espalhamento de radiação, nos mecanismos de formação de nuvens e na reciclagem de nutrientes e matéria. Além disso, definem a qualidade do ar e, conseqüentemente, atuam sobre o equilíbrio dos ecossistemas e sobre a saúde dos seres vivos (PAULIQUEVIS *et al.*, 2007; BUSECK; ADACHI, 2008; FOWLER *et al.*, 2009; OMS, 2013; ZHOU; SAVIJÄRVI, 2014; BURNS *et al.*, 2016; DU *et al.*, 2017; WEI *et al.*, 2017; IPCC; 2021; LI *et al.*, 2022). Contudo, a composição desses aerossóis e gases tem sido alterada pelas diversas atividades humanas (BUSECK; ADACHI, 2008; PÖRTNER *et al.*, 2022).

A população mundial acaba de ultrapassar 8 bilhões de pessoas, podendo atingir 10,4 bilhões em 2080 (UN, 2022). As cidades, em rápido crescimento, são severamente afetadas por problemas de poluição, visto que abrigam 55% da população e 85% da atividade econômica mundial (LANDRIGAN *et al.*, 2018). Do uso e ocupação do solo às atividades de tráfego e industriais, as áreas urbanas concentram não só pessoas, mas também a produção e consumo de bens e serviços a estas associados. Estes não só demandam recursos naturais, mas também geram emissões de diversas substâncias na atmosfera.

Quando na troposfera, essas substâncias estão sujeitas à dinâmica física e química atmosférica local, resultado de fatores e elementos meteorológicos/climáticos atuando na sua dispersão, transformação e deposição durante seu transporte por ambientes abrigando as mais diversas fontes de emissão. Nessa dinâmica espaço-temporal, há mistura, transporte por curta/longa distância e relocação de substâncias entre as esferas ambientais, e a emissão de gases e partículas produzidas por atividades antropogênicas podem sujeitar não só a atmosfera à poluição, mas também representar um risco de exposição a organismos e ecossistemas terrestres e aquáticos, provocando danos e desequilíbrios químicos, bioquímicos e fisiológicos.

Quase toda a população mundial (99%) está respirando ar poluído segundo dados recentes da Organização Mundial da Saúde (OMS, 2022a). Diferentemente de outras funções essenciais, a respiração pode ser conscientemente controlada. Contudo, o ar a ser inspirado não

pode ser escolhido. O sistema respiratório humano desenvolveu mecanismos que têm a função de prevenir a entrada de substâncias nocivas no organismo, entretanto, evidências indicam que dependendo do seu tamanho, certas partículas inaladas passam pelas barreiras do organismo e acessam as regiões alveolares, onde em função da forma, tamanho e composição química podem induzir respostas inflamatórias e se translocarem a diversos órgãos do corpo humano (POPE III; DOCKERY, 2006; VATTANASIT *et al.* 2014; CALDERÓN-GARCIDUEÑAS *et al.*, 2015).

Somente em 2015, das 9 milhões de mortes prematuras relacionadas à poluição (o equivalente a 16% do total, sendo três vezes mais mortes do que aquelas causadas por AIDS, tuberculose e malária combinadas, e um número 15 vezes maior do que aquelas decorrentes de guerra e outros tipos de violência), estima-se que aproximadamente 7 milhões decorram de problemas de saúde associados à poluição do ar (LANDRIGAN *et al.*, 2018; OMS, 2022b). No Brasil, a poluição do ar está associada à perda de 1,7 milhões de anos de vida ajustados por incapacidade (Disability-Adjusted Life Years, DALYs) e à morte de aproximadamente 61 mil pessoas a cada ano, por doenças como câncer de pulmão, ataques cardíacos e derrames cerebrais (GBD, 2019).

Enquanto partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 10  $\mu\text{m}$  (MP<sub>10</sub>) podem penetrar e se alojar nos pulmões, partículas menores que 2,5  $\mu\text{m}$  (MP<sub>2,5</sub>) são capazes de atravessar as barreiras dos pulmões e provocar danos ainda maiores por possuírem maior área superficial expondo suas partes solúveis à corrente sanguínea. Em decorrência de mecanismos como esse, globalmente, a poluição atmosférica responde por: 29% das doenças e mortes por câncer de pulmão, 17% dos casos de infecção aguda do trato respiratório inferior, 24% dos derrames, 25% dos casos de doença arterial coronariana e 43% dos casos de doença pulmonar obstrutiva crônica (OMS, 2022c).

Com o desenvolvimento tecnológico, países desenvolvidos vêm reduzindo seus níveis de poluição do ar, mas países em desenvolvimento ou emergentes ainda avançam lentamente nessa área, e geralmente sequer apresentam planos efetivos para implantar redes de monitoramento e planos de gerenciamento da qualidade do ar. No Brasil, de maneira geral, o monitoramento de parâmetros de qualidade do ar, como o MP<sub>2,5</sub>, ainda é descontínuo, heterogêneo em sua composição e de baixa representatividade (IEMA, 2022). Tal fato dificulta a consolidação de séries históricas de dados e conseqüentemente a compreensão do comportamento espaço-temporal dos poluentes e, assim também, o estabelecimento de correlações confiáveis de causa e efeito entre contaminantes e impactos ao clima e à saúde, por exemplo.

Mudança climática é uma realidade, e sob tal cenário, além das alterações no ciclo hidrológico e da frequência de condições climáticas extremas, a poluição pode ficar ainda mais crítica visto que se prevê que a região sul do Brasil estará sujeita a um aumento nos níveis de MP<sub>2.5</sub> devido a uma redução da velocidade dos ventos somada ao aumento de chuvas intensas de curta duração seguidas por períodos secos prolongados afetando a dispersão e deposição de poluentes (CASTELHANO *et al.*, 2022).

Enquanto isso, a população e ecossistemas encontram-se cada vez mais expostos a níveis desconhecidos de poluição do ar e sem orientação para proteção, controle, mitigação ou gestão desse problema.

Dessa maneira, analisar a conectividade entre interferência humana e condições ambientais pode auxiliar no entendimento e avaliação das interações, respostas e feedbacks associados à dinâmica atmosférica e subsidiar a gestão ambiental das atividades de exploração de recursos naturais, gestão de uso e ocupação do solo, gerenciamento de resíduos e políticas públicas que visem minimizar ameaças aos ecossistemas, biodiversidade e saúde humana, almejando à segurança climática e ao desenvolvimento sustentável das cidades.

## 1.1 CONTEXTO DO ESTUDO

Com aproximadamente 96 mil km<sup>2</sup> e mais 7 milhões de habitantes, dos quais 85% residem em áreas urbanas, Santa Catarina é o oitavo maior exportador do país e o quarto maior importador nacional (FIESC, 2017). Com o maior número (7,1) de estabelecimentos industriais por mil habitantes do país (FIESC, 2020), o setor industrial catarinense (considerando a indústria de transformação, construção e serviços de utilidade pública) é responsável por 30% do PIB do Estado e por 20% daquele do Sul do País (FIESC, 2017). Mesmo com esta produtividade industrial e potencial poluidor, o Estado de Santa Catarina não possui rede de monitoramento da qualidade do ar estabelecida, nem reais esforços coordenados, o que limita ainda mais a capacidade de regulamentação, gerenciamento e fiscalização da poluição do ar adequada às condições locais. Esta escassez de informações acerca dos níveis de poluição atmosférica sob os quais a população e os ecossistemas locais estão submetidos coloca o Estado em posição de fragilidade, por serem desconhecidos os efeitos atuais das atividades instaladas em cada região e, portanto, intangíveis as consequências de longo prazo do seu crescimento urbano e desenvolvimento econômico tecnoindustrial.

Localizado no litoral de Santa Catarina, Joinville é o principal pólo industrial (setor de transformação) do Estado (FIESC, 2022). Sua população é de 590 mil habitantes e sua frota

veicular é de 396 mil veículos, valor próximo àquele observado na capital, Florianópolis (NSC Total, 2018). Joinville é a maior cidade catarinense, responsável por cerca de 10% das exportações catarinenses, tem um volume de receita gerada aos cofres públicos inferior apenas às capitais Porto Alegre (RS) e Curitiba (PR) e está em 21º lugar no ranking do PIB nacional (COMPARABRASIL, 2017). O setor da metalurgia se destaca, tendo como principais parceiros nas exportações os Estados Unidos (25%), México (14%), América do Sul e Caribe (aproximadamente 21%), Europa (mais de 22%) segundo dados do Comex Stat (2020).

Como resultado do crescimento populacional vertiginoso e desenvolvimento econômico caracterizado por intensas atividades industriais, dentre os principais problemas ambientais existentes no município está a poluição atmosférica. Em Joinville, como em qualquer cidade (CALDERÓN-GARCIDUEÑAS *et al.*, 2015), a qualidade do ar é determinada pelo balanço entre a emissão de poluentes e a capacidade do ambiente (em termos geográficos) em eliminar, dispersar ou concentrar esses poluentes do ar. Dessa maneira, torna-se essencial compreender a relação entre as atividades humanas de uso e ocupação, a dinâmica do ambiente sobre a qualidade do ar, e os potenciais efeitos sobre a saúde humana para o processo de tomada de decisão em termos de planejamento urbano, efetiva gestão ambiental e econômica, de maneira a salvaguardar a qualidade de vida da população.

A forma como os aerossóis afetam o clima ou a saúde humana depende do tamanho, forma e composição das partículas (DUSEK *et al.*, 2006; FUZZI *et al.*, 2015; BULLARD *et al.*, 2017), características estas que são definidas pelas suas fontes. Além de ser cercada por potenciais fontes naturais de aerossóis (e.g., Floresta Atlântica, Oceano Atlântico e solo exposto), Joinville abriga áreas de atividade rural e concentra grande parte da atividade econômica em indústrias dos setores metalmeccânico, têxtil, plástico, metalúrgico, químico e farmacêutico (IPPUJ, 2016, SEPUD, 2017; 2020), além de intenso tráfego de veículos leves e pesados. Neste contexto, indústrias de fundição merecem destaque como potenciais emissores, pois dominam o setor econômico da região, e têm entre as matérias-primas os metais ferrosos (ferro e aço) ou não-ferrosos (Cu, Zn, Pb, Al e Mg) que são processadas em diversas atividades e que podem resultar em emissões de material particulado, com diâmetro aerodinâmico inferior a 2 µm, rico em sílica e metais como Mn, Fe, Zn e Pb (GALVÃO FILHO, 2008; OLIVEIRA, 2009).

O uso intensivo de metais como matéria-prima de atividades industriais e sua presença em combustíveis não-renováveis e produtos químicos de uso agrícola, tem resultado na sua emissão em ambiente atmosférico, relocação via deposição no solo e corpos d'água. No solo, vem afetando a vegetação e a biodiversidade de organismos decompositores, como minhocas e

pequenos crustáceos terrestres, que auxiliam na decomposição e liberação de nutrientes no solo (BRIFFA *et al.*, 2020). Quando em ambientes aquáticos, são caracterizados por serem elementos tóxicos persistentes com potencial risco de bioacumulação e capazes de afetar seriamente o funcionamento do ecossistema (JUŚKIEWICZ; GIERSZEWSKI, 2022).

Os efeitos da poluição do ar sobre a saúde são inúmeros e variam entre problemas sutis, mas detectáveis, sobre o sistema respiratório em pessoas mais suscetíveis, a episódios dramáticos de aumento de morbidade e mortalidade sob elevados níveis de concentração de poluentes (SALDIVA, 1994; BERNARD *et al.*, 2001). Informações do DATASUS (2020) acerca das internações hospitalares por doenças do aparelho circulatório e respiratório em 2019, demonstram que o número de internações relacionado a estas morbidades para residentes de Joinville (com ~458 hab/km<sup>2</sup>) foi aproximadamente o dobro (7.995) daquele observado em Florianópolis (4.337), capital do Estado (com ~624 hab/km<sup>2</sup>), indicando uma possível maior relação com as intensas atividades industriais de Joinville em comparação com as atividades de turismo e tecnológicas da capital Florianópolis.

A qualidade do ar é resultado de complexos processos de emissão e dispersão e depende de uma ampla gama de fatores, tais como a localização e característica das fontes de emissão de poluentes, e a capacidade assimilativa do ambiente, em termos orográficos e meteorológicos. Fatores e elementos meteorológicos/climáticos são condicionantes ambientais determinantes para a dispersão de poluentes e, conseqüentemente, no controle da qualidade do ar principalmente a nível local. Muitos estudos têm caracterizado a qualidade do ar e identificado as principais fontes de poluição por material particulado, contudo, poucos tem explorado a dinâmica e capacidade assimilativa da atmosfera a nível de bacia área, espaço físico tridimensional limitado pela orografia, onde os ventos são captados, direcionados e conduzidos (POLISSAR *et al.*, 2001; CHEN; LIND, 2005; BARBOZA, 2007; BAI *et al.*, 2019; KRUPNOVA *et al.*, 2021), conectando de maneira mais próxima a dinâmica de poluentes atmosféricos entre emissores e receptores (população e ecossistemas).

Portanto, neste estudo avaliamos os potenciais riscos à saúde da população exposta ao material particulado fino inalável (MP<sub>2,5</sub>) suspenso na atmosfera de áreas urbano-industriais, a partir de uma investigação da geoquímica atmosférica como resposta às características de uso e ocupação do solo integrada à dinâmica ambiental da complexa geografia local.

Neste contexto de investigação, estabeleceram-se as seguintes hipóteses:

i) O perfil geoquímico do material particulado fino (MP<sub>2,5</sub>) presente na atmosfera de Joinville deve ser rico em metais e sais marinhos como resultado das interações entre o ambiente natural e a ocupação industrial intensiva.

ii) A qualidade do ar no município de Joinville pode sofrer influência da geografia local. Estando localizado ao fundo da Baía da Babitonga e com direção predominante do vento sendo Leste, a circulação de ar e da umidade vinda do oceano é bloqueada e canalizada pelas Serras, o que intensifica a poluição do ar local;

iii) A concentração e composição do material particulado fino ( $MP_{2,5}$ ) como resultado da dinâmica atmosférica ambiental local regulando a dispersão do conjunto de poluentes emitidos são potencialmente um risco ao meio ambiente e à saúde da população residente, podendo impactar na morbidade hospitalar da população por doenças do aparelho respiratório e circulatório.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo Geral

Esta pesquisa tem por objetivo avaliar a qualidade do ar por meio de monitoramento de material particulado inalável fino ( $MP_{2,5}$ ) em zonas industriais integrado à avaliação da sua dinâmica ambiental e estimativa dos riscos à saúde humana e impactos ambientais no município de Joinville.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- Diagnosticar a qualidade do ar por meio da caracterização da concentração e composição (medidas gravimétricas e composição elementar e iônica) do  $MP_{2,5}$  amostrado;
- Distinguir e estimar a contribuição das potenciais fontes de emissão de  $MP_{2,5}$  no ar ambiente, integrando a caracterização do perfil geoquímico de fontes à análise da dispersão ambiental dos poluentes;
- Analisar o comportamento temporal das concentrações de  $MP_{2,5}$  em decorrência do padrão meteorológico local e posição geográfica dos pontos de monitoramento;
- Estimar os riscos ecológicos e à saúde humana associados à exposição ambiente aos elementos químicos contidos nas amostras de  $MP_{2,5}$  e condicionada por variáveis ambientais;

- Estabelecer a relação entre a exposição ao MP<sub>2,5</sub> associada a cada fonte de emissão e o número de internações hospitalares por doenças respiratórias e cardiovasculares da população residente no município.

### 1.3 ESTRUTURA DA TESE/DELINEAMENTO DO ESTUDO

Esta tese é apresentada na forma de capítulos para melhor exposição do tema, dos critérios e abordagens envolvidos, assim como dos resultados obtidos pela investigação das hipóteses definidas para atingir o objetivo deste estudo.

Dessa forma, inicialmente, uma contextualização teórica do tema explorado neste estudo é apresentada no **Capítulo 2 – Revisão de Literatura**.

No **Capítulo 3 – Materiais e Métodos**, há descrição dos materiais usados e da metodologia empregada para desenvolvimento deste trabalho, incluindo tanto a caracterização da área de estudo quanto os critérios usados para coleta e processamento dos dados, e para análise dos resultados.

Nos três capítulos que seguem, são apresentados os resultados e discussões obtidos a partir dos métodos escolhidos para delinear a abordagem das hipóteses investigadas a fim de responder aos objetivos desta pesquisa, e compreendem: o estudo da **Capacidade assimilativa da bacia aérea (Capítulo 4)**; a análise da **Geoquímica da atmosfera e qualidade do ar (Capítulo 5)** e, por fim, a **Avaliação integrada dos riscos associados ao MP<sub>2,5</sub> (Capítulo 6)**. Um panorama geral do estudo conduzido nesta tese é apresentado no QUADRO 1.

Ao final deste documento, a sessão de **Conclusão** é apresentada, assim como as **Referências** e informações complementares nos **Apêndices**.

QUADRO 1 – DESTAQUES DA TESE QUANTO AO PROBLEMA INVESTIGADO NA CIDADE DE JOINVILLE/SC, METODOLOGIA E RESPOSTAS OBTIDAS

<p><b>Avaliação integrada da poluição do ar por MP<sub>2,5</sub> regulada pela capacidade assimilativa da bacia aérea (Capítulo 4) e riscos socioecológicos (Capítulo 6)</b></p>
<ul style="list-style-type: none"><li>▪ A nível local, condicionantes ambientais regulam a capacidade assimilativa da bacia aérea.</li><li>▪ Investigação combinada dos dados meteorológicos e caracterização de MP<sub>2,5</sub> a nível de receptor.</li><li>▪ Avaliação holística dos riscos da poluição do ar, condicionada pela dinâmica atmosférica.</li><li>▪ Investigar a dinâmica local das bacias aéreas é crucial para proteger ecossistemas e a saúde humana.</li><li>▪ Essa nova abordagem pode ser empregada no planejamento de longo prazo para desenvolvimento de qualquer cidade.</li></ul>
<p><b>Avaliação integrada da poluição do ar associada ao perfil geoquímico das fontes de emissão de MP<sub>2,5</sub> (Capítulo 5) e riscos epidemiológicos (Capítulo 6)</b></p>
<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Emissões antropogênicas relocalam elementos e transformam quimicamente a atmosfera.</li><li>▪ Determinação das potenciais fontes de emissão a partir do perfil geoquímico do MP<sub>2,5</sub>.</li><li>▪ Discriminação de fontes usando modelo receptor integrado ao modelo bivariado do perfil de ventos.</li><li>▪ A contribuição química de emissões antropogênicas aumenta os riscos de exposição ao MP<sub>2,5</sub>.</li><li>▪ A exposição a fatores ambientais não deve ser negligenciada em diagnósticos e prescrições médicas.</li></ul>

FONTE: A autora (2022).

## CAPÍTULO 2

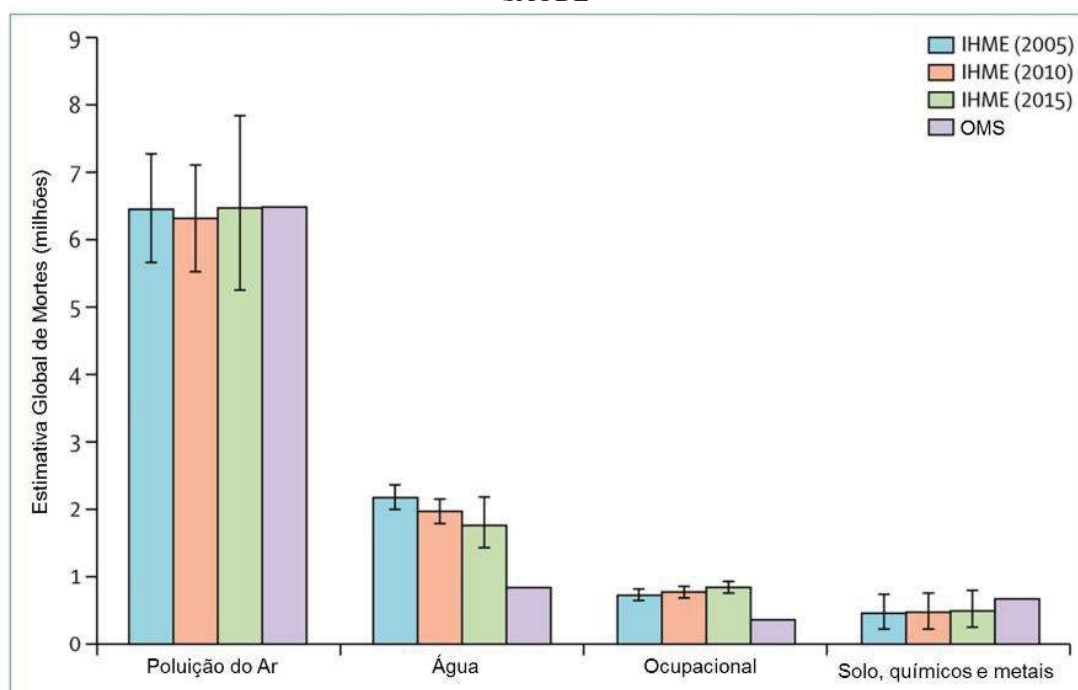
### 2 REVISÃO DE LITERATURA

O avanço industrial e tecnológico favoreceu o crescimento exponencial da população mundial, fato que associado ao estilo de vida urbano e consumista fomentam a demanda por recursos naturais a fim de manter a circulação de capital e garantir o sustento dessa sociedade. Sob todas essas circunstâncias, entre manter os hábitos da população e aumentar a produção de bens e serviços, a demanda global de recursos materiais deve mais do que dobrar até 2050 (UNENVIRONMENT, 2017). Tal consumo intensivo é comprovadamente a principal fonte de emissão de substâncias que vêm alterando direta e indiretamente os limites planetários e provocando significativos danos ambientais (RÖCKSTROM *et al.*, 2009; IPCC, 2013).

Os sistemas econômico, de produção e de transporte que sustentam o estilo de vida humano ainda são extremamente dependentes da exploração de recursos limitados e não renováveis, tais como os minerais [cujas reservas, estima-se, possam ainda atender a demanda global apenas das próximas décadas (KESLER, 2007)] e combustíveis fósseis [que respondem por 80% da atual demanda global de energia (IEA, 2022)]. Do processamento desses recursos, resultam substâncias que são emitidas na atmosfera, e que mesmo quando em baixas concentrações, por sua composição e interação com ambiente e seres vivos, podem alterar a dinâmica ambiental e serem tóxicas aos organismos.

De acordo com dados levantados por Landrigan *et al.* (2018), a estimativa global de mortes associadas à poluição do ar é significativamente superior àquelas relacionadas a outras formas de poluição e ao risco ocupacional (FIGURA 1), mesmo sob os diferentes métodos empregados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) e pelo Instituto de Métrica e Avaliação em Saúde (IHME). A poluição atmosférica está associada a muitos problemas de saúde, que incluem desde uma simples irritação ocular e nasal até doenças cardiovasculares, acidente vascular cerebral, cardiopatia isquêmica, pneumonia, infecções respiratórias, doença pulmonar obstrutiva crônica, câncer de pulmão e doenças renais, assim como casos de morte prematura (TORGAL, 2008; RÜCKERL *et al.*, 2011; 2016; BURNETT *et al.*, 2014; LELIEVELD *et al.* 2015; TURNER *et al.*, 2016; SEO *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2018).

FIGURA 1 – ESTIMATIVA GLOBAL DE MORTES (MILHÕES) POR POLUIÇÃO COMO FATOR DE RISCO, 2005-2015. UTILIZANDO DADOS DO GBD (CARGA GLOBAL DE DOENÇAS) E OMS (ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE). IHME = INSTITUTO DE MÉTRICA E AVALIAÇÃO DE SAÚDE



FONTE: Adaptado de Landrigan *et al.* (2018).

## 2.1 AEROSSÓIS NA ATMOSFERA

O material particulado constitui um dos mais desafiadores problemas tanto para o gerenciamento da qualidade do ar quanto para as políticas de mudanças climáticas, representando uma das maiores incertezas nas simulações climáticas (FUZZI *et al.*, 2015). Governo e sociedade continuam falhando após décadas discutindo acordos internacionais para eliminar a dependência em combustíveis fósseis, e as cidades ainda não possuem planos concretos de mitigação, adaptação, gestão ou eliminação de riscos. Portanto, à medida que entramos em uma era de mudanças ambientais, sociais e climáticas rápidas, de curto-prazo e alto impacto, as implicações da qualidade do ar precisam ser compreendidas a fim de gerenciar consequências e salvaguardar o meio ambiente e a saúde pública (JACOB; WINNER, 2009).

Naturalmente, os aerossóis atmosféricos podem resultar de processos como o colapso de bolhas e rebentação de ondas (aerossóis marinhos) (O'DOWD *et al.*, 1995; VIGNATI *et al.*, 2010; COCHRAN *et al.*, 2017), o deslocamento e suspensão de partículas pela erosão eólica em regiões de solo seco e pouca cobertura vegetal (ENGELBRECHT; DERBYSHIRE, 2010; MAHOWALD *et al.*, 2014), explosões vulcânicas (DURANT; BONADONAA; HORWELL, 2010) e materiais de origem biológica (aerossóis biogênicos) tais como pólenes, esporos e

fragmentos de plantas (GIERÉ; QUEROL, 2010; PAULIQUEVIS *et al.*, 2012; BARBOSA, 2018).

O componente dominante no aerossol atmosférico em amplas regiões do planeta é a poeira mineral (FUZZI *et al.*, 2015). Partículas de poeira são reconhecidas por seus efeitos alterando fluxo de energia e massa, modificando a temperatura e as taxas de precipitação em regiões como a do Sahara, do Deserto da Grande Bacia na América do Norte e da Bacia Amazônica, e até mesmo na circulação dos ventos sobre o mar Arábico e Índia (SOLMON *et al.*, 2008; PRENNI *et al.*, 2009; ZHAO; LIU; LEUNG, 2012; VINOJ *et al.*, 2014; FUZZI *et al.*, 2015). Esse material contém ferro, fósforo e outros micronutrientes que podem influenciar a produtividade oceânica após deposição da poeira, especialmente em áreas caracterizadas por disponibilidade limitada destas substâncias (i.e., ~ 25% dos oceanos) (SCHULZ *et al.*, 2012; RIZZOLO *et al.*, 2017). Ginoux *et al.* (2012) atribuíram 75% da emissão global de poeira à origem natural, sendo as emissões agrícolas responsáveis por 25% daquelas de origem antropogênica.

Partículas de bioaerossol primário contêm uma ampla diversidade de componentes biológicos, incluindo microrganismos e materiais dispersados, como esporos fúngicos, pólen e vírus, emitidos diretamente na atmosfera. Concentrações de bioaerossóis são de difícil mensuração e identificação, mas podem compreender aproximadamente 25% da massa total do aerossol global, variando com localização, altitude e estação do ano (JAENICKE, 2005; LANG-YONA *et al.*, 2012; FUZZI *et al.*, 2015). Na Região Metropolitana de São Paulo, por exemplo, estima-se que 2% da concentração do MP<sub>10</sub> e 8% de sua concentração de carbono orgânico estejam associados aos esporos de fungos (EMYGDIO, 2016).

Por outro lado, entre as principais fontes antrópicas estão aquelas de origem agrícola (como metano e pesticidas), comercial (resultante de operações de limpeza a seco e em oficina de automóveis, por exemplo); industrial [altamente heterogênea, incluindo emissões da queima de óleo e coque para geração de energia, mas também emissões resultantes do processamento de matérias primas nos diferentes tipos de indústria (petroquímica, metalúrgica, cerâmica, farmacêutica, hardware, etc.) e das atividades relacionadas aos portos]; transporte [compreende os diversos tipos de veículo, cujas emissões podem ser primárias (exaustão, queima de combustíveis e lubrificantes) ou secundárias (desgaste dos revestimentos do freio, embreagem e pneus)]; e residencial (queima de madeira, carvão e derivados ou gás combustível para cozimento ou aquecimento) (BERNARD *et al.*, 2001; AMATO *et al.*, 2009; BELIS *et al.*, 2013; KARAGULIAN *et al.*, 2015).

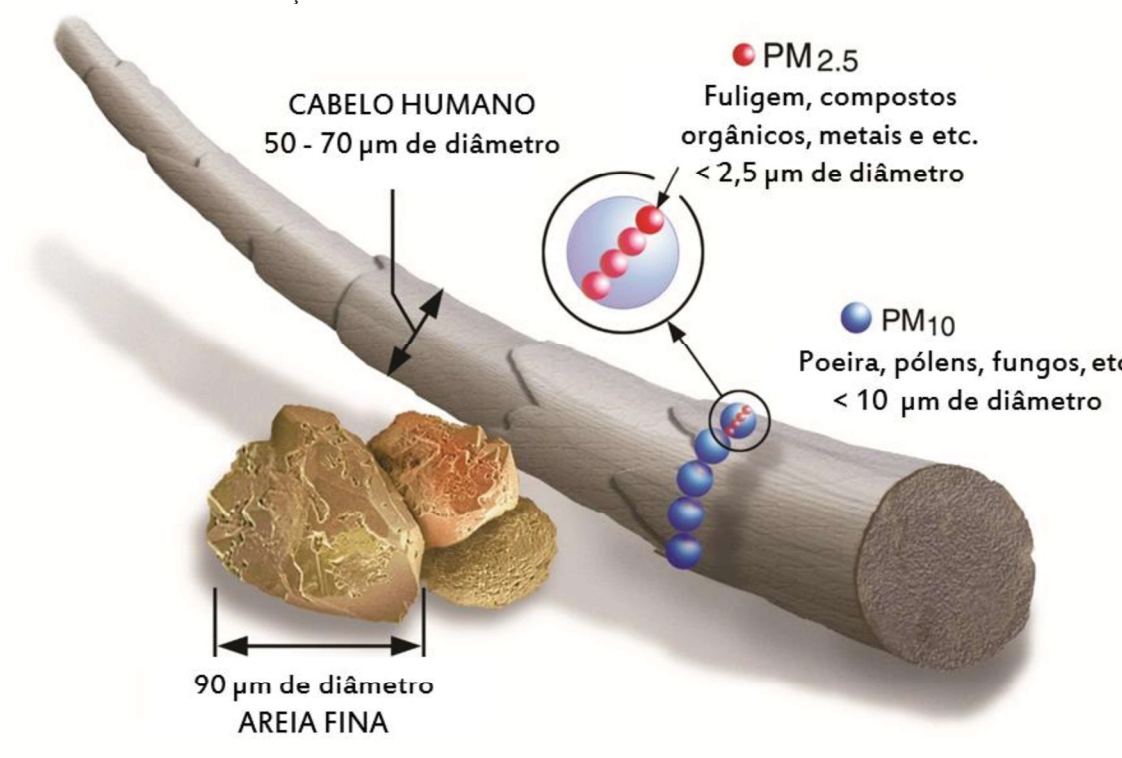
## 2.2 TAMANHO E COMPOSIÇÃO

Com diâmetros variando de poucos nanômetros (nm) a dezenas de micrômetros ( $\mu\text{m}$ ), a distribuição do tamanho dos aerossóis é determinada pela fonte e por processos de transporte e remoção atuantes durante o seu ciclo de vida na atmosfera (TARGINO, 2005). Algumas partículas, tais como poeira e cinzas são grandes e escuras, maiores que o diâmetro de um fio de cabelo humano (FIGURA 2), e podem ser vistas a olho nu, no entanto, outras, tais como carbono negro são visíveis apenas sob microscópio eletrônico (WENTZEL *et al.*, 2003; US EPA, 2019<sup>a</sup>). Partículas têm diferentes formas, mas tradicionalmente, para fins de regulamentação (OMS, 2018; US EPA, 2019<sup>a</sup>), define-se como material particulado a mistura de partículas sólidas e líquidas suspensas no ar, e sua classificação é de acordo com o diâmetro aerodinâmico (que corresponde ao diâmetro de uma esfera de densidade unitária) das partículas: finas ( $\leq 2,5 \mu\text{m}$ ) e grossa ( $\geq 2,5 \mu\text{m}$ ) (US EPA, 2008).

Além disso, qualquer que seja a definição, partículas finas e grossas possuem, de maneira geral, diferentes propriedades químicas e ópticas, respondem diferentemente aos mecanismos de transformação, deposição e tempo de residência na atmosfera, assim como apresentam padrões diferenciados de deposição no trato respiratório (SEINFELD; PANDIS, 2016). Dessa forma, a poluição atmosférica resultará, basicamente, da combinação entre elevada emissão desses poluentes e condições geográficas e meteorológicas desfavoráveis (JACOB; WINNER *et al.*, 2009).

O material particulado grosso consiste basicamente em partículas grandes de minerais insolúveis encontrados na crosta terrestre, material biológico (pólen, fungos e bactérias) e aerossol marinho (rico em sal marinho), enquanto partículas finas originam-se principalmente da queima de combustível e de processos industriais (GIERÉ; QUEROL, 2010; SEINFELD; PANDIS, 2016). De maneira geral, portanto, as partículas são geralmente caracterizadas pela presença de carbono (orgânico, incluindo material de origem biológica, e carbono negro), de íons solúveis em água ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) na forma de sais, óxidos e ácidos, por exemplo, e metais (tais como As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sr e Zn) (FORNARO, 2006; VASILAKOS *et al.*, 2007; PUTAUD *et al.*, 2010; DE MIRANDA *et al.*, 2012; HAND *et al.*, 2012; LEDOUX *et al.*, 2017; MBENGUE *et al.*, 2017). Poeira é rica em metais e íons como  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  (USHER; MICHEL; GRASSIAN, 2010). Aerossol marinho é rico em íons como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , e tendem a enriquecer em espécies orgânicas à medida que seu tamanho diminui (COCHRAN *et al.*, 2017).

FIGURA 2 – COMPARAÇÃO DOS TAMANHOS DAS PARTÍCULAS DE AEROSSOL ATMOSFÉRICO



FONTE: Adaptado de US EPA (2019).

Partículas de carbono negro (ou *black carbon*) são agregados com diâmetro de 25-35 nm (WENTZEL *et al.*, 2003) emitidos durante a combustão incompleta, tais como exaustão veicular, queima de combustíveis e de biomassa (GRAY; CAS, 1998; WANG *et al.*, 2019<sup>a</sup>). Em áreas industriais, o particulado na atmosfera é geralmente enriquecido em metais potencialmente tóxicos (GAO *et al.*, 2002; JANG *et al.*, 2007; LIM *et al.*, 2010; FERNANDEZ-CAMACHO *et al.*, 2012; MBENGUE; ALLEMAN; FLAMENT *et al.*, 2014; RIFFAULT *et al.*, 2015; LEDOUX *et al.*, 2017; VENTURA *et al.*, 2017). No QUADRO 2 são elencadas as principais composições do material particulado na atmosfera e suas fontes de emissão (CHOW *et al.*, 1995; JACOBSON; JACOBSON, 2002; SUNGUR; GULMEZ, 2015; SENFIELD; PANDIS, 2016, TOPRAK; ANIS, 2017; BYRNE *et al.*, 2020; US EPA, 2020c; SPECIEUROPE, 2020).

QUADRO 2 – COMPOSIÇÃO E FONTES DE EMISSÃO DE MATERIAL PARTICULADO NA ATMOSFERA

Composição		Fonte de emissão
Predominante	Traço	
Na, Cl	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Mg, Ca, K, Br, Sr, F, C, V	Aerossol marinho
Al, Si, Fe, Ti, Na, K, Ca, Mg, Mn, P	S, Cl, Sr, V, Cr, Zn, Ni, Cu, Co, Pb, Br, Se, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Solo e poeira de estradas
P, S, K, carbono elementar, carbono orgânico	Br, Cl	Biogênicas (florestas, manguezais e microrganismos)
Ca	Si, Al, Fe	Cimenteira
Si, S, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , carbono elementar, carbono orgânico, Al, Ca, Fe, Cu, Ti, K, Zn	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , P, V, Ni, Sr, Pb, Cl, Cr, Mn, Se, Br, Co, Mg, Hg	Queima de carvão e derivados
Carbono elementar, carbono orgânico, Cl, K	Na, Ca, Mg, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Fe, Mn, Zn, Pb, V, Cd, Cu, Co, Sb, As, Ni, Cr	Queima de biomassa e biocombustíveis
S, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Na, Ca, Pb, carbono elementar, carbono orgânico	Al, Si, P, K, Zn, V, Ni, Se, Br, Mn, Fe	Queima de óleo
Carbono elementar, carbono orgânico, orgânicos secundários (SOA), Si, Pb	Al, Fe, Mn, Ca	Diesel, petróleo e gás
Nitratos (secundário)		Combustão a altas temperaturas
Carbono elementar, carbono orgânico, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , S, Ca, Si, Cl	Al, P, Mn, Fe, Zn, Br, Pb, Cr, Ni, Sr, V	Emissões veiculares
Carbono elementar, carbono orgânico, Fe, Al, Si, Mn, S, Ca	Cr, Cu, Pb, Sr, Br, Zn	Desgaste de veículos
Carbono elementar, carbono orgânico, S, Ca, V	Al, Si, Cr, Cu, Fe, Co, Ti, O, Mg, Zn	Navios
Carbono orgânico, carbono elementar, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Na, Si, S, Ca, Fe, Br, Pb	K, Al, Ti, Zn, Hg, Sn, As, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Sb	Incineração
Carbono negro, Fe, Al, S, P, Zn, Pb, Ba, Sr, Cu, Co, Hg, Sb, As, Sn, Ni, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Na, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	Mn, Cd, Ca, K, Se, Ti, Cr, V	Emissões industriais
Carbono orgânico, carbono elementar, Si, Al, Fe, Na, Ca, Zn, Cr, Mn, S, Mg, K, Pb	Cu, Co, Ti, Se, Sr, P, V	Fundição
Carbono elementar, carbono orgânico, Si, Al, Fe, K, Ca	Cr, Cu, Pb, Co, Ti, Mn, Se, S, Sr, P, Mg, Zn, V	Agricultura
Ca, Al, Fe, Mg	Cr, Cu, Pb, Mn, Sr, Na, K, Zn, V	Tabaco
Na, Si, Cl, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn	Têxtil
Cl, Br, K, Ca, P, S, Cr, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , amônio (secundário)	Cu, Fe, Cd, Zn, Mn, Cr e Ni	Fertilizantes e inseticidas

FONTE: A autora (2022).

A maioria dos metais traço (As, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sr e Zn) são levemente influenciados pelos processos atmosféricos durante seu transporte e, portanto,

podem ser considerados traçadores conservativos (LEDOUX *et al.*, 2017; MBENGUE *et al.*, 2017). Conseqüentemente, eles têm sido amplamente usados em modelagem para distinguir fontes individuais em áreas com elevada diversidade de fontes urbano-industriais (MANOLI; VOUTSA; SAMARA., 2002; ORAVISJARVI *et al.*, 2003; VIANA *et al.*, 2008; BELIS *et al.*, 2013; NY; LEE, 2011; TAIWO; HARRISON; SHI, 2014; MBENGUE *et al.*, 2017). Na França, por meio de regressão linear, Mbengue *et al.* (2017) confirmaram que o refino da liga Fe-Mn, e a produção de ferro e aço são as principais fontes (>40%) que controlam as concentrações de metais em MP<sub>2,5</sub>, seguida das contribuições de poeira ressuspensa e sal marinho (~20%), em região industrial costeira.

MP<sub>2,5</sub> geralmente consiste em partículas com base de carbono (anexadas a metais), hidrocarbonetos e partículas secundárias resultantes de óxidos de enxofre e nitrogênio (ADAMS *et al.*, 2015). Essas partículas finas podem conter sulfato, nitrato, amônia, carbono e metais, serem altamente solúveis, capazes de permanecer na atmosfera de dias a semanas e podem ser transportadas por milhares de quilômetros de distância; enquanto as grossas são compostas por solo ressuspensão, cinzas, óxidos metálicos e cloreto de sódio, permanecem de minutos a dias na atmosfera e podem percorrer centenas de quilômetros (SEINFELD; PANDIS, 2016).

### 2.3 FATORES AMBIENTAIS

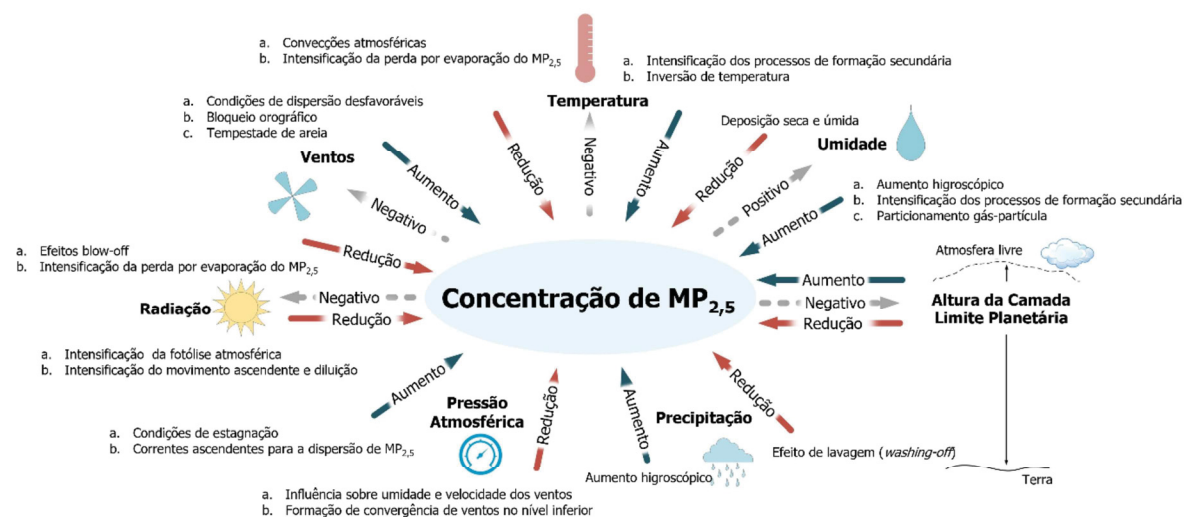
Estudos geralmente focam nas características físicas, composição química, fontes e efeitos sobre a saúde das diferentes frações de material particulado (KUHNBUSCH *et al.*, 1999; MUGICA *et al.*, 2009; PATERAKI *et al.*, 2012; CESARI *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2021a; ALVES *et al.*, 2023). Contudo, na atmosfera, a evolução do material particulado é altamente variável devido à complexidade da fonte de emissão e da dinâmica ambiental (resultante da associação de fatores meteorológicos, topográficos, físico e químicos) a que está sujeito. Sendo assim, a concentração de cada tipo de aerossol na atmosfera pode variar significativamente conforme a localização, altitude e estação do ano.

Na Itália, por exemplo, Masiol *et al.* (2012) encontraram a concentração de MP<sub>10</sub> e fração de sal marinho fortemente dependentes da intensidade dos ventos locais, enquanto poluentes primários (de combustão e tráfego veicular) aumentaram durante regimes de vento mais calmos. Enquanto em Portugal, a elevação dos níveis de poluição do ar foi associada a períodos com temperatura elevada, assim como com a observação de maior número de casos de doenças respiratórias e cardíacas (AZEVEDO, 2010). Castelhamo *et al.* (2022) observaram

mudanças na tendência temporal de variáveis meteorológicas ao longo de 2003 a 2018 no Brasil, acarretando significativo aumento de concentração de  $MP_{2.5}$  e aproximadamente 6500 mortes prematuras. Neste sentido, segundo a estimativa desses autores, ~478 mortes poderiam ser evitadas anualmente, caso as condições meteorológicas se mantivessem constantes. O que provavelmente não será possível, na atual realidade de mudanças climáticas

A dinâmica atmosférica é complexa e envolve os processos de emissão, transporte, transformação química e deposição dos poluentes. Quando na atmosfera, estas partículas são afetadas por processos ambientais complexos e evoluem em tamanho e composição de acordo com a especificidade dos processos atuantes naquela determinada condição espaço-temporal (FIGURA 3). Dependendo dessas características, tais partículas podem ser transportadas por longas distâncias, atuando em uma ampla faixa de escalas espaço-temporais na regulação do balanço de radiação na atmosfera, alterando temperatura e regimes de precipitação, além de modificarem a produtividade primária ao transportarem nutrientes a oceanos e florestas (KAUFMAN; TANRE; BOUCHER, 2002; ROSENFELD; GIVATI, 2006; DURANT *et al.*, 2010; ENGELBRECHT; DERBYSHIRE, 2010; GASSO *et al.*, 2010; IPCC, 2013; PRAVIA-SARABIA *et al.*, 2022).

FIGURA 3 – PRINCIPAIS MECANISMOS E INFLUÊNCIAS DE FATORES METEOROLÓGICOS SOBRE A CONCENTRAÇÃO DE  $MP_{2,5}$  NA TROPOSFERA



FONTE: Adaptado de Chen *et al.* (2020b).

Responsáveis por esse movimento, as condições meteorológicas são resultado do processo de transferência de calor de lugares que absorvem grandes quantidades de radiação para os que absorvem menos. O transporte de calor ocorre horizontal e verticalmente, e, dessa

maneira, as porções de ar na troposfera estão continuamente se deslocando (SEINFELD; PANDIS, 2016). Sendo assim, por seu caráter transfronteiriço, a emissão de poluentes atmosféricos pode causar efeitos danosos até em áreas localizadas longe da sua fonte originária, e ter a capacidade de dispersão sobre amplas áreas geográficas (STOHL *et al.*, 2002; SOKHI, 2011; PATERAKI *et al.*, 2012).

Em áreas costeiras, por exemplo, há presença de brisas costeiras, resultantes do contraste térmico entre continente terrestre e ambiente marinho associado às diferentes capacidades caloríficas desses ambientes, criando um gradiente de pressão que força o movimento de uma camada rasa de ar marinho continente adentro durante o dia e de retorno ao mar durante a noite (HSU, 2003; PARKER, 2003; NOGUEIRA, 2009; PENG; WATANABE, 2022). Uma camada limite interna se desenvolve dentro dessa massa de ar marinho, sendo rasa na costa e crescendo conforme se move sobre o continente (MELAS; KAMBEZIDIS, 1992). Há ascensão dessa massa de ar no continente ao longo do dia – percorrendo de 20 a 150 km continente adentro, dependendo da orografia e grau de urbanização, e com altura da célula de 100 m a 2 km – a qual irá descender durante noite (ATKINSON, 1981; PIELKE, 1984; WHITEMAN, 2000; HSU, 2003; FREEMAN *et al.*, 2017; PENG; WATANABE, 2022). E essa é uma das causas de problemas persistentes de poluição do ar em cidades costeiras: os poluentes que são emitidos regionalmente podem ficar presos nessa camada rasa, e sob condições de ventos fracos, a dispersão dos poluentes é desfavorecida, o que aumenta os níveis de poluição. Além disso, durante a noite, os poluentes podem ser transportados dezenas de quilômetros mar adentro pelo fluxo de retorno, e então, durante o dia, recircular para o continente, o que contribui para o aumento da poluição do ar ao transportar poluentes envelhecidos, que passaram horas de processos fotoquímicos na atmosfera, muitos quilômetros continente adentro (SHAIR *et al.*, 1982; ABBS; PHYSICK, 1992; BAUMGARDNER *et al.*, 2006; FLOCAS *et al.*, 2009). A topografia local, além de atuar sobre o regime de chuvas afetando os mecanismos de deposição de poluentes, pode ainda favorecer o acúmulo a nível local desses poluentes, ao condicionar a entrada do ar, bloqueando-a ou canalizando-a (MILLER *et al.*, 2003; HOUZE, 2012; PÉREZ *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2021).

Dessa forma, partículas finas podem permanecer suspensas por um longo tempo de vida e serem transportada por longas distâncias, enquanto partículas ou gotas maiores provavelmente são depositadas rapidamente próximo à região em que foram produzidas (FUZZI *et al.*, 2015; BRUSSEAU *et al.*, 2019). Por exemplo, foi observado que a poluição originada em usinas termoelétricas a carvão localizadas no norte do Arizona (EUA) reduz a visibilidade no Parque Nacional do Grand Canyon, localizado 400 km a oeste da usina (BRUSSEAU *et al.*, 2019).

Portanto, os níveis de poluição resultam da presença de poluentes emitidos dentro dos limites urbanos e rurais (emissões locais) e daqueles originados em regiões distantes (como resultado do transporte a longa distância) (DIAMANTOPOULOU; SKYLLAKOU; PANDIS, 2016).

Associado a esse fenômeno, o relevo tem função significativa no processo de dispersão, pois interage diretamente com as condições meteorológicas, e, assim, condiciona diversos fenômenos meteorológicos e atua como um mecanismo físico que captura, altera e conduz regime de ventos alterando sua velocidade e direção (PIRES, 2005; BARBOZA, 2007; BARBOZA *et al.*, 2015). A dispersão de poluentes é afetada pela rugosidade da superfície (por árvores e prédios), pela qual os ventos circulam, e assim, resultando da fricção com a superfície, a velocidade dos ventos é reduzida, causando turbulência e favorecendo a dispersão de poluentes (BRUSSEAU *et al.*, 2019). Sendo assim, a topografia à jusante (em termos de direção do vento) das fontes de poluição afeta a qualidade do ar, especialmente em áreas montanhosas. Por exemplo, a drenagem de ar em vales durante inverno e/ou condições de inversão pode causar o acúmulo de poluentes no vale, pois restringem a circulação dos ventos. Em áreas costeiras, por sua vez, o fluxo de ar do oceano (brisas marinhas) pode ser bloqueado ou canalizado por montanhas, essa situação é comum na bacia de Los Angeles, que é cercada por montanhas que restringem o ar vindo do Oceano Pacífico, inibindo a dispersão dos poluentes de fontes na bacia (TARGINO, 2005; BRUSSEAU *et al.*, 2019). Portanto, a interação entre as fontes de aerossol e a circulação atmosférica em diferentes escalas resulta em padrões complexos de distribuição do aerossol.

Atuam pela remoção de poluentes da atmosfera os processos de: deposição seca, em que ocorre a remoção das espécies ao solo, corpo hídrico ou plantas na ausência de chuva, e é o mais influenciado pela meteorologia, propriedades químicas do contaminante depositado e características físicas e químicas da superfície (DA SILVA, 2005); e deposição úmida, que removem as partículas por *rainout* (remoção no interior da nuvem) e *washout* (remoção abaixo da nuvem), assim como previne a ressuspensão da poeira do solo (SEINFELD; PANDIS, 2016), dessa forma, reduzindo a concentração de poluentes na atmosfera.

Deposição úmida é o principal mecanismo de remoção do material particulado atmosférico, e por esse motivo, elevados índices de precipitação (particularmente, frequência) favorecem a redução da concentração de partículas na atmosfera (BERNARD *et al.*, 2001; DAWSON, ADAMS; PANDIS, 2007; JACOB; WINNER, 2009; TAI; MICKLEY; JACOB, 2010; JIMENEZ-GUERRERO *et al.*, 2011; TIAN *et al.*, 2021; CHEN *et al.*, 2022). A velocidade do vento apresenta a mesma capacidade de remoção (JACOB; WINNER, 2009; PORTER *et al.*, 2015), atuando sobre ambos os tipos de deposição.

Além da dinâmica do vento e volume de precipitação, a temperatura também é uma variável que pode afetar a dinâmica de formação de material particulado na atmosfera. Temperaturas mais quentes podem favorecer reações de oxidação do dióxido de enxofre em sulfato por radicais hidroxila, mas desfavorecer a condensação de substâncias semi-voláteis à fase aerossol. Neste sentido, em um cenário de elevação da temperatura global, mudanças nos níveis pluviométricos e outras mudanças significativas, Westervelt *et al.* (2016) estimam que as concentrações futuras de MP<sub>2,5</sub> serão mais sensíveis à temperatura local, seguido pela sensibilidade ao vento em superfície e à precipitação.

Portanto, embora emissões antropogênicas de poluentes atmosféricos sejam o principal causador da poluição do ar, condições meteorológicas são fatores reconhecidamente determinantes do agravamento ou mitigação da poluição atmosférica por poluentes como o MP<sub>2,5</sub> (HE *et al.*, 2017a; CHEN; CHEN; ZHAO, 2020b).

## 2.4 IMPACTOS AMBIENTAIS

A poluição atmosférica por particulados está relacionada direta e indiretamente com problemas ambientais, como a modificação dos condicionantes climáticos, destruição da camada de ozônio, inversão térmica, chuva ácida, eutrofização, riscos à vida de organismos e à saúde humana (FENGER, 2009; IPCC, 2013; FUZZI *et al.*, 2015; SEINFELD; PANDIS, 2016; KEELER *et al.*, 2016; OMS, 2018).

A poluição atmosférica por compostos de nitrogênio, em particular, sob forma de amônia (NH<sub>3</sub>) e dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), emitidos pelos setores agrícola e de transporte, vem expondo à eutrofização 78% dos ecossistemas aquáticos dentro da União Europeia (EEA, 2017). Na China, em 2014, 29,8% das cidades sofreram com o fenômeno de chuva ácida (WEI *et al.*, 2016), resultante, principalmente, da emissão antropogênica de compostos de nitrogênio e enxofre que provocam reações ácidas na atmosfera (SEO *et al.*, 2017) e que podem impactar ecossistemas (BURNS *et al.*, 2016), causar danos à flora (DU *et al.*, 2017), à fauna (WEI *et al.*, 2016) e ao patrimônio arquitetônico (MENZ; SEIP, 2004).

Na cidade de São Paulo, condições de inversão térmica durante o inverno podem estar relacionadas à elevação na concentração de poluentes, como MP<sub>2,5</sub> (partículas com diâmetro aerodinâmico médio  $\leq 2,5 \mu\text{m}$ ), associados à significativa urbanização e verticalização das construções criando o efeito de ilha de calor (DE MIRANDA *et al.*, 2012). Além disso, a vegetação pode ser danificada por poluentes que acabam absorvidos pelos estômatos ou pela deposição na superfície das folhas. A exposição crônica de plantios agrícolas pode até mesmo

causar resistência a doenças e predadores (BRUSSEAU *et al.*, 2019), enquanto poluição do ar (MP<sub>10</sub>, e elementos como Al, Ba e Zn) pode ocasionar redução no crescimento de árvores em áreas urbanas, como observado em São Paulo por Locosselli *et al.* (2019).

Estima-se que a fração de carbono negro nas emissões de material particulado seja a segunda emissão mais significativa em termos de forçante climática, inferior apenas ao CO<sub>2</sub>, pois absorvem diretamente tanto a radiação solar quanto aquela refletida pela superfície terrestre e por nuvens baixas (BOND *et al.*, 2013). Por esse motivo, escurecem o céu e aquecem a baixa atmosfera enquanto reduzem a radiação solar na superfície em até 10% (dependendo de sua concentração) quando comparado com condições de céu limpo (ACKERMAN *et al.*, 2000; RAMANATHAN *et al.*, 2005; ENGLING; GELENCSEK, 2010; PBMC, 2014). Em agosto de 2019, por exemplo, o Instituto Nacional de Meteorologia divulgou nota meteorológica informando que o material particulado oriundo de queimadas em áreas florestais do Brasil, Bolívia e Paraguai podem ter influenciado a formação de nuvens de tempestade [ao aumentar a concentração de núcleos de condensação de nuvens (CCN) e por consequência de gotículas de nuvem, o maior número dessas gotículas pequenas teria aumentado a refletividade das nuvens e estendido seu tempo de vida], alterou as características ótimas da atmosfera (que se tornou alaranjada) e restringiu a visibilidade em São Paulo (INMET, 2019).

## 2.5 RISCOS À SAÚDE

O material particulado fino (MP<sub>2,5</sub>) tem sido relacionado com diversos efeitos adversos sobre o ambiente e a saúde humana (BRUNEKREEF; HOLGATE, 2002; OMS, 2013; LEDOUX *et al.*, 2017; FULLER *et al.*, 2022). De acordo com estudo publicado por Lelieveld *et al.* (2015), a poluição atmosférica somente no ambiente externo, principalmente por MP<sub>2,5</sub>, é responsável pela morte prematura de 3,3 milhões de pessoas por ano ao redor do mundo, valor que pode atingir 4,3 milhões em 2050.

A exposição ao MP<sub>2,5</sub> tem sido relacionada ao aumento da taxa de morbidade e mortalidade associadas a doenças respiratórias, cardiovasculares, neurológicas, renais, diabetes e câncer, assim como ao aumento da suscetibilidade e resposta do organismo a outros problemas de saúde (POPE III; DOCKERY, 2006; DOMINICI *et al.*, 2006; RAASCHOU-NIELSEN *et al.*, 2011; RUCKERL *et al.*, 2011; TADANO, 2012; FAJERSTAJN *et al.*, 2013; IARC, 2013; ATKINSON *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2014; ABE; MIRAGLIA, 2016; CALDERON-GARCIDUENAS *et al.*, 2016; FALCON-RODRIGUEZ *et al.*, 2016; SHI *et al.*, 2016; BOWE *et al.*, 2018; XU *et al.*, 2018). Fonseca *et al.* (2019) observaram amplificação de apoptose em

casos de doença de Chagas devido à poluição do ar, e Zanobetti *et al.*, (2014), o aumento do risco de hospitalização por doença de Parkinson. Os efeitos adversos da poluição do ar resultam não apenas em problemas de ordem clínica, tais como admissão hospitalar, perda de função pulmonar e mortalidade, mas também interferem nas atividades diárias, pois reduzem a qualidade de vida (CASTRO *et al.*, 2007).

Embora haja uma grande variabilidade da região do trato respiratório onde pode ocorrer a deposição das partículas inaladas entre indivíduos (STAHLHOFEN; GEBHART; HEYDER, 1989), devido ao seu tamanho,  $MP_{2,5}$  tem a capacidade de penetrar profundamente o trato respiratório, ao longo da árvore brônquica e dos alvéolos (OBERDORSTER *et al.*, 2005; RUCKERL *et al.*, 2011). Em decorrência disso, dentre os principais efeitos biológicos que o material particulado desencadeia estão o estresse oxidativo e os processos inflamatórios (PEIXOTO, 2016), podendo reagir diretamente com o DNA devido ao seu caráter genotóxico e mutagênico, sendo por isso classificado como carcinogênico a humanos (IARC, 2013).

Em diversas cidades da Polônia, Slama *et al.* (2019) observaram aumento na hospitalização devido a doenças do trato respiratório associadas a  $MP_{2,5}$ . Enquanto nos Estados Unidos, Wang *et al.* (2019<sup>b</sup>) identificaram o aumento na ocorrência de enfisema pulmonar associado à exposição crônica a concentrações de  $MP_{2,5}$  entre 2000 e 2018 nos EUA. Entre as doenças pulmonares, acredita-se que a doença pulmonar obstrutiva crônica (DPOC) apresenta a mais forte associação com exposição crônica à poluição do ar (SUNYER; BASAGAÑA, 2001). Anenberg *et al.* (2018) estimaram que mundialmente em 2015, das 5 – 10 milhões de pessoas que foram à emergência devido a asma, 4 – 9% foram como resultado dos níveis de exposição ao  $MP_{2,5}$ . Diversos estudos, incluindo um realizado em Vitória (ES), apontam associação entre casos de asma e doenças respiratórias agudas em crianças e poluição do ar, destacando ainda que fatores meteorológicos, tais como temperatura, podem agravar os casos (LÍNARES; DIAS, 2010; LIN; KUO, 2013; CASTRO *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2017).

Associações observadas entre material particulado, morbidade e mortalidade cardiovascular podem ser explicadas por diversos fatores, incluindo a liberação de citocinas e proteínas de fase aguda [tal como a C-reativa (CRP), marcadora de inflamação sistêmica por danos celulares]] pela inflamação pulmonar, que resulta em disfunção endotelial, aterosclerose, ruptura de placas e trombose; mas também por respostas envolvendo a disfunção do sistema nervoso autônomo, vasoconstrição e anomalias da função cardíaca (BROOK *et al.*, 2010; KNOL *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2012; FULLER *et al.*, 2018). Associações entre exposição ao material particulado e pressão arterial foram observadas por Brook *et al.* (2010), Chiarelli *et al.*

(2011), Tsai *et al.* (2015) e Giorgini *et al.*, (2016). Além disso, estudos evidenciaram que a exposição a MP<sub>2,5</sub> durante o processo da remodelação ventricular pós-infarto do miocárdio pode provocar perda de função cardíaca em decorrência da ampliação do aumento da cavidade ventricular (OLIVEIRA-FONOFF *et al.*, 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Em 2013, a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (*International Agency for Research on Cancer*, IARC) concluiu que a poluição do ar ambiente é carcinogênica para humanos, sendo o material particulado o componente mais fortemente associado com a incidência de câncer, especialmente pulmonar, assim como com aumento dos índices de câncer do trato urinário e de bexiga. Turner *et al.* (2017) observaram 9% de aumento da mortalidade por câncer de pulmão em áreas expostas à poluição do ar, além de uma associação positiva entre MP<sub>2,5</sub> e câncer de rim e bexiga. Vilas Boas *et al.* (2018) avaliaram efeitos genotóxicos da poluição do ar por MP<sub>2,5</sub>, em trabalhadores homens entre 28 – 66 anos na cidade de São Paulo, e observaram relação direta entre maiores doses individuais de MP<sub>2,5</sub> e frequência de micronúcleos (que indicam danos celulares e apresentam relação com agentes genotóxicos) na mucosa bucal e linfócitos. Existem também evidências de que haja associação entre poluição do ar e câncer de boca (CHU *et al.*, 2019), de bexiga (LIU *et al.*, 2009), do pâncreas (ANCONA *et al.*, 2015), trato digestivo superior, em órgãos acessórios (WONG *et al.*, 2016), e com incidência de câncer cerebral e cervical (RASSCHU-NIELSEN *et al.*, 2011), de mama (CROUSE *et al.*, 2010; REDING *et al.*, 2015; WONG *et al.*, 2016) e próstata (PARENT *et al.*, 2013; YOUOGO *et al.*, 2022).

Estudos epidemiológicos também sugerem relação entre poluição do ar e derrame (MILLER; SHAH, 2016), imparidade cognitiva e demência (FAJERSZTAJN *et al.*, 2019), desordens neurológicas (CALDERÓN-GARCIDUEÑAS *et al.*, 2012; VOLK *et al.*, 2014; LANCET, 2018), e psiquiátricas (BROKAMP *et al.*, 2019). Na América Latina, Fajersztajn *et al.* (2019) observaram relações significativas entre casos de demência e exposição prolongada ao tráfego de indivíduos em São Paulo no trajeto casa-trabalho. Além disso, evidências mais recentes sugerem que efeitos cognitivos de curto prazo estão associados à poluição do ar por MP<sub>2,5</sub> e temperatura, promovendo alterações na expressão de comportamentos (agressivos ou antissociais, por exemplo), atividades violentas ou criminais (KIOUMOURTZOGLOU *et al.*, 2017; LU *et al.*, 2018; BURKHARDT *et al.*, 2019) e ansiedade (POWER *et al.*, 2015).

Estudos mais recentes indicam que há risco associado à exposição à poluição do ar antes mesmo do nascimento. A exposição da mãe durante a gravidez tem sido associada à ocorrência de parto prematuro (SALDIVA *et al.*, 2018) e resultados adversos no nascimento (BELL *et al.*, 2011; FENG *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2017; SIDDIKA *et al.*, 2016; TENG *et al.*, 2016; VERAS

*et al.*, 2017, LOPES *et al.*, 2018), assim como ao aumento da susceptibilidade a infecções respiratórias e déficit de função pulmonar na primeira infância (JEDRYCHOWSKI *et al.*, 2010; 2013; VIEIRA, 2015; KORTEN *et al.*, 2017; PATEL *et al.*, 2019; TADANO *et al.*, 2020), e pode afetar o desenvolvimento neurológico e comportamental (MISSAGIA *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2018). Raz *et al.* (2015) observaram que maior exposição a MP<sub>2,5</sub> durante a gravidez, particularmente no terceiro trimestre, está associada a maior probabilidade de a criança desenvolver transtorno do espectro autista.

Fatores como tamanho e formato determinam quão profundamente essas partículas são capazes de penetrar no trato respiratório. Contudo, a composição química do material particulado tem sido associada a diversos problemas de saúde. A solubilidade de íons metálicos, por exemplo, afeta a mobilidade dessas partículas no organismo humano enquanto seu estado de oxidação afeta sua toxicidade (MOFFET *et al.*, 2008). Sendo assim, no QUADRO 3, são apresentadas as atividades de ocorrência de algumas dessas substâncias e perfis toxicológicos relatados por alguns órgãos de saúde (ATSDR, 2019; OEHHA, 2019; US EPA, 2022a; 2022b).

Neste contexto, partículas produzidas pela combustão veicular têm sido associadas com danos respiratórios e cardiovasculares em seres vivos (ANDRADE *et al.*, 2012; DE MIRANDA *et al.*, 2012; BRITO *et al.*, 2018). Lin *et al.* (2017) observaram que uma exposição aguda a alguns íons solúveis em água encontrados no MP<sub>2,5</sub>, tais como nitrato e amônio, foram fortemente associados com a elevação da pressão arterial, enquanto magnésio e cálcio reduziram-na. Louwies *et al.* (2015) e Magalhães, Baumgartner e Weichenthal (2018) encontraram associação positiva entre pressão arterial e exposição subcrônica a carbono negro em adultos saudáveis. Windham *et al.* (2006) associaram maior probabilidade de crianças desenvolverem transtorno do espectro autista quando expostas ao particulado (com metais) do diesel.

A inalação de poeira de ferro tem sido associada a bronquite e tosse crônicas, falta de ar, redução da função pulmonar e DPOC (XU *et al.*, 1992; BANKS *et al.*, 1999; DRISCOLL *et al.*, 2005; CHEN *et al.*, 2006) Carvalho-Oliveira *et al.* (2017) obtiveram forte correlação entre elementos como Al, S, Fe, Mn, Cu e Zn [metais associados ao consumo de combustível fóssil pelo tráfego veicular. Segundo Schauer *et al.* (2006) e Andrade *et al.* (2012)], acumulados em casca de árvores e efeitos genotóxicos (aborto de pólen) sobre plantas, assim como com aumento da taxa de mortalidade por câncer de pulmão e DPOC na população de São Paulo. Aumento do risco de hospitalizações cardiovasculares e respiratórias em comunidades dos EUA expostas a MP<sub>2,5</sub> com maiores conteúdos de níquel, vanádio e carbono elementar por curto-prazo (BELL *et al.*, 2009).

QUADRO 3 – OCORRÊNCIA E RISCOS ASSOCIADOS À INALAÇÃO DE ALGUMAS DAS SUBSTÂNCIAS PRESENTES NO AEROSSOL ATMOSFÉRICO

Elemento	Ocorrência/Usos	Riscos associados à inalação
Chumbo (Pb)	Pintura artística, reparo de veículos, produção de baterias, materiais de construção, soldagem de eletrônicos e metais, fabricação de cerâmica vitrificada, moldagem de munição, incineração de resíduos, componente do fumo, pintura de cabelo, maquiagem facial, atividades de mineração.	Carcinogênico Toxicidade reprodutiva, neurológica, ao desenvolvimento e endócrina
Manganês (Mn)	Ligas de aço, liga de alumínio resistente à corrosão, aditivo em gasolina, pigmentos, células de bateria, fósforo, fogos de artifício, fertilizantes, reagente químico, componente do fumo, exaustão veicular, atividades de mineração.	Exposição típica $0,023 \mu\text{g m}^{-3}$ Sistema nervoso Danos pulmonares Toxicidade neurológica
Zinco (Zn)	Atividades de mineração, fundição, galvanização, pintura, baterias, tintura, vidrarias e cerâmicas.	Sistema respiratório Efeitos neurológicos Efeitos gastrointestinais
Cobre (Cu)	Atividades de mineração, processamento e fundição, presente em condutores elétricos, materiais de construção civil, maquinário industrial, pesticidas, ligas para moedas, joias, decoração, solos agrícolas, componente do fumo.	Sistema Respiratório Danos endócrinos, hepáticos e reprodutivos.
Alumínio (Al)	Ligas para containers de bebidas, eletrônicos, veículos, cosméticos, pinturas, pigmentos, combustível para mísseis, explosivos.	Carcinogênico
Carbono negro (BC)	Reforçar cargas em pneus e outros produtos de borracha, pigmentos em plásticos; modelo de composto para fuligem de diesel em experimentos de oxidação de diesel; produzido por combustão incompleta de produtos petrolíferos pesados.	Carcinogênico
Bromo (Br)	Produtos de pulverização, agentes não inflamáveis, produtos para a purificação de águas, corantes, químicos hospitalares, materiais retardantes de chama, fotografia, desinfetantes, inseticidas e aditivos de gasolina.	Doenças neurológicas Dermatites Danos hepáticos
Níquel (Ni)	Produtos de limpeza, materiais de construção, baterias, tratamento de superfície de veículos, selante e móveis.	Sistema Respiratório Toxicidade sistêmica

FONTE: A autora (2022).

Existem evidências de que outras características da população possam interferir no risco à saúde associado à exposição à poluição do ar. Ruckerl *et al.* (2016) identificaram maiores impactos de partículas em pessoas geneticamente susceptíveis. Fuller *et al.* (2018) encontraram

predominância de associações entre efeitos da poluição do ar sobre mulheres (LIN; KUO, 2013), enquanto Fajersztajn *et al.* (2019) observaram maior incidência sobre casos de antracose em homens. Acredita-se que seja possível que diferenças hormonais possam justificar tais diferenças. No entanto, Hertel *et al.* (2010) não identificaram diferenças entre homens e mulheres, visto que equívocos podem estar associados ao grau de exposição ou estressores psicossociais (CLOYGHERTY, 2010).

Em termos de resposta do organismo à exposição aos poluentes no ar, os efeitos da poluição do ar podem demorar alguns dias (efeito agudo) para causar problemas de saúde e internação hospitalar, e, por isso, em estudos epidemiológicos a resposta pode ser observada com atraso (i.e., *lag*) de até sete dias após exposição (LI *et al.*, 2015) ou até mesmo semanas ou anos (efeitos crônicos) e dependerão da susceptibilidade do indivíduo. Os efeitos da poluição do ar sobre a saúde cardiovascular geralmente ocorrem em um *lag* menor que 2 dias, mas podem se manifestar em decorrência de exposição aguda, sob forma de infarto do miocárdio, derrame ou insuficiência cardíaca, ou exposição crônica, causando aterosclerose, doenças isquêmicas do coração e cardiomiopatia (BURNETT *et al.*, 1995; PETERS *et al.*, 2001; HONG *et al.*, 2002; POPE III *et al.*, 2004; KNUCKLES; CAMPEN; STANEK, 2018). Estudo conduzido em Madrid por Linares e Dias (2010) apontaram maior impacto da concentração diária de MP<sub>2,5</sub> sobre o número de internações hospitalares da população (>75 anos) devido a problemas respiratórios (*lag* de 3 dias) e circulatórios (*lag* de 0 dias).

## 2.6 PADRÕES DE QUALIDADE DO AR

Internacionalmente, os limites para concentração média diária anual de MP<sub>2,5</sub> variam entre 5  $\mu\text{g m}^{-3}$  (com valor para 24h não podendo ultrapassar 15  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) sugerido pela Organização Mundial da Saúde *Air Quality Guideline* (OMS, 2021), 12  $\mu\text{g m}^{-3}$  (35  $\mu\text{g m}^{-3}$  para 24-h) nos Estados Unidos (US EPA, 2020a), 20  $\mu\text{g.m}^{-3}$  na União Européia (EC, 2008) e 40  $\mu\text{g m}^{-3}$  (60  $\mu\text{g m}^{-3}$  para 24h) na Índia (CPCB, 2019). No Brasil a Resolução CONAMA 491/2018 estabelece os Padrões Nacionais de Qualidade do Ar para alguns tipos de poluentes, sendo valores intermediários a fim de direcionar (à princípio, em tempo indeterminado) aos valores estabelecidos pela OMS. Para a concentração de MP<sub>2,5</sub> é de 20  $\mu\text{g m}^{-3}$ , com valor para 24 horas não podendo ultrapassar 60  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

Valores limites de qualidade do ar estabelecidos pela OMS são excedidos em muitas regiões do mundo (HENSCHERL *et al.*, 2013; PRÜSS-ÜSTÜN *et al.*, 2016; MATTHIAS *et al.*, 2017). Em 2005, 89% da população mundial vivia em áreas onde o Padrão de Qualidade do Ar

para concentração média anual de  $MP_{2,5}$  estabelecido pela OMS era excedido (BRAUER *et al.*, 2012). Atualmente, com maior cobertura da rede de monitoramento global e maior restrição nos padrões de qualidade do ar, a OMS estima que 99% da população mundial esteja exposta a ar poluído (OMS, 2022a). Na China, menos de 1% das 500 maiores cidades atendem aos padrões de qualidade do ar então ( $10 \mu\text{g m}^{-3}$ ) recomendados para  $MP_{2,5}$  pela OMS (XING *et al.*, 2016).

Padrões de qualidade do ar existem, contudo, sua eficiência em garantir a qualidade de vida e saúde da população exposta é questionada por diversas pesquisas científicas. Nos EUA, segundo Schwartz, Fong e Zanobetti (2018), relações causais de mortalidade devido à poluição por  $MP_{2,5}$  foram encontradas em 135 cidades, compreendendo um aumento de 1,5%, mesmo em dias em que os níveis foram abaixo dos limites indicados pela US EPA. Doenças crônicas de rim foram associadas a um aumento de  $4 \mu\text{g m}^{-3}$  de  $MP_{2,5}$  nos EUA (BRAGG-GRESHAM *et al.*, 2018). Fajersztajn *et al.* (2017) revisaram 1628 estudos investigando a associação entre exposição aguda a  $MP_{2,5}$  e riscos de morbidade e mortalidade na América Latina e, entre aqueles analisados qualitativamente, concluíram que um aumento de  $10 \mu\text{g m}^{-3}$  na concentração diária de  $MP_{2,5}$  foi significativamente associada ao aumento no risco de mortalidade por problemas respiratórios e cardiovasculares em todas as idades.

São diversos os padrões estabelecidos, assim como os riscos associados a níveis inferiores até mesmo aos valores limites indicados pela OMS, visto a influência não só do tamanho e concentração dessas partículas, mas também de sua composição. Sendo assim, tais fatos destacam a necessidade de estudos acerca da concentração mássica e composição desses aerossóis, visto que diferentes níveis de material particulado têm sido associados ao aumento da morbidade e mortalidade (SALDIVA *et al.* 1994; LANKI *et al.* 2006; POPE III; DOCKERY, 2006; DE MIRANDA *et al.*, 2012).

## 2.7 MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR

Entre as medidas prioritárias recomendadas pelo IPCC desde 2001, ênfase é colocada na melhor descrição da distribuição espaço-temporal dos aerossóis, composição e concentração, ressaltando por isso a importância da realização de observações *in situ* para o desenvolvimento de estratégias de planejamento e mitigação da poluição do ar, investigar as mudanças do clima e as relações entre qualidade do ar e clima (CESARI *et al.*, 2016). Da mesma forma, a Comissão Lancet em Poluição e Saúde apresentou entre as recomendações para gerenciamento e controle da poluição, o estabelecimento de sistemas de monitoramento da poluição e de seus efeitos

sobre a saúde, determinando que a coleta de dados (mesmo que limitados a poucos pontos de monitoramento) a níveis local e nacional são essenciais na avaliação dos níveis de poluição e distribuição adequada de responsabilidades a cada tipo de fonte e subsidiar a eficiência de intervenções e orientações, informar governo e sociedade, e avaliar o progresso de metas de curto e longo-prazo (LANDRIGAN *et al.*, 2018).

Devido à complexidade e diversidade de fontes e aos recursos insuficientes para monitoramento e controle, sua realização é difícil em muitas regiões do mundo e a implementação de políticas públicas relacionadas à gestão da qualidade do ar se torna um desafio (KRUPNICK, 2008; WOLFF, 2014; ADAMS; KANAROGLOU, 2016; HEI, 2022). Inventários de emissão, modelos de fontes ou de receptor são as três principais abordagens para obter essas informações (SRIMURUGANANDAM; JOSE, 2016). Contudo, apesar de importante, a identificação, caracterização e quantificação dessas fontes via inventários de emissão nem sempre é possível devido a interesses privados e/ou escassez de recursos ou interesse por órgãos públicos. Neste contexto, dados contínuos de monitoramento e caracterização de material particulado no receptor associados a modelos de receptores e modelos estatísticos de análise e regressão, permitem a identificação de potenciais fontes, correlacionar com características ambientais e estimar impactos sobre a saúde humana.

Quando comparado com estudos envolvendo o monitoramento da qualidade do ar e efeitos sobre a saúde na África, Ásia, América do Norte e Europa, pesquisas na América Latina são escassas, refletindo a falta de informações sobre exposição (BRAUER *et al.*, 2012; FAJERSZTAJN *et al.*, 2019). Em 2011, o Instituto de Energia e Meio Ambiente (IEMA) iniciou a coleta e sistematização das informações sobre a configuração das redes e dados de monitoramento de qualidade do ar a fim de coordenar esforços para integrar, organizar e estabelecer uma Rede Nacional da Qualidade do Ar. Desse levantamento, resultado da parceria entre o IEMA e os órgãos estaduais de meio ambiente de oito estados (Rio de Janeiro, São Paulo, Bahia, Rio Grande do Sul, Sergipe, Espírito Santo, Minas Gerais e Paraná) e o Distrito Federal obteve-se o Primeiro Diagnóstico da Rede de Monitoramento da Qualidade do Ar no Brasil (IEMA, 2014). Na Plataforma online da Qualidade do Ar (IEMA, 2022), o histórico de dados disponível compreende o período de 2000 a 2020 para cinco estados, sendo que a concentração de MP<sub>2,5</sub> continua a ser monitorada apenas em três desses estados.

## 2.8 INVESTIGAÇÃO DE FONTES A PARTIR DO PERFIL QUÍMICO DO MP<sub>2,5</sub>

Material particulado é geralmente emitido por diferentes fontes, e, como resultado, seu tamanho e composição podem ser diferentes de acordo com as características ambientais e as atividades de uso e ocupação do solo em cada região (FALCON-RODRIGUEZ *et al.*, 2016). Este tipo de informação, portanto, é importante na identificação e implementação de medidas apropriadas de gerenciamento da qualidade do ar e de controle das fontes dominantes. Inventários de emissão de poluentes apresentam uma base de dados essencial na definição de prioridades para redução da emissão desses poluentes na atmosfera (EEA, 2016). Contudo, ter acesso a esse tipo de informação nem sempre é possível. Por esse motivo, ser capaz de determinar a origem da poluição em função dos níveis de concentração no ambiente (ELANGASINGHE *et al.*, 2014) pode fornecer informações quantitativas que sirvam de suporte ao gerenciamento e controle da qualidade do ar (HEO *et al.*, 2013). Neste contexto, modelos receptores para determinação de fontes têm sido ferramentas importantes para entender os impactos de emissões específicas na concentração observada de poluentes (VAN PINXTEREN *et al.*, 2010). Tais modelos variam de um simples balanço de massa em uma série de pontos amostrais (LENSCHOW *et al.*, 2001) via modelos de transporte químico (SEINFELD; PANDIS, 2016) a modelos estatísticos de modelagem no receptor (HOPKE, 2003).

A fim de identificar a origem desse material particulado, a realização de detalhada análise química pode ser muito útil para determinar sua origem a partir da composição elementar característica das amostras filtradas (MINGUILLON *et al.*, 2012). Estudos têm aplicado diversas técnicas de análise desse material, entre as quais estão o Plasma por Acoplamento Indutivo (ICP, sigla do inglês *Inductively Coupled Plasma*), a fluorescência de Raio-X (FRX), e a cromatografia iônica (IC) (HEO *et al.*, 2013; SARKAR *et al.*, 2023).

A partir das informações obtidas por essas análises, modelos receptores baseados na avaliação dos dados monitorados têm sido amplamente empregados. A principal vantagem desse método é a simplicidade e o baixo impacto de artifícios matemáticos derivados do tratamento dos dados, ao contrário da maioria dos métodos baseados em inventários de emissão e/ou modelos de dispersão para simular a emissão, formação, transporte e deposição de aerossóis que requerem inventários detalhados e nem sempre estão disponíveis (VIANA *et al.*, 2008).

Dentre os modelos receptores mais aplicados mundialmente na identificação das fontes no receptor estão a Análise de Componentes Principais (ACP) e aqueles desenvolvidos pela US

EPA: o *Chemical Mass Balance Model* (CMB) e o *Positive Matrix Factorization* (PMF) (RIZZO; SCHEFF, 2007; VIANA *et al.*, 2008; AMATO *et al.*, 2009; HEO *et al.*, 2013; ELANGASINGHE *et al.* 2014; VILLALOBOS *et al.*, 2015; CESARI *et al.*, 2016; BARI; KINDZIERSKI, 2016; HOPKE, 2016; MANOUSAKAS *et al.*, 2017; MASIOL *et al.*, 2017; BOZKURT *et al.*, 2018).

ACP é uma técnica comum em ciência atmosférica (VAN PINXTEREN *et al.*, 2010). Pertencente à família da análise fatorial, tem por objetivo reduzir um conjunto de variáveis observadas no menor número de fatores (componentes principais) que possam explicar a maior parte das correlações entre as variáveis (HARTUNG, 1989; AL-KARKHI; ALQARAGHULI, 2019). Contudo, tal técnica está sendo considerada obsoleta por não ser apropriada para análise de dados heterocedásticos como é o caso das concentrações de compostos no material particulado e, portanto, inapropriada como modelo receptor (HOPKE *et al.*, 2020).

Ambos CMB e PMF produzem estimativas para a contribuição das fontes pelo método dos mínimos quadrados, contudo, o perfil da fonte deve ser fornecido no CMB e a análise é feita na base de amostra-por-amostra, enquanto o PMF usa todos os dados e estima o perfil médio da fonte durante o intervalo de tempo das amostras (HOPKE, 2000; WATSON *et al.*, 2015). Ferramentas de análise fatorial, tais como PMF, têm sido empregadas há mais de 25 anos e são mais recomendadas para análise quantitativa pois fornecem mais informações sobre as fontes de variação nos dados e permitem melhor ponderação dos dados e ajuste do modelo (HOPKE; JAFFE, 2020).

## 2.9 A QUALIDADE DO AR EM ÁREAS URBANAS

Em qualquer cidade, portanto, a qualidade do ar é resultado de complexos processos de emissão e dispersão e dependerá de uma ampla gama de fatores, tais como a localização e característica das fontes de emissão, e a capacidade do ambiente, em termos orográficos e meteorológicos, em eliminar, dispersar ou concentrar esses poluentes do ar (MINGUILLON *et al.*, 2012; ELANGASINGHE *et al.*, 2014; CALDERÓN-GARCIDUEÑAS *et al.*, 2015; BRUSSEAU *et al.*, 2019).

A concentração e composição do material particulado no ar, assim como de qualquer outro poluente atmosférico, é, dessa forma, resultado da interação desses diversos processos em diferentes esferas ambientais e espaço-temporais, e estudá-las requer uma abordagem abrangente e integrada, pois qualquer mudança no tipo dos aerossóis, concentração e distribuição pode afetar além da qualidade do ar, o gradiente de temperatura, o ciclo hidrológico

e o sistema climático (KAUFMAN; TANRE; BOUCHER, 2002; IPCC, 2013), impactar ecossistemas e o bem-estar humano (FOWLER *et al.*, 2009; OMS, 2013).

Dessa maneira, analisar a conectividade entre interferência humana e condições ambientais pode auxiliar no entendimento e avaliação das interações, respostas e feedbacks que possam ocorrer no sistema, e subsidiar políticas públicas que visem minimizar ameaças aos ecossistemas, biodiversidade e saúde humana, almejando à segurança climática e ao desenvolvimento sustentável.

## CAPÍTULO 3

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A fim de conduzir uma avaliação integrada da poluição atmosférica e dos riscos à saúde tendo como estudo de caso investigar a influência da dinâmica atmosférica sobre o impacto do uso e ocupação do solo próprio de áreas urbano-industriais costeiras de Joinville, foi estabelecida a seguinte abordagem:

- i) Monitoramento e caracterização do  $MP_{2,5}$  presente na atmosfera de áreas urbano industriais do município;
- ii) Caracterização meteorológica dos locais de amostragem por meio da análise das variáveis atmosféricas para avaliar a circulação de massas de ar a nível local;
- iii) Avaliação detalhada das condicionantes ambientais (a partir da caracterização meteorológica sob limitações orográficas) sobre a qualidade do ar;
- iv) Discriminação das potenciais fontes de emissão de  $MP_{2,5}$  na atmosfera;
- v) Estimativa dos riscos ecológicos e à saúde humana da exposição aos componentes químicos do  $MP_{2,5}$  durante diferentes regimes de vento a nível local e como resposta à contribuição das diferentes fontes de emissão.

#### 3.1 ÁREA DE ESTUDO

Os locais de amostragem situam-se no município de Joinville (entre as coordenadas  $26^{\circ}04'12''S/49^{\circ}12'36''W$  e  $26^{\circ}27'07''S/48^{\circ}43'12''W$ ), na região nordeste do Estado de Santa Catarina. A região urbana é situada em área de planície com altitude próxima ao nível do mar, sendo cercada por parte do importante complexo estuarino da Baía da Babitonga (a leste) e pela Serra do Mar em sua porção oeste, cujo terreno é acidentado, coberto por Floresta Atlântica, e atinge aproximadamente 1.300 m anm (metros acima do nível do mar) (IPPUJ, 2016).

O município de Joinville compreende uma área de 1.128 km<sup>2</sup> e abriga uma população estimada de mais de 600 mil habitantes (IBGE, 2021a) e, como pólo industrial da região Sul, 1081 indústrias (IPPUJ, 2016; SEPUD, 2017; 2020). De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a população triplicou nos últimos 40 anos e encontra-se predominantemente concentrada em uma porção urbana que ocupa 18,7% da área total do município (SEPUD, 2020).

Considerando este contexto, os pontos de amostragem foram instalados nos bairros Boa Vista e Bom Retiro (FIGURA 4), respectivamente, próximos às duas regiões de maior importância econômico-urbana do município: o parque industrial da Fundação Tupy na Zona Leste da cidade, cuja implantação contribuiu para a ocupação e desenvolvimento desta parcela do município (SEPUD, 2017), formando a Zona Industrial Tupy (com 11 indústrias instaladas); e o Distrito Industrial de Joinville (com 326 indústrias), consolidado mais recentemente na Zona Norte do município, devido às dificuldades de operação e conflitos de uso do solo de empresas instaladas na área central (SEPUD, 2017; 2020), em uma tentativa de organizar a expansão do setor industrial (HOENICKE, 2001).

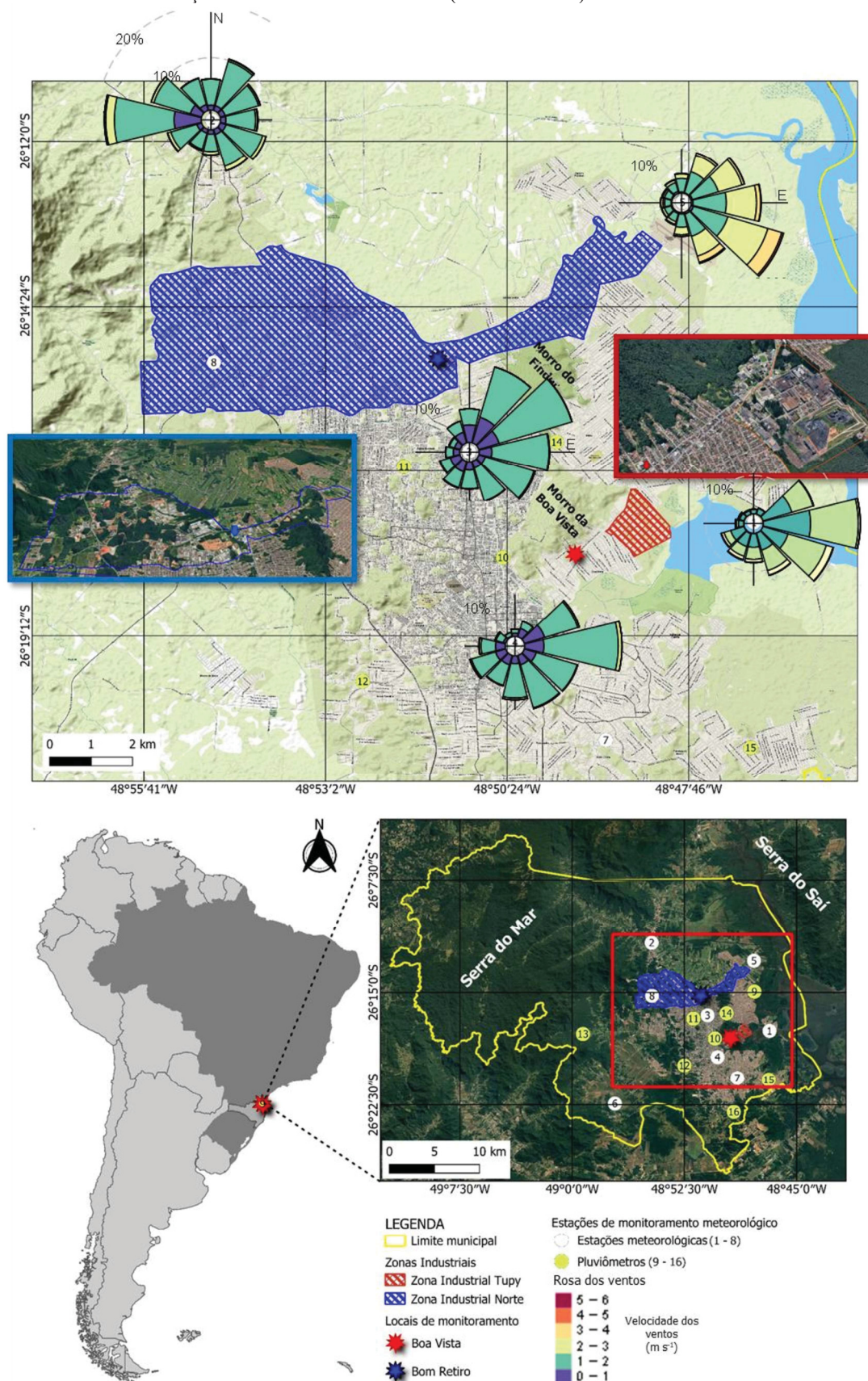
Sendo assim, como pode ser observado na FIGURA 4, os pontos de amostragem de  $MP_{2.5}$  foram instalados à jusante (em termos de direção predominante dos ventos na região) das duas zonas industriais e próximos às zonas residenciais (objetivando representatividade para a análise de risco da exposição da população):

- Boa Vista ( $26^{\circ}18'00.1''$  S/ $48^{\circ}49'25.2''$  W, 11 m anm) localizado 2 km a sudoeste da Zona Industrial Tupy;
- Bom Retiro ( $26^{\circ}15'10.6''$  S/ $48^{\circ}51'24.2''$  W, 16 m anm), situado ao sul do Distrito Industrial Norte.

Ambos os locais estão localizados à leste da Serra do Mar (altitude de até 1540 m anm próximo a Joinville) e à oeste da Serra do Saí (até 700 m anm). Além das cadeias de montanhas que circundam o município, existem o Morro da Boa Vista e o Morro do Finder (ambos com até 250 m anm) que separam os locais de amostragem.

Estando localizados dentro da área urbana do município, são, portanto, áreas caracteristicamente urbano-industriais e representam diferentes ambientes: um (Boa Vista) mais próximo à área costeira e outro (Bom Retiro) mais próximo das escarpas da Serra do Mar.

FIGURA 4 – LOCALIZAÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDO NO MUNICÍPIO DE JOINVILLE, SANTA CATARINA. SÃO INDICADOS OS LOCAIS DE MONITORAMENTO, LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES METEOROLÓGICAS (APÊNDICE 1) E PLUVIÔMETROS



FONTE: A autora (2022).

### 3.1.1 Caracterização das condicionantes ambientais da circulação atmosférica

Caracterizada pelo clima tropical e subtropical superúmido, a circulação atmosférica do Estado de Santa Catarina (BARBOSA, 2009), localizado no Sul do país, é diversificada devido à sua localização geográfica, que também favorece os altos índices de precipitação pluviométrica.

Segundo a classificação de Köppen (1948), o município de Joinville possui tipo climático Subtropical mesotérmico úmido com verão quente (Cfa). A temperatura média da região é em torno de 20°C, ocorrendo maiores valores nos meses de novembro a março (BARBOSA, 2009). A região apresenta uma grande influência do relevo, pois se localiza ao fundo da Baía da Babitonga (porção leste do município) e delimitada a oeste pela Serra do Mar, que atua como uma barreira natural à dispersão da umidade trazida do Oceano, influenciando o regime de chuvas, visto que intensifica processos de condensação, favorecendo a precipitação orográfica, e a circulação dos ventos (SANTOS-SILVA; MEDEIROS; LEITZKE, 2014). De acordo com Mello, Koehntopp e Oliveira (2013), a média anual de precipitação para Joinville é de 2,200 mm (média mensal de 190 mm), sendo o período mais chuvoso o verão (dezembro a fevereiro) e o menos chuvoso o inverno (junho a agosto).

A orografia influencia na variabilidade da precipitação pluviométrica durante todas as estações (DE MELLO, 2020), sendo um fator que cria um gradiente espacial de precipitação na região do município, de forma que os índices médios variam de 2,067 mm na planície costeira, atingindo 2,533 mm próximo aos escarpamentos da Serra do Mar, 2,017 mm nas montanhas e 1.542 mm no planalto (MELLO *et al.*, 2012).

Durante o verão, ventos de nordeste predominam, trazendo ar do Oceano Atlântico com temperaturas amenas. De acordo com Barbosa (2009), esses ventos ascendem ao encontrar a Serra do Saí (~700 m anm) e, após ultrapassar a cadeia de montanhas, descendem em direção a Joinville passando sobre o complexo hídrico Baía da Babitonga. Dessa forma, a massa de ar chega ao município quente e saturada, influenciando o conforto térmico e a circulação dos ventos. Durante os meses de outono, há chegada das primeiras massas de ar polar com uma maior ocorrência de ventos de sul e sudeste. Durante o inverno, por sua vez, ventos de sudeste e sudoeste associados às massas de ar polar predominam, o que reduz a temperatura. Meses de primavera são geralmente os menos estáveis, pois frentes frias interagem cada vez mais frequentemente com massas de ar quente, levando ao contínuo aumento da predominância de ventos de leste (BARBOSA, 2009).

### 3.2 OBTENÇÃO E PROCESSAMENTO DE DADOS METEOROLÓGICOS

Dados meteorológicos foram obtidos a partir do banco de dados de estações meteorológicas da Defesa Civil do Estado de Santa Catarina e do Aeroporto Lauro Carneiro de Loyola (SBJV) [disponível no site do Iowa Environmental Mesonet (MESONET, 2020)]. Dados de precipitação foram também obtidos da rede de pluviômetros do Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais (CEMADEN, 2020). Informações sobre a localização e disponibilidade de dados de cada estação são apresentadas na FIGURA 4 e Apêndice 1.

Para analisar as condições meteorológicas durante o período amostragem, os dados de monitoramento de  $MP_{2.5}$  no Boa Vista e no Bom Retiro foram primeiramente agregados, respectivamente, com os dados das estações meteorológicas Iate Clube (ID-1, 2 km ao leste do ponto no Boa Vista) e Floflux (ID-3, 2 km ao sul do Bom Retiro) da Rede de Monitoramento da Defesa Civil Joinville. A seleção dessas estações de referência foi realizada considerando: i) maior proximidade com os respectivos pontos de monitoramento; e ii) que apresentem dados meteorológicos que sofram provável menor influência de obstáculos físicos existentes entre a estação meteorológica e o ponto amostral que esta representa (conforme pode ser observado na FIGURA 4).

Dados de 5-min e horários foram processados para cálculo dos valores correspondentes a cada período amostral. Para períodos com ausência de informações, foram empregadas funções de homogeneização a fim de ajustar os valores registrados de maneira e refletir apenas variações climáticas (WMO, 2022), e interpolação dos dados das séries históricas (2012 – 2020) de todas as estações usando o pacote *climatol* e elaboradas por Guijarro (2019). Para esses cálculos, os dados de entrada de todas as estações foram convertidos a valores diários, e somente os valores de saída interpolados nos bancos de dados das estações ID-1 e ID- 3 foram usados para preenchimento dos dados meteorológicos dos períodos amostrais nas respectivas estações.

### 3.3 AMOSTRAGEM DE MATERIAL PARTICULADO

As amostragens de material particulado sob forma de partículas finas ( $MP_{2.5}$ ) foram realizadas predominantemente com frequência diária entre os dias 24/08/2018 e 08/10/2020 (número de amostras,  $N = 667$ ) no Boa Vista e os dias 01/09/2018 e 28/02/2020 ( $N = 349$ ) no Bom Retiro.

Para realização dessa amostragem, em cada ponto amostral foi instalado um sistema de amostragem que consistiu em: um impactador inercial do tipo Harvard conectado a uma bomba de vácuo, um medidor de vazão e um fluxímetro, a ~2 metros de altura acima do solo (próximo à zona de respiração humana e distante de qualquer obstáculo que possa afetar a circulação de ar, conforme Diretiva Europeia 2008/50/EC sobre critérios para amostragem de qualidade do ar em microescala). A vazão utilizada foi de  $10 \text{ L min}^{-1}$ , conforme indicação do fabricante.

O material particulado foi amostrado em filtro de polycarbonato nuclepore (diâmetro de 37 mm e porosidade de  $0,8 \mu\text{m}$ ) da marca Whatman®. Este filtro de amostragem foi selecionado por ser um material inerte mais indicado por ser menos contaminado por metais, com menor risco de interferência na detecção de substâncias detectáveis nas análises a serem realizadas. Eles têm baixos níveis de composição elementar e são apropriados para análise elementar e iônica (WATSON *et al.*, 2017; SIGMAALDRICH, 2020). Os filtros amostrados e brancos de campo (1 a cada 10 amostrados) foram armazenados individualmente em placas de Petri e acondicionados apropriadamente para evitar contaminação. As amostras validadas no laboratório, conforme protocolo INCT Saúde (LPAE/LAPAt, 2009), permitem a comparação com os padrões nacionais e internacionais de qualidade do ar (BRASIL, 2018; OMS, 2021).

### 3.4 ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO

A fim de determinar a composição do material particulado, as seguintes técnicas analíticas foram empregadas:

- Análise gravimétrica, a fim de determinar a concentração de  $\text{MP}_{2,5}$ ;
- Análise de Carbono Negro para determinação da fração de fuligem no  $\text{MP}_{2,5}$ ;
- Fluorescência de Raio-X (FRX) para determinar a concentração de elementos presentes no  $\text{MP}_{2,5}$ ; e
- Cromatografia iônica (IC), a fim de determinar a composição de íons solúveis nesse material particulado.

### 3.5 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

Determinou-se a concentração mássica de material particulado (MP<sub>2,5</sub>) em cada amostra a partir da razão entre a diferença de massa de cada filtro – antes e depois da amostragem – e o volume total de ar amostrado, conforme:

$$MP_{2,5} = \frac{(m_f - m_i) \times 10^6}{Q \times t} \quad (1)$$

em que MP<sub>2,5</sub> é a concentração de material particulado na amostra ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ),  $m_i$  e  $m_f$  representam, respectivamente, as massas inicial e final do filtro (g),  $Q$  é a vazão de amostragem ( $\text{L min}^{-1}$ ),  $t$  é o tempo de amostragem (min), e  $10^6$  é usado como fator de correção das unidades.

Durante todos os procedimentos, o ambiente de pesagem foi mantido a temperatura ( $20 \pm 1$  °C) e umidade ( $50\% \pm 5\%$ ) controladas, seguindo o protocolo NIOSH 0500 (1994). Os filtros foram mantidos nestas condições em dessecador durante 24 horas antes de cada pesagem. Filtros amostrados e brancos foram pesados em triplicata antes e depois da amostragem (mantendo o desvio padrão inferior a  $8 \mu\text{g}$ ) em uma microbalança analítica com resolução de  $0,1 \mu\text{g}$  (Sartorius Cubis Micro Balance) com uso de um eliminador de carga eletrostática (Sartorius Stat-Pen).

### 3.6 DETERMINAÇÃO DE CARBONO NEGRO

A concentração de carbono negro (ou *black carbon*, BC) foi determinada com auxílio do transmissômetro SootScan™ Model OT21. Este instrumento mede a absorção óptica das partículas depositadas usando uma lâmpada fonte de comprimento de onda, operando a 880 nm (faixa do infravermelho que permite a medida quantitativa de BC) e apresenta como resultado um valor de atenuação proporcional à densidade de BC na amostra. A concentração de BC foi, então, calculada da seguinte forma:

$$BC = \frac{ATN \text{ IR} \times A_u}{\sigma \times Q \times 10^{-3} \times t} \quad (2)$$

em que: BC é a concentração de carbono negro na amostra ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), ATN IR é valor de atenuação óptica a 880 nm ( $\mu\text{g cm}^{-2}$ ) lido pelo equipamento,  $A_u$  é a área útil do filtro de

amostragem ( $\text{cm}^2$ ), e  $\sigma$  é uma constante adimensional que representa a transmitância do material do filtro analisado. Neste estudo, o filtro utilizado na coleta foi de policarbonato, então a constante  $\sigma$  tem valor de 8,3 (estabelecido pela fabricante, Magee Scientific®). Para o filtro de 37 mm de diâmetro o valor da  $A_u$  foi calculado considerando o raio de amostragem de 15 mm. Cada filtro foi analisado em triplicata, contando com filtros brancos para exclusão de interferentes oriundos do substrato de amostragem.

### 3.7 CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR DO $\text{MP}_{2,5}$

A caracterização elementar do material particulado fino ( $\text{MP}_{2,5}$ ) foi obtida por análise não destrutiva de fluorescência de Raios-X em Espectrômetro de Bancada EDXRF MiniPal 4 (PANalytical, Almelo, The Netherlands) equipado com um Silicon Drift Detector (SDD), com o qual foi possível detectar os seguintes elementos: sódio (Na), potássio (K), enxofre (S), cloro (Cl), magnésio (Mg), silício (Si), alumínio (Al), bromo (Br), ferro (Fe), cobre (Cu), titânio (Ti), cromo (Cr), cobalto (Co), fósforo (P), chumbo (Pb), zinco (Zn), manganês (Mn), cálcio (Ca), selênio (Se), estrôncio (Sr), níquel (Ni) e Vanádio (V).

A partir de padrões específicos para calibração do espectrômetro de FRX, gerados em membranas de policarbonato da marca Nucleopore® e certificados pela MICROMATTER™, obtêm-se as curvas de calibração. Os valores ideais de corrente e voltagem foram regulados de acordo com padrões de referência (Micromatter, Seattle, WA, USA). Sendo necessária uma corrente de 1 mA e uma voltagem de 9 kV para os elementos com massas moleculares menores, Al (0,4), Na (4,45), P (0,31), Si (0,32), S (0,41), Ca (0,39), Cl (1,9) e Mg (4,0); e, uma corrente de 0,3 mA, voltagem de 30 kV e um filtro interno de alumínio fino, para Br (0,095), Co (0,087), Cr (0,11), Cu (0,24), Fe (0,19), K (0,48), Mn (0,19), Ni (0,20), Pb (0,26), Pt (0,2), Se (0,11), Sr (0,35), Ti (0,13), V (0,05) e Zn (0,11). Sob atmosfera de gás hélio, para ambas as condições, o tempo de análise foi de 600 segundos por replicata. Os limites de detecção (LD) foram calculados como três vezes o inverso da sensibilidade instrumental multiplicada pela raiz quadrada do sinal ruído da análise de dez filtros brancos, dividido pelo tempo de medida, e foram apresentados entre parênteses em  $\text{ng m}^{-3}$  para cada elemento.

Por critério de viabilidade, foram escolhidos de maneira aleatória por agrupamento entre dois e três filtros amostrados por semana para análise (o resultado desse método de seleção de amostras é apresentado sob forma de distribuição na FIGURA A do Apêndice 1). Cada filtro foi analisado em triplicata, contando com filtros brancos para exclusão de interferentes oriundos do substrato e processo de amostragem.

### 3.8 CONCENTRAÇÃO DE ÍONS SOLÚVEIS EM ÁGUA

A cromatografia de íons foi utilizada para separar e quantificar os cátions e ânions solúveis presentes nas amostras de MP<sub>2,5</sub>. Os íons solúveis foram extraídos dos filtros com 5 mL de água ultrapura (proveniente de um deionizador Aquapur, da marca Permution) durante 10 minutos, filtrados em membrana de 0,22 µm (Millex-Milipore). Para a detecção de cátions (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup>) e ânions (acetato, formiato, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) foi utilizado o cromatógrafo de íons da marca Thermo Fisher Dionex - Modelo ICS-5000. Antes de cada ciclo de análise o instrumento foi calibrado com soluções padrão (FISHERSCI, 2020) para ânions (Padrão combinado II com sete ânions: fluoreto de sódio, cloreto de sódio, nitrito de sódio, brometo de sódio, nitrato de sódio, fosfato de sódio e sulfato de sódio) e para cátions (Padrão combinado II com seis cátions: lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio e cálcio), para identificar as concentrações dos analitos correspondentes às áreas dos picos geradas em diferentes tempos de corrida pelo detector. Desse modo, é possível determinar a concentração dos íons em amostras. O cromatógrafo utiliza um sistema de supressão e regeneração de eluente. Por critério de viabilidade foram escolhidos para análise apenas dois filtros por semana, dentre os analisados em FRX de cada semana, de maneira aleatória por agrupamento. Cada análise foi realizada em triplicata, contando com filtros brancos para exclusão de interferentes oriundos do substrato de amostragem.

Os métodos foram estabelecidos seguindo condições de análise do equipamento e especificidades de cada coluna empregada. Para a análise de ânions utilizou-se a coluna capilar IonPac AS19 e pré-coluna AG-19. No método estabelecido, a corrente na supressora foi de 37 mA, vazão do sistema de 0,25 mL min<sup>-1</sup>, permitindo uma análise a cada 30 minutos, e o gradiente aplicado na concentração do eluente (hidróxido de potássio) ao longo da corrida foi: 0 – 10 min, de 1 a 10 mM; 10 – 25 min, de 10 a 45 mM; 25 – 26 min, de 45 a 1 mM; com equilíbrio em 1 mM. Para a determinação da concentração de cátions, por sua vez, o método utilizado consiste no uso de eluente MAS (ácido metanossulfônico) com concentração em regime isocrático de 20 mM, pré-coluna IonPac® CG-12A e coluna de separação IonPac® CS-12A. Nesse sistema o fluxo foi de 0,33 mL min<sup>-1</sup> com loop de 100 µL, a corrente na supressora foi de 20 mA e tempo de análise de 16 min por injeção.

Os limites de detecção (LD) foram calculados usando o diagrama da curva de calibração, como a concentração mais baixa da curva de regressão a um intervalo de confiança de 99% de probabilidade. Os LDs dos íons detectados nas amostras são apresentados entre parênteses em

$\mu\text{g mL}^{-1}$ :  $\text{F}^-$  (0,0257),  $\text{Cl}^-$  (0,031),  $\text{NO}_3^-$  (0,062),  $\text{SO}_4^{2-}$  (0,135),  $\text{PO}_4^{3-}$  (0,325),  $\text{Na}^+$  (0,035),  $\text{NH}_4^+$  (0,051),  $\text{K}^+$  (0,0261),  $\text{Mg}^{2+}$  (0,0111) e  $\text{Ca}^{2+}$  (0,053).

### 3.9 CAPACIDADE ASSIMILATIVA DA BACIA AÉREA

#### 3.9.1 Caracterização do regime de ventos em superfície

Allwine e Whiteman (1994) propuseram uma metodologia que pode ser aplicada para entender o potencial de transporte da poluição do ar ao avaliar se as condições de fluxo horizontal dos ventos são favoráveis à estagnação, recirculação e/ou ventilação em um local específico. Essas condições são determinadas por meio do cálculo e comparação de valores integrais discretos, característicos do fluxo em dado ponto de monitoramento, definidos como: distância de transporte resultante ( $L$ ), percurso do vento ( $S$ ), e fator de recirculação ( $R$ ). Esses valores foram calculados para cada intervalo de tempo  $i$ , da seguinte forma:

$$\bar{V}_i = u_i + v_i \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3)$$

$$L_{i\tau} = T \left| \sum_{j=i}^{i-\tau+1} \bar{V}_j \right| \quad (4)$$

$$S_{i\tau} = T \sum_{j=i}^{i-\tau+1} |\bar{V}_j| \quad (5)$$

$$R_{i\tau} = 1 - \frac{L_{i\tau}}{S_{i\tau}} \quad (6)$$

em que  $u_i$  e  $v_i$  são as componentes do vento usadas para medidas do vento horizontal (foram obtidas a partir da decomposição dos valores originais de velocidade e direção dos ventos nos eixos  $x$  e  $y$ ), e representam as componentes leste-oeste e norte-sul, respectivamente.  $T$  é o intervalo médio de tempo dos dados de vento (i.e., se as informações são horárias, então  $T = 1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$ , se são medidas a cada 5-min, então  $T = 300 \text{ s}$ ) e  $\tau$  é o tempo de duração do percurso do vento para integração (i.e., 24 h para dados diários) e  $j$  corresponde às etapas temporais de integração.  $L$  é uma medida da distância líquida que uma parcela de ar percorreu do ponto de partida depois de um período de  $\tau$  horas.  $S$  é a distância total do trajeto percorrido pela parcela de ar e pode ser um indicativo do grau de estagnação. De forma que,  $S$  equivale à velocidade média dos ventos em  $\text{m s}^{-1}$  quando  $S$  é dividido por  $\tau$  em segundos (i.e.,  $24 \times 3600$ ).  $R$  é o

índice de retorno, razão entre  $L$  e  $S$ , e é uma indicação da recirculação horizontal dos ventos depois do tempo de percurso total. Se  $R$  é 0, não houve recirculação horizontal e a parcela de ar se distanciou da origem (i.e., direção de ventos persistente), enquanto um valor de  $R$  igual a 1 significa que não houve um transporte real (i.e., direção do vento fortemente variável). Valores baixos de  $R$  não eliminam recirculação vertical, visto que apenas indica a persistência de uma determinada direção dos ventos ao nível do solo (LEVY *et al.*, 2008; 2010). Embora esses valores não descrevam completamente a trajetória da pluma, eles permitem descrever as condições de transporte de poluentes do ar em diferentes regiões de maneira simples e direta (ao considerar que o vento medido na estação meteorológica seja praticamente o mesmo desde as fontes emissoras de poluentes e durante todo o trajeto até o local de medição).

Sendo assim, para caracterizar o transporte horizontal do ar nesta área de estudo, os parâmetros foram primeiro calculados para cada etapa do percurso (valores indicados no Apêndice 1, para cada estação meteorológica). Em seguida, a classificação do regime local dos ventos foi realizada por meio da comparação dos valores diários (i.e.,  $\tau = 24$  h para análise do período histórico, ou  $\tau =$  duração da amostragem, para análise do regime horizontal de ventos durante o período de amostragem) de  $R$  e  $S$  com índices críticos de transporte (ICT), determinados para o território de Joinville de acordo com abordagem sugerida por Russo *et al.* (2018) e adaptada da metodologia proposta por Allwine e Whiteman (1994), na qual são usados os dados de cada estação meteorológica dentro da área de estudo.

### 3.9.2 Análise de transporte de longa distância

A composição química e física das massas de ar é resultado do seu trajeto na atmosfera (FLEMING *et al.*, 2012). A análise desse transporte via modelagem de suas trajetórias reversas pode fornecer importantes informações sobre a origem de uma massa de ar ao longo de um período de tempo (CARSLAW, 2020), permitindo interpretar padrões de transporte de poluição em diferentes escalas espaço-temporais (STEIN *et al.*, 2015).

O modelo de transporte atmosférico *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory* (HYSPLIT) usa um método de cálculo que combina a análise do movimento da partícula em um sistema de referência Lagrangiano para a simulação da advecção, difusão e deposição com um sistema tridimensional de referência Euleriano, fornecendo informações para estimar a concentração de poluentes (ROLPH *et al.*, 2017). O HYSPLIT é o modelo mais extensivamente usado para simular o transporte e dispersão de substâncias em parcelas de ar na atmosfera (ROLPH *et al.*, 2017; STEIN *et al.*, 2015), e é um software gratuito disponibilizado

pela U.S. *National Atmospheric and Oceanic Administration* (NOAA) *Air Resources Laboratory* (ARL).

Neste trabalho, trajetórias reversas foram geradas a partir de cada ponto de amostragem usando o modelo HYSPLIT. A fim de analisar múltiplos trajetos, as trajetórias foram agrupadas em clusters usando o pacote *openair* no RStudio (CARSLAW; ROPKINS, 2012; CASLAW, 2020). Dessa forma, as trajetórias que compartilham características similares no tempo e espaço são agrupadas no mesmo cluster, simplificando a análise e interpretação da história das massas de ar por meio da redução das incertezas na determinação dos trajetos de transporte atmosférico (FLEMING *et al.*, 2012; STEIN *et al.*, 2015).

Sendo assim, os padrões de transporte das massas de ar foram identificados considerando a predominância das trajetórias simuladas durante o período amostral. As trajetórias reversas foram calculadas considerando três alturas de chegada: 10 m (acima, mas próxima à altura do amostrador, a fim de evitar a influência do solo), 100 m e 300 m AGL (abaixo da altura da camada de mistura (ACM), definidas a partir da análise da variação temporal dos valores da ACM obtidos na primeira simulação). As simulações foram realizadas considerando o banco de dados meteorológicos da Global NOAA-NCEP/NCAR *Reanalysis* (grade latitude-longitude de  $2.5^\circ$ ) para o período de agosto/2018 a fevereiro/2020. A escolha dessa base de dados teve como critério ter uma distância mínima cujo processamento desse amplo período de estudo fosse computacionalmente viável. O modelo HYSPLIT foi rodado usando a função *run\_hysplit* do pacote *openair*. Portanto, trajetórias diárias foram produzidas para essas diferentes alturas e retropropagadas no tempo (96 horas) em intervalos de 3h, totalizando 4368 trajetórias reversas.

Por fim, uma análise de cluster foi usada para agrupar os dados de trajetória reversa obtidos com HYSPLIT de acordo com a origem e histórico de trajetórias das massas de ar. Como resultado, seis clusters melhor descreveram o trajeto das massas de ar com maior frequência em cada grade de coordenadas latitude-longitude do sistema de referências. A clusterização foi realizada calculando-se uma matriz de distância do tipo angular [conforme descrito por Sirois e Bottenheim (1995)] como uma medida para determinar similaridades (ou disparidades) entre as trajetórias reversas, tendo como principal critério a direção das trajetórias. Mais detalhes sobre esses cálculos podem ser encontrados no manual do pacote *openair* (CARSLAW; ROPKINS, 2012).

### 3.10 PERFIL GEOQUÍMICO DAS FONTES DE EMISSÃO DO MP<sub>2.5</sub>

#### 3.10.1 Modelo receptor: *Positive Matrix Factorization*

A identificação de potenciais fontes de material particulado na atmosfera pela aplicação do modelo receptor *Positive Matrix Factorization* (PMF) com uso do software PMF5.0 da US EPA, baseia-se no princípio de conservação de massa a partir dos resultados da caracterização química das partículas amostradas (PAATERO; TAPPER, 1994; US EPA, 2014):

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik}f_{kj} + e_{ij} = C_{ij} + e_{ij} \quad (7)$$

em que  $x_{ij}$  é a solução modelada de  $x_{ij}$ , que é a concentração da espécie  $j$  na  $i$ -ésima amostra,  $g_{ik}$  é a contribuição da  $k$ -ésima fonte na  $i$ -ésima amostra,  $f_{kj}$  é a concentração da espécie  $j$  na fonte  $k$ , e  $e_{ij}$  é o resíduo para cada espécie  $j$  na  $i$ -ésima amostra.

O objetivo da abordagem por PMF é identificar o número de fatores  $p$ , o perfil de espécies  $f_{kj}$  de cada fator, e quantificar a massa da  $g_{ik}$  que contribuiu, para cada amostra, para os diferentes fatores. Os valores de  $g_{ik}$  e  $f_{kj}$  são obtidos usando o Método do Mínimo Quadrado Ponderado minimizando o valor do parâmetro  $Q$ :

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{\left(x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik}f_{kj}\right)^2}{\sigma_{ij}^2} \quad (8)$$

em que  $\sigma_{ij}$  é a incerteza da concentração da espécie  $j$ -ésima na amostra  $i$ .

Elementos com menos de 75% das concentrações acima do limite de detecção instrumental foram excluídos da análise a menos que fossem considerados elementos traço importantes para fontes específicas. As incertezas foram calculadas conforme fórmulas apresentadas pelo guia do software PMF5.0 (NORRIS *et al.*, 2014). Os dados de concentração não sofreram nenhum tratamento prévio, sendo que os valores de limite de detecção do método (*method detection limit*, MDL) foram calculados como a média + 3 × desvio padrão de dez brancos (US EPA, 2016), e o valor das frações de erro (*errors fractions*) igual a 10%.

Neste trabalho, a versão mais recente do modelo (PMF5.0) foi aplicada, a qual foi aprimorada de maneira a reduzir a ambiguidade rotacional. As espécies químicas com elevado ruído tiveram seus pesos reduzidos baseando-se no critério de Sinal-Ruído (Signal-to-Noise, S/N) a fim de reduzir a influência de variáveis fracas na análise de PMF (PAATERO; HOPKE, 2003). Esse valor é uma medida de quanto ruído existe nas medições de cada espécie química e indica se a variabilidade nas medidas é real ou parte do ruído dos dados (CIANI, 2016; NORRIS *et al.*, 2014). Sendo calculado como:

$$\left(\frac{S}{N}\right)_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^m d_{ij} \quad (9)$$

com  $d_{ij}$  definido como:

$$d_{ij} = \left(\frac{x_{ij} - u_{ij}}{u_{ij}}\right) \quad se \quad x_{ij} > u_{ij} \quad (10)$$

$$d_{ij} = 0 \quad se \quad x_{ij} \leq u_{ij} \quad (11)$$

Sendo assim, quanto mais próximo  $x_{ij}$  de sua incerteza  $u_{ij}$ , mais próxima de zero a contribuição da amostra no S/N do da espécie. Espécies com S/N menor do que 0,5 foram classificadas como “*bad*” e excluídas da análise, enquanto aquelas com S/N entre 0,5 e 1,0 foram definidas como “*weak*” e tiveram seus pesos reduzidos a fim de aumentar a incerteza associada a essas espécies (NORRIS *et al.*, 2014). Soluções para de 5 a 8 fatores foram examinadas, cada qual foi submetida a 20 simulações. Espécies e amostras com valores  $Q/Q_{exp} < 3$  foram excluídas do modelo base. Aquela com menor valor de Q foi então considerada para avaliar a identificabilidade das fontes. Amostras com valores faltantes foram excluídas da análise. O software então ajusta um modelo de regressão entre concentrações observadas/previstas de cada espécie e, seguindo Norris *et al.* (2014), espécies que não apresentaram boa reprodução pelo modelo ( $r^2 < 0,7$ ) foram classificadas como *bad* e excluídas do modelo. A estimativa de erros nos perfis e contribuições da solução foram avaliadas usando os módulos *Base Model Displacement Method* (DISP), *Base Model Bootstrap Method* (BS) e *Base Model BD-DISP*, que é uma combinação dos anteriores. Esses métodos auxiliam na verificação dos dados inseridos e capturar incertezas provocadas por erros aleatórios e ambiguidade rotacional, e permitem analisar a variabilidade das soluções geradas fazendo um

relaxamento do valor de Q (DISP), explorando possíveis ambiguidades na solução, e reamostragens aleatórias (BS) do banco de dados original, que permitem avaliar efeitos relacionados a eventos sazonais e reduzir o viés na solução (CIANI, 2016). Quanto ao método de *bootstrap* (PAATERO *et al.*, 2014), um mapeamento aos fatores base de no mínimo 80% com R-value mínimo de 0,6 foi exigido da solução com melhor número de fatores para esses valores de reamostragem *bootstrap*. No Apêndice 4, são reportados mais detalhes sobre os critérios utilizados para a análise com PMF, seguindo recomendações de Brown *et al.* (2015).

### 3.10.2 Modelagem gráfica para localização das fontes

Uma combinação de métodos foi usada para ajudar na interpretação da influência do regime de ventos nos dados de qualidade do ar. Plotagem polar bivariada (*polarPlot*) é um método gráfico comumente aplicado para visualizar e explorar as concentrações médias de poluentes baseando-se na direção e velocidade dos ventos a partir de uma série temporal de observações que são agregadas em intervalos idênticos de direção-velocidade dos ventos (i.e., bins) (CARSLAW *et al.*, 2006; CARSLAW; ROPKINS, 2012; GRANGE *et al.*, 2016; KASSOMENOS *et al.*, 2012; MASIOL *et al.*, 2017). Dessa forma, *polarPlot* foram construídos usando a função *polarPlot* disponibilizada abertamente pelo pacote *openair* de linguagem R (CARSLAW; ROPKINS, 2012; R Core Team, 2022). Essa função ajusta uma superfície suavizada (i.e. usando a técnica de *smoothing*) a esses *bins* usando um modelo aditivo generalizado (GAM) para criar uma superfície contínua que possa ser plotada em coordenadas polares. Mais detalhes sobre esses cálculos e código podem ser encontrados em Carslaw e Beevers (2013) e Uria-Tellaetxe e Carslaw (2014). Além desse método, rosas do vento que indicam frequência das concentrações de poluente em função da direção do vento foram construídas usando a função *pollutionRose* do mesmo pacote R, para complementar informações que subsidiem o entendimento do efeito da direção do vento na dispersão e transporte do MP<sub>2,5</sub>.

### 3.11 IMPACTOS SOBRE O MEIO AMBIENTE E A SAÚDE HUMANA

#### 3.11.1 Avaliação da contaminação e risco ecológico dos elementos presentes no MP<sub>2,5</sub>

O índice de geoacumulação ( $I_{geo}$ ) foi calculado como um indicador para avaliar a existência e intensidade de contaminantes antropogênicos presentes na amostra ambiental estudada. A existência de contaminação é observada por meio da comparação das concentrações dos elementos presentes no MP<sub>2,5</sub> com seus valores de referência na crosta superficial e é expressa como (MÜELLER, 1969, LI *et al.*, 2015; CENSI *et al.*, 2017; ZHI *et al.*, 2021):

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_{amostra}^i}{1,5 \times C_{crustal}^i} \quad (12)$$

em que  $C_{amostra}^i$  e  $C_{crustal}^i$  ( $g \text{ ton}^{-1}$ ) representam a concentração do  $i^{\text{th}}$  elemento na amostra de MP<sub>2,5</sub> e na crosta terrestre (referência), respectivamente. Neste estudo, os valores específicos das concentrações de referência dos elementos foram obtidos em Mason (1966). O fator 1,5 é aplicado para correção da matriz de referência e permite analisar as flutuações naturais no conteúdo de uma dada substância no ambiente, assim como detectar reduzida influência antropogênica (BARBIERI, 2016). O nível de poluição de cada elemento químico no local de amostragem é então classificado de acordo com as categorias indicadas no QUADRO 4:

QUADRO 4 – CLASSIFICAÇÃO DOS NÍVEIS DE POLUIÇÃO DE ACORDO COM O ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO ( $I_{GEO}$ )

Valor do Igeo	Nível de poluição
$I_{geo} \leq 0$	não contaminado
$0 < I_{geo} \leq 1$	levemente contaminado
$1 < I_{geo} \leq 2$	moderadamente contaminado
$2 < I_{geo} \leq 3$	moderado a fortemente contaminado
$3 < I_{geo} \leq 4$	fortemente contaminado
$4 < I_{geo} \leq 5$	forte a severamente contaminado
$I_{geo} > 5$	severamente contaminado ~ 100 x os níveis de referência

FONTE: A autora (2022).

Dentre esses elementos, o enriquecimento de metais no ambiente pode perturbar o equilíbrio natural de ecossistemas, e ainda ser tóxico aos seus organismos, inclusive a humanos (CHEN *et al.*, 2020a). Neste contexto, foi calculado o índice de risco ecológico potencial proposto por Hakanson (1980) para avaliar o grau de poluição por metais presentes no material particulado. Os índices de risco ecológico potencial elementar ( $E_r^i$ ) e global (RI) consideram a concentração específica do metal e sua toxicidade resposta (HAKANSON, 1980; BAI *et al.*, 2019; ALVES *et al.*, 2020; ZHI *et al.*, 2021) e podem ser calculados da seguinte forma:

$$RI = \sum_{i=1}^m E_r^i \quad (13)$$

$$E_r^i = T_r^i \frac{C_{amostra}^i}{C_{crustal}^i} \quad (14)$$

em que  $C_{amostra}^i$  e  $C_{crustal}^i$  são os mesmos valores usados para cálculo do  $I_{geo}$  e  $T_r^i$  é o fator de resposta tóxica para o metal  $i$ , relacionado com a capacidade de liberação e abundância relativa em diferentes meios (rocha ígnea, solo, corpos hídricos, plantas e animais terrestres, etc.) do metal (WANG *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2020a; LIU *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2021b). De acordo com estudos (LI *et al.*, 2019; ZHI *et al.*, 2021), os níveis de risco ecológico são:  $RI < 150$  – baixo risco;  $150 \leq RI < 300$  – risco moderado;  $300 \leq RI < 600$  – risco considerável;  $RI \geq 600$  – risco elevado. Individualmente, o potencial risco ecológico elementar, pode ser classificado (WILLIAMS; ANTOINE, 2020; GUJRE *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2021b; ZHI *et al.*, 2021) como:  $E_r^i < 40$  – risco baixo;  $40 \leq E_r^i < 80$  – risco moderado;  $80 \leq E_r^i < 160$  – risco considerável;  $160 \leq E_r^i < 320$  – risco alto;  $E_r^i \geq 320$  – risco extremamente alto.

### 3.11.2 Avaliação dos riscos à saúde devido à exposição aos elementos presentes no MP<sub>2,5</sub>

Residentes e trabalhadores estão expostos aos elementos contidos no MP<sub>2,5</sub> disperso na atmosfera de Joinville. A estratégia de avaliação dos riscos à saúde da exposição a elementos tóxicos presentes no ambiente estabelecida pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos [*United States Environmental Protection Agency* (US EPA, 2015a)] permite estimar os riscos de exposição via ingestão oral [*Chemical Daily Intake*,  $CDI_{ing}$ , mg (kg dia)<sup>-1</sup>], inalação [*Exposure Concentration* ( $EC_{inh}$ ,  $\mu\text{g m}^{-3}$ )], e contato dérmico [*Dermal Absorption Dose*,

$DAD_{der}$  mg (kg dia)<sup>-1</sup>], cujas medidas limite de exposição (indicados entre colchetes) são estimadas da seguinte maneira:

$$CDI_{ing} = C_{95\%} \frac{IngR \times EF \times ED \times CF}{BW \times AT} \quad (15)$$

$$EC_{inh} = C_{95\%} \frac{ET \times EF \times ED}{AT_n} \quad (16)$$

$$DAD_{der} = C_{95\%} \frac{SA \times AF \times ABS \times EF \times ED \times CF}{BW \times AT} \quad (17)$$

em que  $C_{95\%}$  representa a exposição máxima razoável (i.e., o limite superior do intervalo de confiança de 95% para uma média aritmética da concentração mássica do elemento considerado) em cada ponto amostral. O conjunto de concentrações de cada elemento foi inserido no software ProUCL (Version 5.1), disponibilizado pela US EPA (2015b) para determinar o valor de  $C_{95\%}$  conforme recomendado pelo US EPA Risk Assessment Guidance for Superfund US EPA (1989). A maioria dos parâmetros requisitados para cálculo dessas medidas são recomendados pela US EPA, contudo variáveis como peso corporal médio e estimativa de vida foram determinados a partir da comparação com dados do IBGE (2022) sobre a população do Estado de Santa Catarina. A descrição dos parâmetros e valores usados nos cálculos são apresentados no Apêndice 5.

As correspondentes razões denominadas quociente de risco (i.e., *Hazard Quotient*, HQ) e de risco carcinogênico (i.e., *Carcinogenic Risk*, CR) dos metais tóxicos por meio das três vias de exposição são calculados por meio das equações:

$$HQ_{ing} = \frac{CDI_{ing}}{RfD_o} \quad (18)$$

$$HQ_{inh} = \frac{EC_{inh}}{RfC_i \times 1000} \quad (19)$$

$$HQ_{der} = \frac{DAD_{der}}{RfD_o \times GIABS} \quad (20)$$

$$CR_{ing} = CDI_{ing} \times SF_o \quad (21)$$

$$CR_{inh} = EC_{inh} \times IUR \quad (22)$$

$$CR_{der} = \frac{DAD_{der} \times SF_o}{GIABS} \quad (23)$$

em que RfDo, RfCi, GIABS, SFo, e IUR são: a dose de referência oral [*oral Reference Doses*  $\text{mg} (\text{kg dia})^{-1}$ ], concentração de referência via inalação [*inhalation Reference Concentration*,  $(\text{mg m}^{-3})$ ], o fator de absorção gastrointestinal (*Gastrointestinal Absorption Factor*), o fator de carcinogenicidade oral [*oral Slope Factor*  $(\text{mg} (\text{kg dia})^{-1})^{-1}$ ], e o risco unitário de inalação [*Inhalation Unit Risk*  $(\mu\text{g m}^{-3})^{-1}$ ], respectivamente (Apêndice 5).

O índice de risco [*Hazard Index*,  $(\text{HI}_{\text{element}})$ ], i.e., a soma de dos valores de HQ para cada elemento, é usado para avaliar o risco não-carcinogênico elementar (efeito crônico) por meio das múltiplas vias de exposição. A partir desses HQs, os efeitos da exposição aos múltiplos elementos foram estimados para cada via de exposição ( $\text{HQ}_{\text{multi-element}}$ ) e como índice de risco total por meio de todas as vias ( $\text{HI}_{\text{multi-element}}$ ).  $\text{HQ} > 1$  ou  $\text{HI} > 1$  indica que existe a possibilidade um efeito crônico ocorrer. O valor de CR, por sua vez, revela a probabilidade que um indivíduo tem de desenvolver qualquer tipo de câncer depois de exposto por muitos anos a metais com potencial carcinogênico. O risco carcinogênico pode ser classificado, então, como: muito baixo ( $\text{CR} \leq 10^{-6}$ ), baixo ( $10^{-6} \leq \text{CR} < 10^{-4}$ ), moderado ( $10^{-4} \leq \text{CR} < 10^{-3}$ ), alto ( $10^{-3} \leq \text{CR} < 10^{-1}$ ), e muito alto ( $\text{CR} \geq 10^{-1}$ ) (HU *et al.*, 2012; US EPA, 2015a; ROY *et al.*, 2019; BEHROOZ *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2021b).

Esse procedimento para avaliação de riscos é bem aceito pela comunidade científica e técnica e pode ser considerado um método efetivo e integrativo, e a melhor opção quando a disponibilidade de dados epidemiológicos é limitada. Embora algumas premissas sejam altamente conservativas e possam superestimar alguns riscos, elas são delineadas a fim de proteger a saúde dos residentes expostos a esses elementos químicos potencialmente tóxicos. O objetivo desta análise foi estimar os riscos diretos e indiretos da exposição aos metais contidos no  $\text{MP}_{2.5}$  a fim de identificar regiões e condições ambientais que apresentem potencial risco de efeitos adversos à saúde, e que devam ser mais bem examinados no processo de tomada de decisão para fins regulatórios. Sendo assim, a avaliação de riscos foi conduzida assumindo que: (1) os residentes do município estão potencialmente expostos à mesma composição química encontrada no  $\text{MP}_{2.5}$  amostrado neste estudo; (2) as premissas e parâmetros de entrada são representativos das características da população; (3) os riscos à saúde associados à exposição via inalação direta, ingestão (de ar, água ou alimentos, assim como da transferência mão-boca ou objeto-boca) e contato dérmico (aderência na pele) incluem apenas a contribuição direta e indireta dos elementos contidos no  $\text{MP}_{2.5}$ ; (4) a exposição máxima razoável foi usada para estimar a exposição máxima razoável que possa ocorrer; (5) que 100% do elementos contidos no  $\text{MP}_{2.5}$  estão biodisponíveis independentemente da via de exposição; (6) o fator de aderência (do  $\text{MP}_{2.5}$  na pele) é igual ao fator de aderência do material particulado total; (7) para estimativa

dos riscos da exposição a múltiplos elementos, assume-se um efeito aditivo entre todos os elementos; (8) a concentração de Cr (VI) foi estimada como 40% da concentração do Cr total, conforme sugerido por Świetlik *et al.* (2011).

### 3.11.3 Epidemiologia ambiental

Mudanças ambientais têm afetado o funcionamento de ecossistemas e a saúde humana. Dessa forma, métodos capazes de quantificar o impacto na saúde humana da exposição a diferentes condições ambientais se tornam ferramentas essenciais para investigar riscos e subsidiar tomadas de decisão nas políticas públicas. Neste contexto, modelos de caso-cruzado (*case-crossover*) com dados diários de exposição e efeito sobre a saúde são comumente empregados por permitirem examinar os efeitos à saúde da exposição ambiental de curto prazo (WU; LI; GUO, 2021).

Este tipo de modelo utiliza uma ID na forma de estratos (*stratum*), comparando indivíduos com eles mesmos em diferentes tempos, i.e., cada indivíduo serve como seu próprio controle. Para examinar se os eventos são associados com uma exposição em particular, o modelo compara o nível de exposição em um determinado dia em que o efeito sobre a saúde ocorre (dia caso) com o nível nos dias próximos (dias controle). Em outras palavras, os dias controle representam uma exposição contrafactual de cada caso, independente da exposição no dia de controle. Com este design, são controladas as tendências de longo-prazo e sazonalidade de variáveis não medidas (CARRACEDO-MARTINEZ *et al.*, 2010). Existem diversas estratégias para escolher os dias de controle, contudo um estudo de caso-cruzado com estratificação temporal (*time-stratified case-crossover study design*) é a melhor abordagem para controlar o *bias* associado a essas tendências temporais, assim como ajustar características do indivíduo que são improváveis de sofrerem alterações em um curto espaço de tempo [tais como as demográficas (e.g., sexo, raça e escolaridade) e estilo de vida (e.g., fumar ou consumir bebidas alcoólicas)] (WU; LI; GUO, 2021).

Visto que este estudo foi conduzido em dois pontos amostrais dentro do município de Joinville e que os dados epidemiológicos correspondem à população total nele residente, o modelo seguido considerou uma estratificação espaço-temporal (*space-time-stratified case-crossover study design*), conforme indicado por Wu, Li e Guo (2021), a qual é capaz de acomodar estudos em múltiplos locais, permitindo o controle de variações espaciais. Neste caso, o modelo de regressão logística condicional (RLC) em estudo do tipo caso-controle

pareado, em que o banco de dados é usado no formato expandido de série temporal para pareamento dos indivíduos por estratificação (JANES; SHEPPARD; LUMLEY, 2005).

Sendo assim, a fim de avaliar o impacto da contribuição de cada fonte de emissão na concentração mássica de MP<sub>2,5</sub> sobre a saúde da população residente, a abordagem proposta foi delinear um estudo do tipo caso-cruzado com estratificação espaço-temporal usando um modelo de regressão logística condicional, seguindo orientações dadas por Wu, Li e Guo (2021) e o raciocínio aplicado por Requia *et al.* (2021), os quais analisaram o impacto da ocorrência de queimadas sobre a saúde da população brasileira.

Dessa forma, para cada caso ocorrendo em determinado dia, o dia do caso é definido como “caso” e os outros dias no mesmo *stratum* (localização, dia da semana, mês e ano do evento de saúde) são “controles”. Se existem  $k$  casos no dia  $i$ , devem existir  $k$  estratos do dia  $i$  no conjunto de dados. Sendo assim, de acordo com Wu, Li e Guo (2021), a equação é a seguinte:

$$\begin{aligned} \text{logit}(P(\text{caso} = 1 \text{ no stratum } i | \text{expo, covariáveis})) & \quad (24) \\ & = a_{\text{stratum } i} + \beta_0 \times \text{expo} + \beta^T \times \text{covariáveis} \end{aligned}$$

em que o *stratum* consiste de 1 caso (caso = 1) e seus 3 ou 4 controles (caso = 0),  $(P(\text{caso} = 1 \text{ no stratum } i | \text{exposure, covariáveis}))$  é a probabilidade condicional de ser um caso no  $i$ -ésimo *stratum*, dado o valor da variável de exposição e outras covariáveis,  $a_{\text{stratum } i}$  representa a constante ou intercepto do *stratum*  $i$ , *expo* corresponde à variável de exposição de interesse (MP<sub>2,5</sub>) no estudo com seu coeficiente  $\beta_0$ , covariáveis representam as variáveis de ajuste no modelo e  $\beta^T$  seus coeficientes.

Dessa forma, o delineamento de estudo é baseado em uma variável indicadora binária para dias caso/controle que permitem comparar a exposição (caso = 1, caracterizado por eventos em que a contribuição ao MP<sub>2,5</sub> de determinado tipo de fonte de emissão superava a proporção mínima 1/N da contribuição total, em que N é o número de fontes identificadas) com a exposição no dia de não-evento (dias controle, caso = 0) no dia do evento de saúde (i.e., internação hospitalar – dia caso). Essa abordagem em conjunto com a estratificação espaço-temporal (com *stratum* definido pelo agrupamento do dia da semana, mês e ano da data de internação hospitalar), por sua vez, foi uma estratégia que permitiu comparar a exposição no dia do evento de saúde, como, por exemplo, uma segunda-feira em janeiro de 2019, com exposição em todas as outras segundas-feiras em janeiro de 2019.

A análise combinada foi conduzida, pois a exposição ao MP<sub>2,5</sub> relacionado a essa contribuição específica de cada fonte é um evento esporádico. Além disso, essa abordagem incorpora algumas vantagens: i) essa estratégia reduz os efeitos de confusão relacionados às tendências sazonais ao controlar fatores de risco dependentes do tempo, incluindo o dia da semana, estação do ano e tendências de longo prazo; ii) as pessoas que foram internadas devido a esses problemas de saúde foram definidas como o seu próprio controle, o que permite o controle de todos os potenciais fatores de confusão a nível de indivíduo (e.g., status socioeconômico, tabagismo, ou doenças preexistentes), exceto por aqueles que mudam rapidamente. Entende-se por variáveis de confusão os parâmetros que não foram medidos ou considerados, porém podem estar interferindo na resposta, a nível de indivíduo, i.e., um fator que se não controlado pode provocar uma associação distorcida entre exposição e desfecho, mascarando uma associação verdadeira.

Os resultados do modelo de regressão logística condicional (RLC) foram então usados para estimar *odds ratio* (OR), a partir do valor de  $\beta_0$ , e percentuais de chance de aumento de ocorrência de internações hospitalares associadas ao MP<sub>2,5</sub> relacionado à contribuição de cada fonte em comparação com as condições de referência (dias controle). O modelo foi ajustado para uma série de variáveis controle/confusão, incluindo variáveis meteorológicas (temperatura, umidade relativa e precipitação), termo espacial (apenas ponto de amostragem, visto que se encontra dentro do mesmo município e na mesma altitude) e variáveis de saúde indicando o número de dias que cada paciente ficou internado no hospital. Esse modelo foi aplicado para cada um dos grupos de saúde selecionados – doenças do sistema circulatório e doenças do sistema respiratório. Todas essas análises foram conduzidas no software R, usando o pacote estatístico *Survival* (função *clogit*), tendo como referência o código e as instruções disponibilizadas por Requía *et al.* (2021).

Os dados de internações hospitalares foram obtidos utilizando o pacote “microdatasus” elaborado por Saldanha, Bastos e Barcellos (2019), que permite fazer o download dos arquivos do DATASUS, o departamento de informática do Sistema Único de Saúde do Brasil. As informações incluídas foram: data do evento, sexo, número de dias de internação e diagnóstico principal de acordo com a Classificação Internacional de Doenças, código versão 10 (CID-10), associadas a doenças do aparelho circulatório (CID-10 I00-I99) e respiratório (CID-10 J00-J99).

### 3.12 PROCESSAMENTO E ANÁLISE DE DADOS

O processamento e as análises descritivas e estatísticas dos dados foram conduzidos usando R 4.0.4 e seus pacotes em RStudio. Mapas foram gerados usando QGis3, base digital de dados do IBGE (IBGE, 2021b), do Centro de Informações de Recursos Ambientais e de Hidrometeorologia de Santa Catarina (CIRAM/EPAGRI, 2013) e Google Earth Pro. Neste estudo, os dados foram pré-processados excluindo apenas outliers resultantes de erros de medida ou digitação a fim de manter outliers naturais que caracterizam a realidade. Todos os dados brutos serão disponibilizados em repositórios de acesso aberto (<<https://doi.org/10.17632/szgtbzwpy8.3>>), assim como os principais scripts (<<https://doi.org/10.5281/zenodo.6416325>>) contendo os códigos necessários para reproduzir e replicar esse estudo, conforme uso em publicações.

## CAPÍTULO 4

### 4 CAPACIDADE ASSIMILATIVA DA BACIA AÉREA

Meteorologia e orografia são fatores que regulam a capacidade assimilativa (i.e., o potencial de assimilação resultado da capacidade de diluição de determinada carga-transporte de poluentes da atmosfera) de uma bacia área. Sendo assim, um estudo minucioso de características ambientais locais em termos de regime de ventos a nível de superfície, estabilidade atmosférica, altura da camada de mistura e coeficientes de ventilação permitem entender o potencial de assimilação e dispersão de poluentes emitidos em uma dada região durante diferentes condições atmosféricas e sob distintas características de ocupação industrial (MURTY; TANGIRALA, 1990; GOYAL; KRISHNA; ANAND, 2003; MOHAN; BHATI, 2013; PANDA; NAGENDRA, 2017).

A capacidade assimilativa, portanto, é um parâmetro crucial que permite analisar a carga de emissões máxima que uma dada região pode assimilar sem afetar adversamente a qualidade ambiental e exceder os padrões seguros de qualidade do ar (RAMA KRISHNA *et al.*, 2004; GOYAL; RAO, 2007; PANDA; NAGENDRA, 2017).

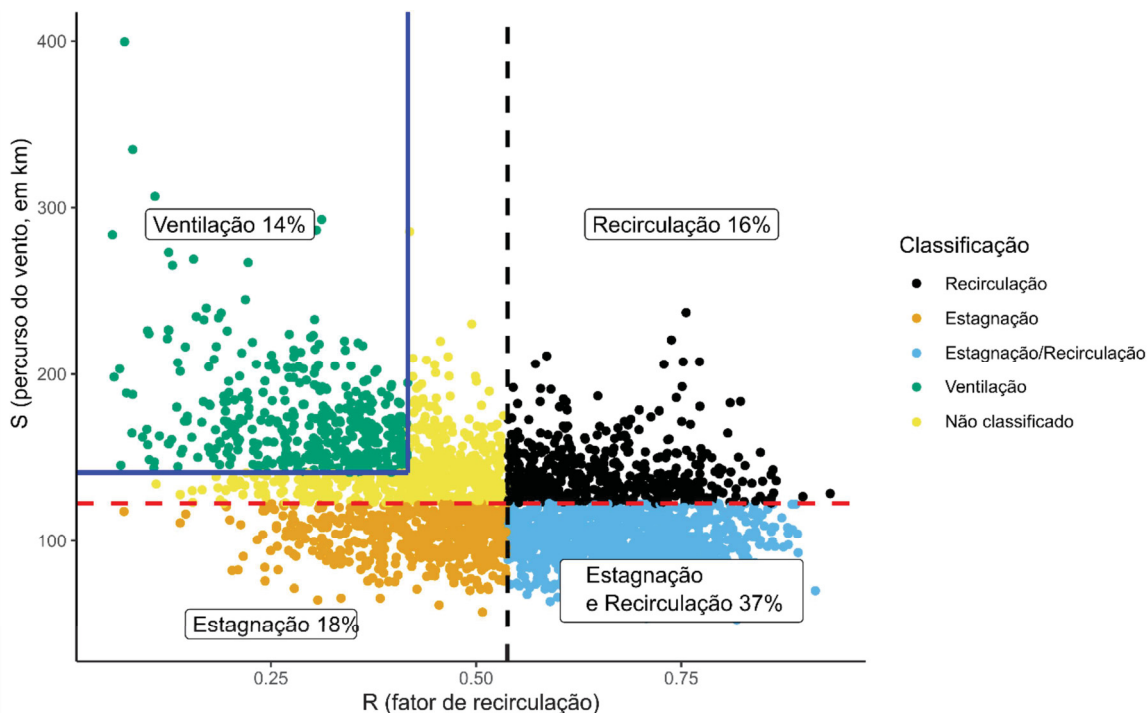
A fim de explorar e entender os mecanismos físicos ambientais atuando sobre a concentração e composição de  $MP_{2,5}$  ao nível de receptor (exposição), a dinâmica ambiental atmosférica foi investigada do ponto de vista da análise da capacidade de dispersão horizontal de poluentes associada aos padrões de recirculação, estagnação e ventilação aplicando-se a abordagem de Allwine e Whiteman (1994) a um banco de dados meteorológicos que compreende o período de 2012-2021 para o município de Joinville. Dados do monitoramento de  $MP_{2,5}$  durante o período de 30 de agosto de 2018 – 28 de fevereiro de 2020 em ambos os pontos amostrais foram usados para investigar a influência dessa dinâmica sobre a qualidade do ar (este Capítulo) e os potenciais riscos ecológicos e à saúde humana dela resultantes (Capítulo 6).

Parte deste estudo foi publicada na revista *Science of the Total Environment*, sob o título “*A new strategy for risk assessment of  $PM_{2.5}$ -bound elements by considering the influence of wind regimes*” (DOI: [10.1016/j.scitotenv.2023.162131](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162131)).

#### 4.1 PADRÃO DE CIRCULAÇÃO HORIZONTAL DOS VENTOS

O traçado diário da dinâmica horizontal dos ventos e do fator de recirculação para a região, usando o conjunto de dados históricos considerando a  $\tau = 24\text{h}$ , é apresentado na FIGURA 5. Considerando o método sugerido por Russo *et al.* (2018), os índices críticos de transporte (CTIs) para a bacia aérea de Joinville foram:  $\overline{S_{avg}} = 123\text{ km}$ ;  $P_{75}(S_{avg}) = 141\text{ km}$ ;  $P_{25}(R_{avg}) = 0,42$ ;  $\overline{R_{avg}} = 0,54$ . O percurso médio diário ( $\tau = 24\text{h}$ ) do vento durante o período de 3162 dias (2012 – 2021) foi de 123 km para a área de estudo, representando velocidades médias diárias do vento de  $1,4\text{ m s}^{-1}$ . Assumindo esses resultados, a distribuição diária de traços dos valores do fator de corrida e recirculação do vento em relação ao período 2012 – 2021 para a região de controle – político-administrativa – da qualidade do ar (RCQA) do município de Joinville, portanto, indica uma predominância de eventos classificados como estagnação/recirculação durante a maior parte do período de estudo em comparação com uma menor ( $< 18\%$ ) ocorrência de eventos de estagnação, recirculação e ventilação.

FIGURA 5 - CLASSIFICAÇÃO DO REGIME DE VENTOS SEGUNDO CRITÉRIOS DE VENTILAÇÃO, ESTAGNAÇÃO E RECIRCULAÇÃO PARA O PERÍODO HISTÓRICO 2012 – 2020 À NÍVEL DE SUPERFÍCIE NO MUNICÍPIO DE JOINVILLE



Obs.: A área não classificada inclui situações em que as características do vento não estão incluídas em nenhuma das outras categorias. A área azul representa estagnação e recirculação simultâneas. Os pontos com contornos em preto representam as condições diárias observadas durante o período amostral. Os índices críticos de transporte (CTIs) determinados para a bacia são: linhas tracejadas vermelhas e pretas indicam, respectivamente, a média de S e R para todo o período; e as linhas azuis indicam os percentis 75% e 25% de S (horizontal) e R (vertical), respectivamente.

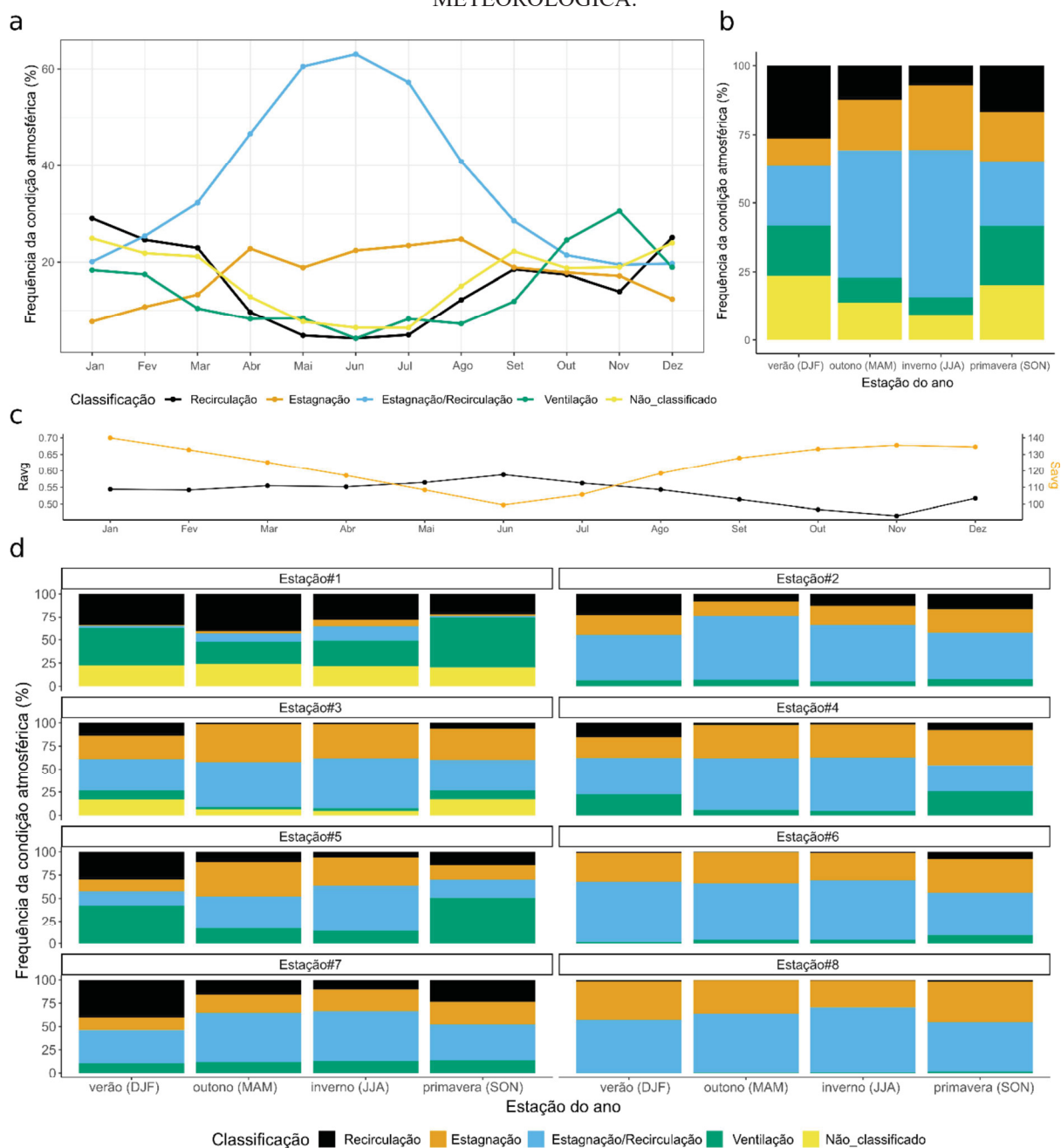
FONTE: A autora (2022).

Mudanças na porcentagem de ocorrência de cada classificação de condição atmosférica para a bacia foram observadas entre as estações, conforme apresentado na FIGURA 6 e no Apêndice 2 (FIGURA A). Eventos simultâneos de estagnação/recirculação, durante os meses de inverno e outono representaram em média 54 e 46% do total de ocorrências, respectivamente (FIGURA 6b) e pode ser identificado como o regime dominante durante esses meses. Os maiores valores de estagnação foram observados durante o inverno (24%), quando a ventilação (6,5%) e a recirculação (7,1%) eram mais baixas. Esses resultados são esperados, uma vez que a inversão de temperatura é comum durante o inverno, dificultando a dispersão de poluentes. Os eventos de ventilação atingiram seu máximo durante a primavera (22%), seguido do verão (18%) quando a interação de vários sistemas meteorológicos geralmente traz maior instabilidade, causando maiores velocidades de vento (Barbosa, 2009), mais do que o dobro da ocorrência observada durante o inverno e outono.

A variação de S reflete a distância diária percorrida pelo ar (e, portanto, seus poluentes) na área e é maior durante o verão, atingindo seu valor mais baixo em junho (FIGURA 6c). O perfil R do índice de retorno médio segue o inverso do perfil S, atingindo seu maior valor em junho (FIGURA 6c). O que levaria a esperar uma maior ocorrência de eventos de recirculação durante os meses de inverno, mas não foi o caso, como pode ser visto na FIGURA 6b [frequência no inverno (7,1%) quase quatro vezes menor que no verão (26%)]. Isso provavelmente reflete na quantidade de precipitação, uma vez que a precipitação convectiva é intensificada pela maior insolação da superfície terrestre durante o verão.

Na FIGURA 6d, é apresentada a frequência de condições atmosféricas em cada uma das oito estações meteorológicas durante cada uma das estações do ano. Pode-se notar que uma maior ocorrência de condições de estagnação/recirculação e estagnação é característica de quase todas as estações ( $\geq 40\%$  e  $20\%$ , respectivamente), exceto das estações #1 e #5. De maneira geral, portanto, condições de estagnação/recirculação tendem a ser predominantes em toda a bacia aérea costeira, em um ambiente de pouca (i.e., pobre) ventilação. Contudo, quando as frequências de ocorrência de cada regime horizontal dos ventos em diferentes estações do ano são comparadas, os dados observados nas Estação#1 e Estação#5 caracterizaram diferentes predominâncias de regime, refletindo diretamente a influência do entorno costeiro e montanhoso conforme a posição das estações (como pode ser observado nas informações do Apêndice 2, onde a classificação dos ventos durante o período histórico para cada estação meteorológica considerando sua posição geográfica é apresentada), resultando em propriedades de dispersão distintas no interior da bacia aérea.

FIGURA 6 – PORCENTAGEM DE OCORRÊNCIA DE CADA CLASSE DE REGIME DE VENTOS POR (a) MÊS E (b) POR ESTAÇÃO DO ANO PARA A BACIA AÉREA DE JOINVILLE, BEM COMO VALORES DE  $R_{avg}$  E  $S_{avg}$  MENSIS (c). EM (d), É APRESENTADA A PORCENTAGEM SAZONAL DE OCORRÊNCIA DE CADA CLASSE DE REGIME DE VENTOS EM CADA ESTAÇÃO METEOROLÓGICA.



FONTE: A autora (2022).

Sendo assim, de acordo com os perfis sazonais de regime de ventos em cada estação meteorológica (FIGURA 6d) obtidos a partir dos dados disponíveis para o período histórico (2012 – 2021), a área urbana de Joinville parece estar sob dois padrões distintos dentro da bacia aérea Joinville: um na porção leste da área urbana, mais próximo ao litoral, e sob influência direta da Baía da Babitonga/Oceano Atlântico e seu entorno montanhoso onde prevalecem

eventos de recirculação e ventilação; outra na porção oeste, mais próxima do entorno da Serra do Mar, e propensa à estagnação/recirculação.

Para comparação, na região do Grand Canyon nos EUA, com base no conhecimento prévio dos regimes de vento na região, Allwine e Whiteman (1994) confirmaram eventos predominantes de estagnação e recirculação em regiões de fundo de bacia, onde há brisa marinha diurna frequente, enquanto na borda sul do Grand Canyon, o ambiente era propenso à ventilação (i.e., uma área exposta a sistemas de circulação em escala sinótica). Russo *et al.* (2018) estudaram os regimes de vento nos arredores da região montanhosa de Lisboa, uma cidade costeira onde o vento descendente é canalizado. Neste estudo, descobriram que os eventos de estagnação dominavam o fluxo de ar horizontal e que os eventos de recirculação e ventilação eram mínimos. Na China, a recirculação e a estagnação dominaram o campo de vento local no delta do rio Yangtze e nas regiões montanhosas costeiras da Baía de Bohai (WANG *et al.*, 2022; ZHOU *et al.*, 2019).

## 4.2 DINÂMICA DO TRANSPORTE DE MASSAS DE AR

O histórico de transporte de MP<sub>2.5</sub> foi investigado usando trajetórias reversas (Hysplit) agrupadas por tipos semelhantes de massa de ar por origem geográfica usando o pacote Openair. Como resultado, seis clusters melhor descreveram o trajeto das massas de ar com maior frequência em cada grade de coordenadas latitude-longitude do sistema de referências. A partir da FIGURA 7, fica claro que a maioria das massas de ar que atingiram esses locais passaram pelo sudeste do Oceano Atlântico, com o terceiro grupo mais frequente contornando a costa. A chegada de massas de ar ocidentais (cluster C3) ao nível do receptor foi menos frequente e de menor altura, sugerindo o condicionamento da circulação regional dos ventos pela Serra do Mar (do lado oeste). Isso corrobora o papel da orografia como barreira à umidade do oceano Atlântico (BARBOSA, 2009) e, conseqüentemente, seu efeito como fator gerador de um padrão espacial de gradiente pluviométrico com volumes crescentes de chuva em direção à escarpa da Serra do Mar [conforme observado por MELLO *et al.* (2015)].

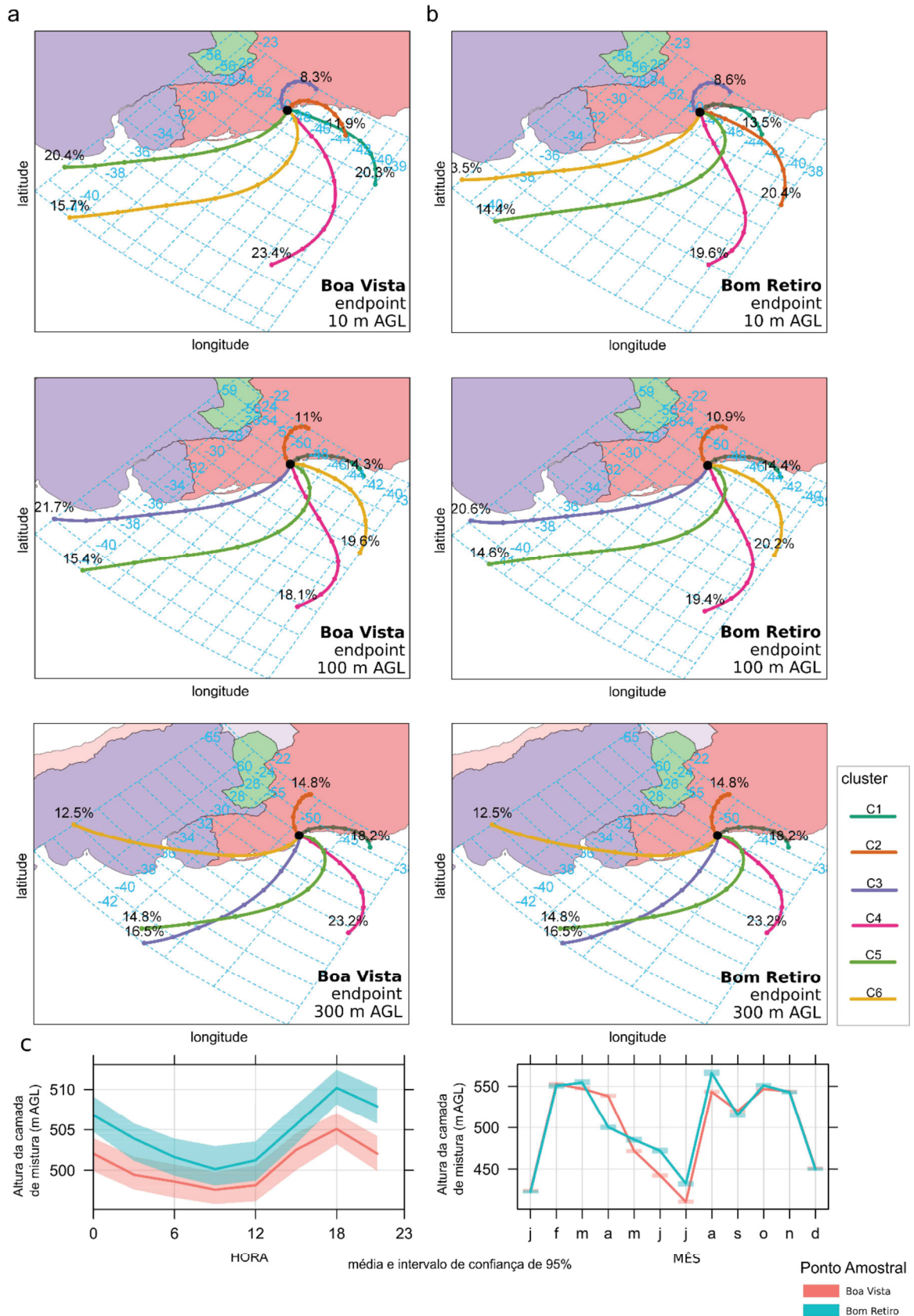
Além disso, considerando a posição geográfica do município, há necessidade de se investigar em futuras pesquisas a presença do fenômeno de brisa costeira como combinação de brisa marítima-terrestre durante o dia e montanha-vale durante a noite. Como discutido anteriormente no item 2.3, a circulação em escala local associada a esse fenômeno pode influenciar significativamente na dispersão da poluição do ar (LALAS *et al.*, 1987; MILLER *et al.*, 2003; BAUMGARDNER *et al.*, 2006; FLOCAS *et al.*, 2009), pois: i) durante o dia, os

poluentes podem, sob condições de ventos fracos, ficar presos na camada rasa formada pela massa de ar marinho, desfavorecendo a sua dispersão, e; ii) durante a noite os poluentes são transportados para o mar, e então, durante o dia, são recirculados para o continente, agravando os níveis de poluição do ar. Esse processo parece ser realidade da dinâmica atmosférica em Joinville, como pode ser observado na variação da altura da camada de mistura obtido da modelagem com Hysplit (FIGURA 7c).

Ao simular a formação da camada limite interna térmica gerada pela brisa marinha na Região da Grande Vitória, Salvador *et al.* (2016) ressaltam a possível prisão de poluentes próximos ao solo e os riscos à saúde da população que vive próxima às fontes de emissão. Em Atenas, Klemm *et al.* (1998) observaram que brisas marinhas carregam massa de ar com poluição envelhecida, que passou por horas de processos fotoquímicos na atmosfera. Essa influência da brisa costeira sobre a dispersão de poluentes já foi observada em outras regiões costeiras ao redor do mundo, tais como Los Angeles (LU; TURCO, 1995), Marseille (BASTIN *et al.*, 2005), Volos (PAPANASTASIOUA *et al.*, 2007), Thessaloniki (FLOCAS *et al.*, 2009), e tem sido associada a episódios críticos de poluição do ar em regiões urbanas costeiras por favorecerem o acúmulo de poluentes atmosféricos. Flocas *et al.* (2009) observaram que em Thessaloniki, esse mecanismo é ativo até mesmo em épocas mais frias do ano, quando a brisa marinha ainda pode se desenvolver, mas com menor frequência e intensidade.

Esse fenômeno de brisa costeira já foi observado por De Mello (2020), que destacou que há maior importância, para a região de Joinville, das brisas para os índices pluviométricos do que de sistemas frontais. Associado a esse processo, está a topografia local, formada por Serras que podem condicionar, bloqueando ou canalizando a circulação de ar, e assim favorecer o acúmulo a nível local desses poluentes. Neste contexto, a orografia também é um fator importante na incidência e intensidade de chuvas no município de Joinville, resultando em um gradiente pluviométrico, que em decorrência da predominância de ventos do quadrante Leste (brisa marítima) aliado às temperaturas quentes das áreas urbanas, aumenta em frequência e intensidade em direção às encostas da Serra do Mar (DE MELLO, 2020). Sendo que índices pluviométricos elevados influenciam na química atmosférica e são responsáveis pelo significativo controle da qualidade do ar via deposição úmida de aerossóis atmosféricos, existe a possibilidade de a deposição úmida atuar com diferentes intensidades em função desse gradiente pluviométrico dentro do município.

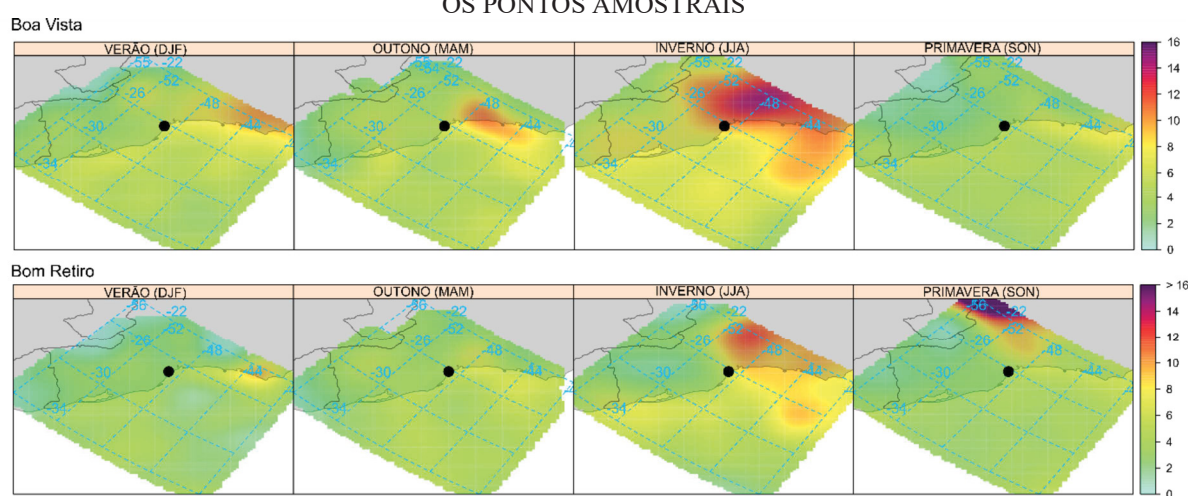
FIGURA 7 – CLUSTER DAS TRAJETÓRIAS REVERSAS OBTIDAS PARA TODO O PERÍODO DE ESTUDO NO (a) BOA VISTA E (b) BOM RETIRO PARA TRÊS DIFERENTES ALTURAS FINAIS (0, 100 E 300 M AGL). VARIAÇÃO TEMPORAL DA PROFUNDIDADE DA CAMADA DE MISTURA DURANTE DIFERENTES INTERVALOS DE TEMPO EM (c) EM AMBOS OS LOCAIS.



FONTE: A autora (2022).

Além disso, visto o caráter transfronteiriço do transporte e dispersão de poluentes atmosféricos, as trajetórias reversas calculadas usando Hysplit foram analisadas considerando o método de ponderação de concentração (CWT) por grid do modelo (disponibilizado no pacote *openair* do R) a fim de identificar quais áreas geográficas estavam mais fortemente associadas ao aporte via transporte de longa distância de significativas concentrações de  $MP_{2,5}$  chegando aos pontos amostrais durante cada estação (FIGURA 8). Durante o inverno, as massas de ar que passavam pelos Estados do Paraná e São Paulo, norte do Estado de Santa Catarina, estavam contribuindo com altas concentrações de  $MP_{2,5}$  para ambos os locais. Durante a primavera, massas de ar com alto teor de  $MP_{2,5}$  provenientes da região do Estado do Mato Grosso do Sul parecem estar chegando ao Bom Retiro. As massas de ar que passam sobre o Estado de São Paulo foram associadas à maior chegada de  $MP_{2,5}$  no Boa Vista durante o outono. Globalmente, níveis moderados de  $MP_{2,5}$  parecem estar associados a massas de ar vindas de sobre o oceano Atlântico, mesmo quando circundando a área costeira.

FIGURA 8 – TRAJETÓRIA REVERSA SUAVIZADA, USANDO O MÉTODO DE PONDERAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO CWT, E MOSTRANDO AS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE  $MP_{2,5}$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) ASSOCIADAS ÀS DIFERENTES ESTAÇÕES DURANTE O PERÍODO DE AMOSTRAGEM EM AMBOS OS PONTOS AMOSTRAIS



FONTE: A autora (2022).

#### 4.3 CONDICIONANTES AMBIENTAIS DA BACIA AÉREA

A partir do estudo do perfil meteorológico predominante no período de (~9 anos) 2012-2021 em Joinville, alguns padrões foram observados. A temperatura média anual foi de 22 °C, com médias de 18 °C no inverno e 26 °C no verão. A orografia desempenha um papel de barreira à umidade proveniente do Oceano Atlântico (BARBOSA, 2009), sendo a umidade relativa

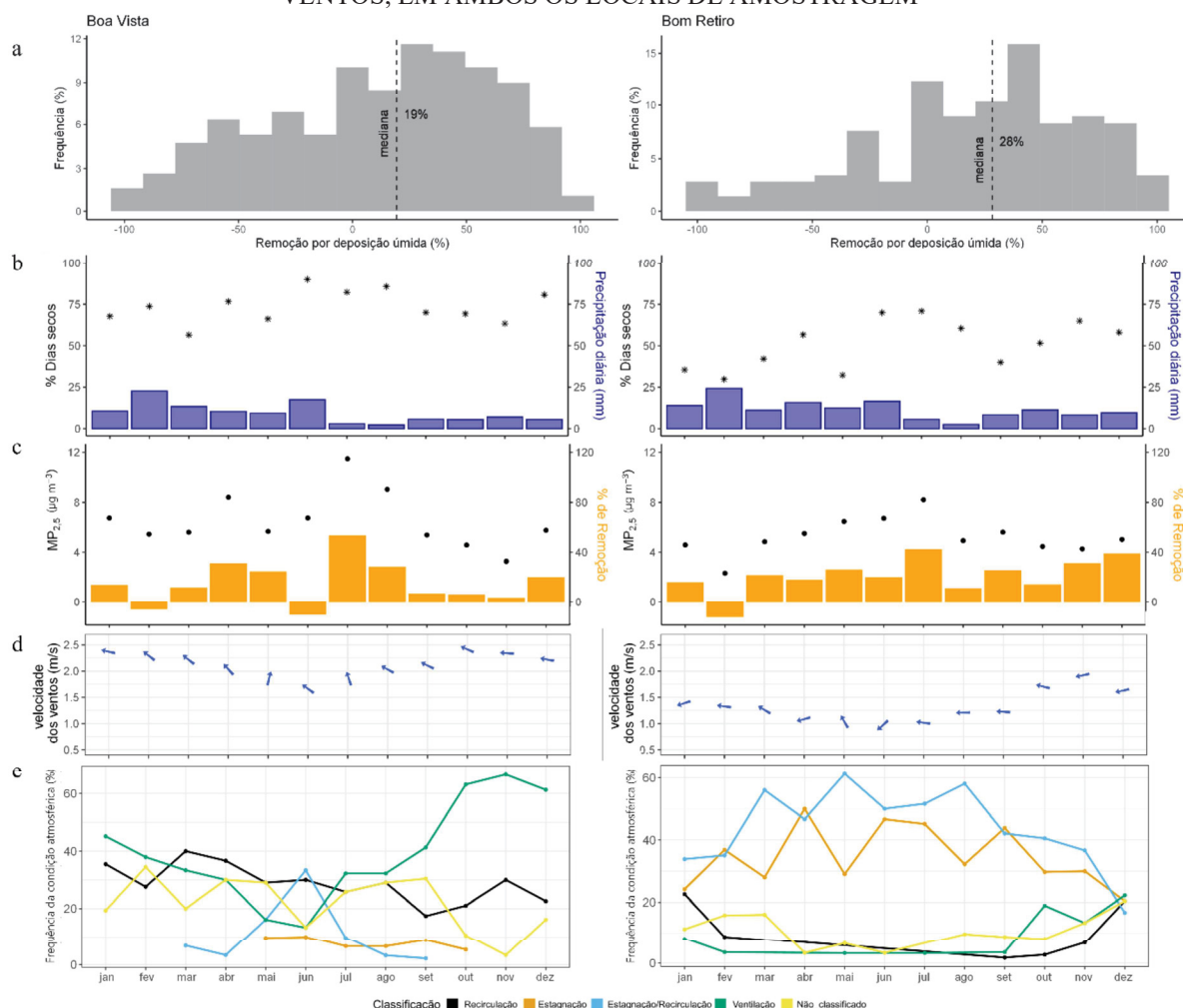
anual média de 85%. A direção predominante anual dos ventos foi leste com velocidade média do vento de  $1,7 \text{ m s}^{-1}$ , tendendo para sudeste durante o outono e inverno.

A concentração de  $\text{MP}_{2,5}$  variou entre  $0,52$  e  $32 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$  no Boa Vista e entre  $0,15$  e  $35 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$  no Bom Retiro, com valores médios de  $6,5$  e  $5,8 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente. Esses valores são baixos de comparados com outras cidades caracterizadas por atividade industrial, tais como Atenas, Barcelona, Florença ou Porto (onde  $\text{MP}_{2,5}$  variou entre  $11 - 30 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$  de acordo com Amato *et al.*, 2016) ou ainda capitais dos estados brasileiros como Belo Horizonte, Rio de Janeiro, São Paulo, Curitiba e Porto Alegre (DE MIRANDA *et al.*, 2012), onde os valores médios variaram entre  $13 - 28 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ . Contudo, em Manchester (Reino Unido), por exemplo, uma cidade industrial de médio porte similar a Joinville, a concentração de  $\text{MP}_{2,5}$  média anual tem sido registrado em até  $8 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$  nos últimos anos (AQE, 2023).

Para entender a dinâmica da qualidade do ar devido as interações entre o transporte de poluentes em curta e longa distância, os efeitos indiretos da orografia – sob forma de um gradiente espacial de pluviosidade (e.g., maiores índices pluviométricos próximo à Serra do Mar) – e das massas de ar marinhas – favorecendo a formação de um gradiente de velocidade dos ventos (e.g., maior velocidade dos ventos próximo à costa) – na concentração de  $\text{MP}_{2,5}$  foram investigados. Neste sentido, a concentração mássica de  $\text{MP}_{2,5}$  em ambos os locais de amostragem foram comparadas e contra os dados de precipitação e entre diferentes regimes horizontais de vento (FIGURA 9), durante o mesmo período amostral.

Joinville é caracterizada por médias mensais de umidade relativa superior a 70%, um limiar que quando excedido favorece a coalescência de partículas suspensas na atmosfera, que se tornam pesadas o suficiente para serem sujeitas à deposição seca e úmida (LI *et al.*, 2015b; WANG; OGAWA, 2015; CHEN *et al.*, 2020b). Além disso, o município é caracterizado por precipitação média anual que varia entre  $2200 \text{ mm}$  (costa) –  $2500 \text{ mm}$  (próximo às escarpas da Serra), valores muito maiores do que aqueles tipicamente registrados nestas outras cidades (onde a precipitação média anual é inferior a  $1500 \text{ mm}$ ). Sendo assim, essa diferença de concentração pode ser resultado de uma soma de condicionantes ambientais específicas de Joinville, i.e., regime de ventos, elevada umidade e chuvas mais intensas, favorecendo as taxas de deposição do  $\text{MP}_{2,5}$  (CHEN; CHEN; ZHAO, 2020b). De Miranda *et al.* (2012) também observou reduzida concentração de  $\text{MP}_{2,5}$  ( $7,3 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ ) no Recife, cidade costeira com precipitação média anual elevada ( $2418 \text{ mm}$ ), mas onde as principais fontes de material particulado é a emissão de navios.

FIGURA 9 – DISTRIBUIÇÃO DA (a) FREQUÊNCIA DE REMOÇÃO (%) POR DEPOSIÇÃO ÚMIDA, E VALORES MÉDIOS MENSAIS (DURANTE O PERÍODO DE AMOSTRAGEM) DE PRECIPITAÇÃO DIÁRIA (GRÁFICO DE BARRAS) E PERCENTUAL DE OCORRÊNCIA DE DIAS SECOS (I.E., PRECIPITAÇÃO DE 0 MM) EM (b). ALÉM DISSO, SÃO APRESENTADOS EM (c) A CONCENTRAÇÃO MÁSSICA MÉDIA DE  $MP_{2,5}$  E O PERCENTUAL DE REMOÇÃO POR DEPOSIÇÃO ÚMIDA (TENDO COMO REFERÊNCIA APENAS OS DIAS CHUVOSOS); EM (d) A VELOCIDADE MÉDIA MENSAL DOS VENTOS; E EM (e) O PERCENTUAL DE OCORRÊNCIA DE CADA REGIME HORIZONTAL DE VENTOS, EM AMBOS OS LOCAIS DE AMOSTRAGEM



FONTE: A autora (2022).

Além disso, como pode ser observado na FIGURA 9b, o gradiente de precipitação observado por Mello *et al.* (2015) foi evidente mesmo para estes locais separados por apenas 7 km, uma vez que os níveis de precipitação foram predominantemente mais elevados no Bom Retiro (perto da Serra do Mar) do que no Boa Vista (mais perto da costa). A exceção a esse padrão são os meses de verão, em que outros mecanismos além da precipitação orográfica estão intensamente envolvidos: a precipitação convectiva associadas a tempestades de verão (BARBOSA, 2009; DE MELLO, 2020). Sob tais condições, ao comparar a concentração de  $MP_{2,5}$  durante os eventos chuvosos com aquela anterior ao evento [método adaptado de Luan *et al.* (2019) e Tian *et al.* (2021) usando cada período total de amostragem como o intervalo de

tempo ao invés de valores horários], a remoção de material particulado por deposição úmida (FIGURA 9a) foi geralmente maior próximo ao Bom Retiro (mediana de 28%) do que ao Boa Vista (mediana de 19%).

Uma análise detalhada da atuação da dinâmica dos ventos complementa nossa compreensão das diferentes capacidades assimilativas dentro da bacia aérea urbana durante este período de amostragem específico. Para classificar os regimes de vento horizontal influenciando o histórico de transporte  $MP_{2,5}$  nos dois locais de amostragem, dados (2018-2020) das estações #1 e #3 foram usados para representar a dinâmica atmosférica no Boa Vista e no Bom Retiro, respectivamente.

A velocidade média dos ventos foi aproximadamente 40% maior próxima ao Boa Vista do que no Bom Retiro em todas as estações, com maior ocorrência de valores acima de  $2 \text{ m s}^{-1}$ . Os ventos de leste prevaleceram em ambos os locais, enquanto os ventos de nordeste também foram frequentes no Bom Retiro. Os eventos de estagnação/recirculação prevaleceram próximo ao Bom Retiro (47% dos dias), enquanto estagnação e recirculação representaram 20% cada, e a ventilação representou apenas 4%. Diferentemente, recirculação e ventilação predominaram próximo à Boa Vista, com frequência de 32% cada, enquanto a estagnação foi a menos frequente (4%). Isso não é surpreendente, pois a velocidade média do vento no Boa Vista foi ~40% maior do que no Bom Retiro em todas as estações, com maior ocorrência de valores acima de  $2 \text{ m.s}^{-1}$  e, portanto, a ventilação será favorecida em relação à estagnação. Assim, durante o período de amostragem, as condições de fluxo predominantes seguiram os dois padrões distintos identificados na bacia para o período histórico. Conseqüentemente, o regime de vento próximo ao Bom Retiro indica que a região é mais propensa à recirculação local do que à recirculação regional quando em condições de estagnação/recirculação.

Menores concentrações de  $MP_{2,5}$  foram observadas durante eventos de ventilação em ambos os locais ( $5,1 \mu\text{g m}^{-3}$  no Boa Vista e  $4,7 \mu\text{g m}^{-3}$  em Bom Retiro), como esperado, uma vez que boas condições de ventilação significam substituição (ou seja, advecção horizontal) ou diluição (via mistura turbulenta e gradiente de velocidade) de ar poluído por ar fresco (ALLWINE; WHITEMAN, 1994; RUSSO *et al.*, 2016; 2018; ZHOU *et al.*, 2019). Valores mais elevados foram observados durante eventos de estagnação/recirculação ( $8,0 \mu\text{g m}^{-3}$  no Boa Vista e  $5,6 \mu\text{g m}^{-3}$  no Bom Retiro), como resultado da combinação de baixas velocidades de vento com alto retorno de ar poluído, anteriormente carregado, permitindo que os poluentes se acumulem localmente (ALLWINE; WHITEMAN, 1994; CRAWFORD *et al.*, 2017, 2019). A concentração de  $MP_{2,5}$  em condições de ventilação no Boa Vista foi significativamente

diferente de todas as outras classificações de vento (teste de Wilcox,  $p < 0,05$ ), enquanto o mesmo foi observado para eventos de recirculação no Bom Retiro.

Esta análise, portanto, indica que uma “menor” concentração de  $MP_{2,5}$  observada em Joinville pode ser resultado da dinâmica atmosférica local dominada por diferentes regimes horizontal de ventos e pelo gradiente de precipitação dentro da RCQA de Joinville, cuja dinâmica na bacia aérea promove uma redução do  $MP_{2,5}$  conforme a velocidade dos ventos aumenta (levando a condições de ventilação ou recirculação) em um ambiente de elevada umidade combinada com frequente ocorrência de chuvas intensas favorecendo tanto a dispersão de poluentes quando a deposição úmida. Sendo que, enquanto a deposição úmida foi favorecida no Bom Retiro, ventilação parece ser o fator determinante no Boa Vista.

Isso também pode explicar as altas concentrações de  $MP_{2,5}$  (média de 9,9 e 8,7  $\mu\text{g m}^{-3}$  no Boa Vista e Bom Retiro, respectivamente) foram observadas durante os meses de inverno, o equivalente ao dobro da concentração média da primavera no Boa Vista e da média do verão no Bom Retiro. Além disso, o inverno foi caracterizado por menor velocidade do vento (1,8  $\text{m s}^{-1}$  no Boa Vista e 1,0  $\text{m s}^{-1}$  no Bom Retiro, ~30% inferior ao verão) e maior ocorrência de dias secos (74% no Boa Vista e 54% no Bom Retiro, mais que o dobro do verão), sendo julho e agosto caracterizados por baixa precipitação (critério  $< 50$  mm para esta região chuvosa) e assim definidos como meses secos, ao contrário dos demais meses (doravante denominados meses chuvosos). O teste de Wilcox confirmou que o  $MP_{2,5}$  e algumas condições meteorológicas (precipitação, temperatura e velocidade do vento) nos meses secos foram significativamente diferentes dos meses chuvosos ( $p < 0,01$ ). Durante o inverno, concentrações de  $MP_{2,5}$  acima da diretriz da OMS de 15  $\mu\text{g m}^{-3}$  (média de 24 horas) foram mais frequentes (15% das amostras), com valores médios em torno de 20  $\mu\text{g m}^{-3}$  em ambos os locais. Em contraste, os menores valores de  $MP_{2,5}$  observados no Boa Vista ocorreram durante melhores condições de ventilação e no Bom Retiro, quando eventos de precipitação úmida dominaram.

A menor concentração mássica de  $MP_{2,5}$  no Bom Retiro, embora apenas 7 km a NW do Boa Vista, pode ser principalmente associada a tais condicionantes ambientais. Até mesmo a concentração média sazonal de  $MP_{2,5}$  variou de maneira distinta: inverno  $>$  outono  $>$  verão  $>$  primavera no Boa Vista, e inverno  $>$  outono  $>$  primavera  $>$  verão no Bom Retiro. As concentrações médias de  $MP_{2,5}$  levemente superiores no Boa Vista coincidem com maior frequência de condições de estagnação (9%, enquanto era 1,3% durante a primavera) e maior ocorrência de dias secos (FIGURA 9 e FIGURA B – Apêndice 3). Ambas as condições tornam mais complicados os processos de dispersão e deposição úmida ou seca dos poluentes, o que conduz a esses valores mais elevados de  $MP_{2,5}$  durante o inverno. Em Manaus, Barbosa (2014)

observou que a concentração de  $MP_{2,5}$  foi de  $11,6 \pm 7,8 \mu\text{g m}^{-3}$  durante a estação seca, valor superior ao obtido durante a estação chuvosa ( $8,8 \pm 7,5 \mu\text{g m}^{-3}$ ). No Mato Grosso do Sul, a concentração de  $MP_{2,5}$  variou entre 4 e  $20 \mu\text{g m}^{-3}$  na estação seca, o dobro do observado na estação chuvosa, de 2 e  $10 \mu\text{g m}^{-3}$  (SANTANNA *et al.*, 2016). Esse fenômeno de influência dos níveis de precipitação também foi observado durante o inverno de 2013 na Região Metropolitana de Vitória, em que condições atípicas de precipitação acumulada e velocidade do vento elevados resultaram em uma redução na concentração de  $MP_{2,5}$  (NASCIMENTO, 2015; ANDREÃO *et al.*, 2019).

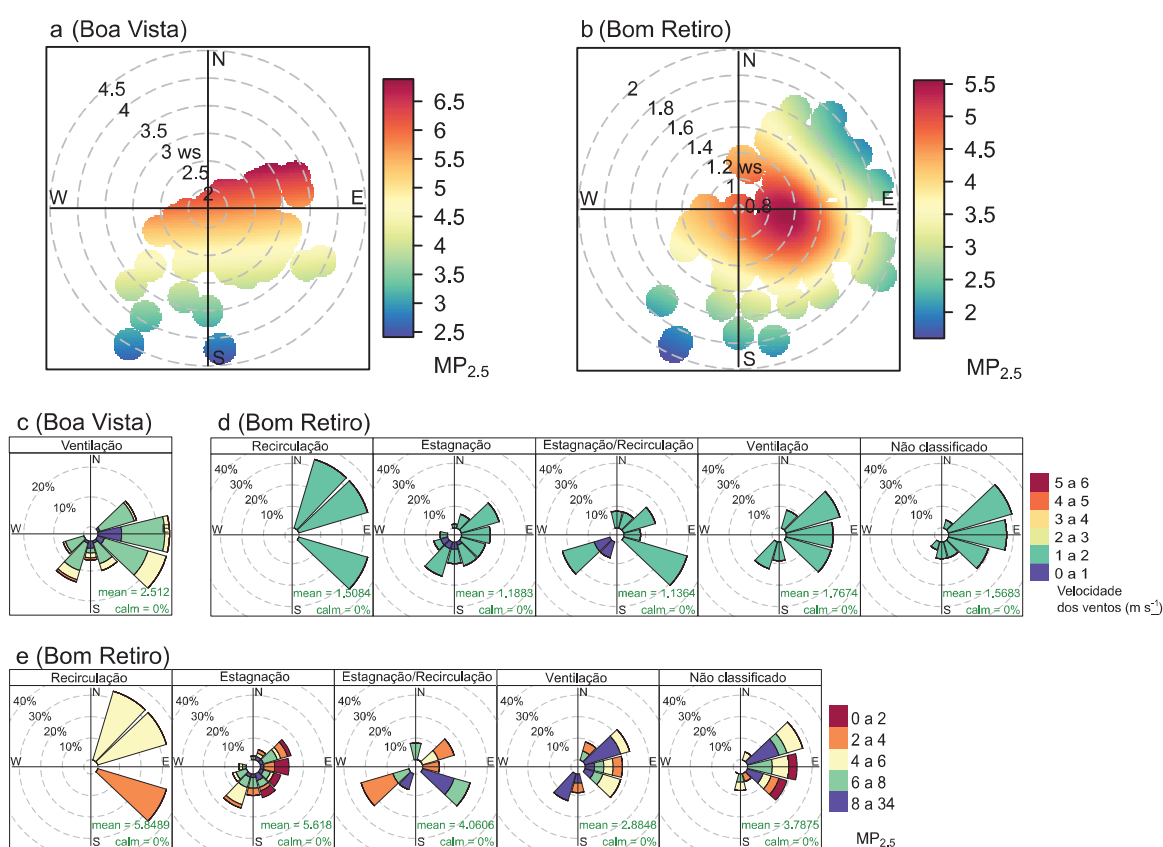
Esses resultados, portanto, destacam a importância de avaliar a dinâmica ambiental local dentro do plano de desenvolvimento da cidade, ainda mais diante dos desafios das mudanças climáticas. Castelhana *et al.* (2022) constataram que, entre 2003 e 2018, uma diminuição na velocidade do vento, bem como um aumento de fortes pancadas de chuva seguidas de aumento de períodos de seca afetaram significativamente a dispersão e deposição de poluentes atmosférica, levando ao aumento da concentração mássica de  $MP_{2,5}$  na atmosfera da Região Sul do país.

#### 4.4 TRANSPORTE LOCAL DO $MP_{2,5}$

Ao rastrear poluentes atmosféricos, entender o transporte local é tão importante quanto o transporte de poluentes a longa distância. Conforme observado, a circulação local do vento desempenha um papel essencial na melhoria ou deterioração da qualidade do ar localmente, o que implica que os perfis de poluição do ar em diferentes locais podem influenciar uns aos outros. A principal característica do regime de ventos no Boa Vista é a ventilação. Considerando que os pontos de amostragem estavam separados por apenas 7 km e que a direção predominante do vento no Boa Vista é em direção ao Bom Retiro, pode-se supor que a qualidade do ar no Bom Retiro seria afetada pela poluição do ar no Boa Vista durante as condições de dispersão/ventilação. Isso pode decorrer do fato que quando o ponto do Boa Vista estava sob regime de ventilação (melhores condições de dispersão), os eventos de estagnação prevaleceram no Bom Retiro (48%). Para tanto, os dados meteorológicos e de  $MP_{2,5}$  correspondentes apenas ao período sob condições de ventilação no Boa Vista foram selecionados. A dinâmica do vento, bem como a variação da concentração de  $MP_{2,5}$  pela velocidade e direção do vento em cada local, são indicadas na FIGURA 10. Enquanto as concentrações mais altas de  $MP_{2,5}$  estão associadas a ventos locais e de leste no Boa Vista (FIGURA 10a), a baixa velocidade do vento está associada a altas concentrações de  $MP_{2,5}$  que

chegam com ventos de sudeste (posição relativa do Boa Vista em direção ao Bom Retiro) no Bom Retiro (FIGURA 10b). Portanto, os poluentes atmosféricos podem estar sendo realocados para o Bom Retiro.

FIGURA 10 – PARA O PERÍODO DE AMOSTRAGEM EM QUE OS EVENTOS DE VENTILAÇÃO PREVALECERAM NO BOA VISTA: PLOTAGENS POLARES BIVARIADAS DAS CONCENTRAÇÕES DE  $MP_{2,5}$  ( $\mu g m^{-3}$ ) OBTIDAS NO (a) BOA VISTA E (b) BOM RETIRO, COM 'ws' INDICANDO A VELOCIDADE DO VENTO; E ROSAS DOS VENTOS ILUSTRATIVAS DA DINÂMICA DOS VENTOS NO (c) BOA VISTA E SOB OS DIFERENTES REGIMES DE VENTO NO (d) BOM RETIRO SÃO APRESENTADAS. AS ROSAS DA POLUIÇÃO ILUSTRAM QUAIS DIREÇÕES DO VENTO MAIS CONTRIBUEM PARA AS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE  $MP_{2,5}$  NO (e) BOM RETIRO DURANTE O MESMO PERÍODO



FONTE: A autora (2022).

Na FIGURA 10c, a rosa dos ventos descreve o perfil do vento (velocidade, direção) sob condições de ventilação próximas ao Boa Vista. As seguintes rosas dos ventos (FIGURA 10d) mostram a distribuição dos ventos durante os diferentes regimes de vento perto do Bom Retiro. O  $MP_{2,5}$  associado às diferentes direções do vento no Bom Retiro quando o Boa Vista está sob condições de ventilação é mostrado na FIGURA 10e. Comparando esses valores, a associação entre maiores concentrações de  $MP_{2,5}$  vindo do Boa Vista enquanto a direção dos ventos no Bom Retiro é predominantemente de nordeste indica uma exportação significativa de poluentes do Boa Vista para o Bom Retiro. No entanto, como as brisas continentais (do oeste) e do mar

(do leste) geralmente se alternam ao longo do dia nesta região localizada entre a borda da Serra do Mar e o Oceano Atlântico, os ventos do norte são frequentes perto do Bom Retiro, bem como ventos do sudoeste perto de Boa Vista (FIGURAS 4 e 10), a recirculação horizontal entre esses locais também pode estar acontecendo.

#### 4.5 SÍNTESE E POTENCIAIS IMPLICAÇÕES DO ESTUDO

É de conhecimento geral que emissões locais de poluentes atmosféricos são determinantes na qualidade do ar, e, portanto, reduzir os níveis de emissão é essencial para melhorá-la. Dessa forma, para fins regulatórios, os planos de controle da poluição do ar foram reduzidos a regiões de controle, que geralmente coincidem com a divisão territorial político-administrativa dos municípios, e à inventários de potenciais fontes de emissão com monitoramento pontual à jusante da direção predominante dos ventos e apenas de poluentes regulados por padrões ultrapassados de qualidade para identificação da população significativamente afetada.

Contudo, limitações ambientais à circulação atmosférica resultantes do condicionamento orográfico associado a padrões climáticos sazonais e meteorológicos locais são determinantes na regulação do potencial do ambiente atmosférico como sumidouro de poluentes, de mecanismos de feedback, e da capacidade assimilativa, de autolimpeza e de recuperação da qualidade do ar ambiente (à qual receptores estão expostos) ao nível de bacia aérea, i.e., são mecanismos naturais que podem estar mitigando ou exacerbando a exposição da população a poluentes atmosféricos. Apesar disso, são características que acompanham o tema da qualidade do ar no país e são, assim, negligenciadas no planejamento e gestão da qualidade do ar nas cidades (FELIN; DE SIMONI, 2021).

No caso de Joinville, por exemplo, apesar de historicamente o município de Joinville caracterizar-se por predominância de condições de estagnação/recirculação (i.e., recirculação local), a orografia local também promoveu diferentes condições meteorológicas entre os locais de amostragem. De tal forma que estes, mesmo distanciados por apenas 7 km – refletindo os regimes horizontais de vento observados no interior da bacia aérea: no Boa Vista, próximo à costa, recirculação e ventilação prevalecem; e no Bom Retiro, próximo à Serra do Mar, dominado por recirculação local – apresentaram diferentes padrões de dispersão e deposição, e por consequência, concentração do MP<sub>2,5</sub> suspenso na atmosfera de Joinville. As concentrações de MP<sub>2,5</sub> observadas retrataram um perfil de condicionantes ambientais atuando sob o controle do material particulado fino suspenso tendo como fatores determinantes a deposição úmida no

Bom Retiro e a ventilação no Boa Vista. Portanto, a análise dos resultados aqui obtidos indica que, embora seja uma área de estudo pequena, os padrões horizontais de circulação dos ventos variam desigualmente dentro da bacia e, conseqüentemente, também as características de dispersão da poluição do ar. Este estudo confirma, assim, a importância das condicionantes ambientais – i.e., das limitações topográficas, da dinâmica dos ventos e gradiente pluviométrico – na regulação da capacidade assimilativa da atmosfera, conseqüentemente, e da qualidade do ar local.

No **Capítulo 5**, a seguir, a origem e dinâmica da geoquímica do  $MP_{2,5}$  suspenso na atmosfera de Joinville será analisada visto que embora tal poluente seja regulamentado como se todas as partículas fossem homogêneas em composição, a realidade é que eles podem conter diversos tipos de compostos químicos, com diferentes toxicidades, em função de sua origem.

Embora diversas pesquisas tenham sido conduzidas acerca da composição do  $MP_{2,5}$ , é limitado o número de estudos que incluem uma investigação de como condicionantes ambientais locais possam estar regulando a concentração e composição elementar do  $MP_{2,5}$ , e subsequentemente modulando os efeitos adversos de partículas sobre o meio ambiente e a saúde humana. Sendo assim, a fim de explorar tal tópico, empregamos uma nova abordagem de investigação dos potenciais riscos ecológicos e à saúde associados a diferentes regimes horizontais de vento atuando sobre a dispersão de poluentes na atmosfera de Joinville e ao perfil de fontes de emissão deste município, e os resultados são apresentados no **Capítulo 6**.

## CAPÍTULO 5

### 5 GEOQUÍMICA DA ATMOSFERA E QUALIDADE DO AR

Cidades industrializadas podem indiretamente afetar a saúde pública devido aos inúmeros impactos da poluição do ar associada a este tipo de atividade. Neste contexto, a aglomeração urbano-industrial de Joinville pode representar uma séria ameaça ao meio ambiente e à saúde tanto da população residente e trabalhadores locais, quanto daqueles que residem em sua vizinhança. Segundo dados da Prefeitura Municipal de Joinville (SEPUD, 2020), aproximadamente 35% dos joinvilenses são trabalhadores da indústria. E, portanto, provavelmente, não só convivem com a poluição do ar ambiente, mas também trabalham em ambientes onde os processos podem favorecer a presença e concentração desses poluentes. Em um estudo conduzido na Espanha, por exemplo, Fernández-Navarro *et al.* (2017) observaram que as taxas de mortalidade por câncer foram aproximadamente 17% maiores em áreas industriais do que naquelas urbanas. Sendo assim, independentemente de serem residentes ou trabalhadores de indústrias, a exposição aos poluentes emitidos pelas atividades urbano-industriais é inevitável na atmosfera de Joinville.

No município, a vasta gama de indústrias inclui empresas do segmento metalúrgico, têxtil, produtos químicos e fabricação de plásticos. E, apesar de existirem inúmeros estudos (PASCAL *et al.*, 2013; MANNUCCI; FRANCHINI, 2017; SHEN; WANG; SHEN, 2021; WEISENBERG; ZAHO; HEINRICH, 2020; FANAEI *et al.*, 2021; GODOY; DA SILVA, 2022) envolvendo a qualidade do ar em áreas urbano-industriais e o impacto sobre a saúde humana, este estudo investigou os riscos à saúde associados ao perfil químico das fontes de emissão do MP<sub>2,5</sub> no ambiente. Com esse objetivo, primeiramente, são discriminadas as principais fontes de emissão contribuindo para a formação do MP<sub>2,5</sub> quimicamente analisado neste estudo, aplicando-se o modelo receptor *Positive Matrix Factorization* (neste Capítulo); para então serem quantificados os impactos da contribuição das fontes de emissão do MP<sub>2,5</sub> identificadas no número de internações hospitalares por doenças do sistema circulatório e respiratório da população residente em Joinville (**Capítulo 6**). Essa estratégia de investigação permite identificar fontes e elementos que representam maiores riscos à saúde da população, fornecendo informações que orientem prioridades na gestão e controle da poluição do ar em cidades.

## 5.1 PANORAMA GERAL DA QUALIDADE DO AR EM JOINVILLE

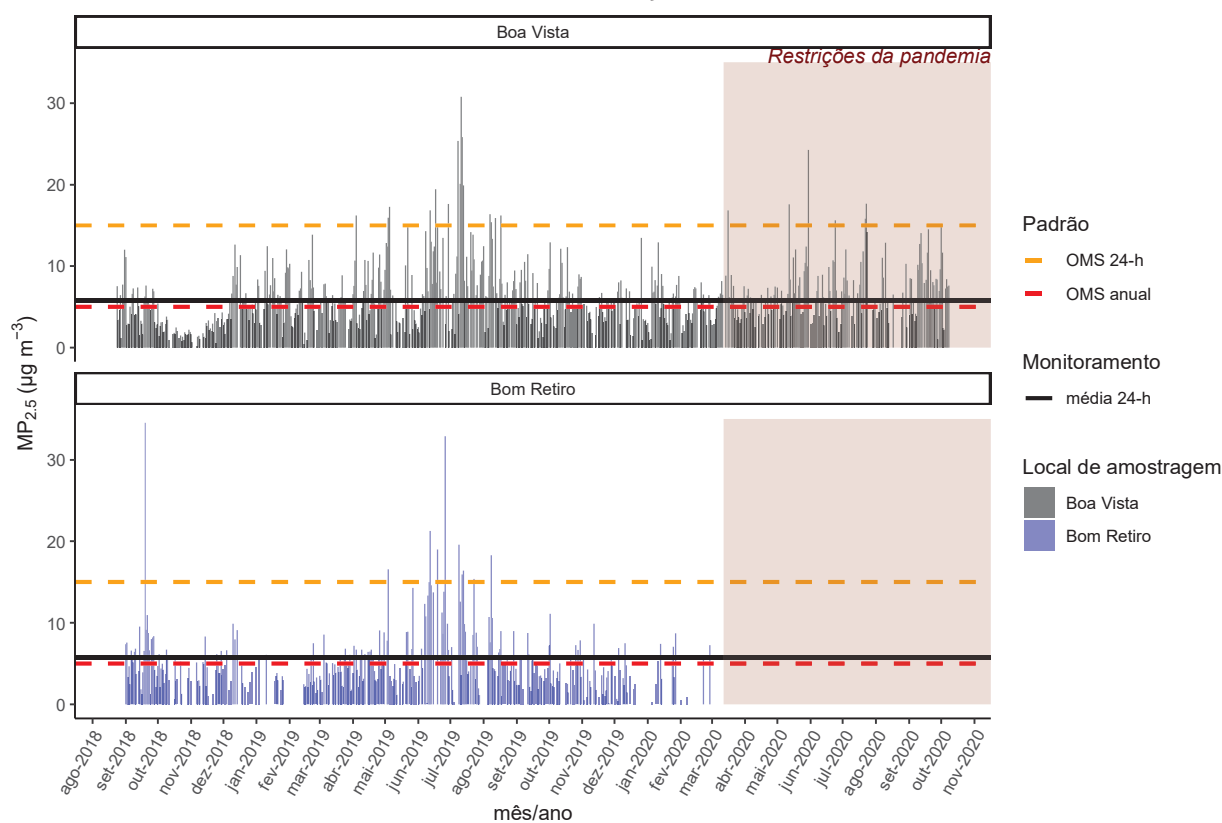
No Apêndice 3, é apresentada a análise estatística descritiva das concentrações de  $MP_{2,5}$ , BC e de elementos traço obtidas nas análises do material coletado nos pontos de amostragem durante o período de estudo apresentado na FIGURA 11. De maneira geral, as concentrações mássicas de  $MP_{2,5}$  variaram entre 0,10 e  $35 \mu\text{g m}^{-3}$  em ambos os locais de estudo. As concentrações médias para os pontos de monitoramento foram de  $6,1 \mu\text{g m}^{-3}$  no Boa Vista e  $5,2 \mu\text{g m}^{-3}$  no Bom Retiro. Esses valores não ultrapassaram o limite de concentração média anual (exposição crônica) de  $MP_{2,5}$  de  $10 \mu\text{g m}^{-3}$  então estabelecido pelas diretrizes de qualidade do ar da Organização Mundial da Saúde (OMS) e estabelecido como meta nacional na Resolução CONAMA 491/2018.

Contudo, após uma revisão sistemática das evidências sobre os efeitos da poluição do ar sobre a saúde humana resultantes da atual cobertura espaço-temporal do monitoramento global da qualidade do ar e dos mais recentes estudos epidemiológicos acerca dos riscos à saúde pública, a OMS determinou padrões de qualidade do ar restritos em 2021. Sob essas novas diretrizes, todos os valores observados ultrapassam os limites recomendados: tanto a média diária anual de  $5 \mu\text{g m}^{-3}$  (risco de exposição crônica) quanto o limite de  $15 \mu\text{g m}^{-3}$  para amostragens de 24-h de  $MP_{2,5}$  (risco de exposição aguda) (OMS, 2021).

As médias anuais (e número de amostras) foram 3,9 (117), 6,6 (329), 6,5 (232)  $\mu\text{g m}^{-3}$  no Boa Vista e 5,0 (82), 5,1 (253), 3,8 (15)  $\mu\text{g m}^{-3}$  no Bom Retiro, para os anos de 2018, 2019 e 2020, respectivamente. 2019 foi o ano durante o qual um maior número de eventos (16 em 2019 no Boa Vista e 10 no Bom Retiro) ultrapassou os limites de exposição aguda (i.e., limite que não deve ser excedido mais de uma vez ao ano). Essas médias e a ocorrência de eventos que ultrapassam os padrões de qualidade do ar para  $MP_{2,5}$  representam um risco de exposição tanto crônica quanto aguda à população do município e, portanto, medidas de controle e gestão da qualidade do ar em Joinville merecem atenção das autoridades públicas. Ressalta-se que o atípico comportamento das atividades econômicas provocado pelas restrições durante o período de pandemia do COVID-19 não afetou intensamente a concentração de  $MP_{2,5}$  em 2020, como pode ser observado na FIGURA 11. Neste ano, 8 eventos ultrapassaram o limite de 24-h estabelecido pela OMS no Boa Vista. Nesse período, atividades de deslocamento associadas às fontes móveis de emissão de  $MP_{2,5}$  parecem ter sido as mais impactadas devido à preferência por trabalho remoto. Dessa forma, as concentrações de  $MP_{2,5}$  ainda elevadas desse período podem ser resposta da indústria metalomecânica que predominam na cidade, e cujas atividades

sofreram redução durante um período muito curto (10 dias, 19/03/2020 – 28/03/2020) visto que esse tipo de indústria de transformação requer manutenção e operação ininterrupta.

FIGURA 11 – SÉRIE TEMPORAL DAS CONCENTRAÇÕES DE  $MP_{2,5}$  OBTIDAS PARA O PERÍODO AVALIADO NOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM. SOMBREADO EM VERMELHO DESTACA AS AMOSTRAGENS CONDUZIDAS (APENAS NO BOA VISTA) DURANTE O PERÍODO EM QUE OCORRERAM RESTRIÇÕES DAS ATIVIDADES ECONÔMICAS DURANTE A PANDEMIA DO COVID-19



FONTE: A autora (2022).

As médias das concentrações de  $MP_{2,5}$  são menores do que aquelas observadas em cidades brasileiras mais urbanizadas. Em Curitiba, Polezer (2015) encontrou a média de  $9,7 \mu\text{g m}^{-3}$ . Em Manaus, Barbosa (2014) obteve concentração média de  $10,4 \mu\text{g m}^{-3}$ . Nas Regiões Metropolitanas do Rio de Janeiro e São Paulo, Guerra e Miranda (2011) encontraram concentrações médias de  $MP_{2,5}$  que variaram entre  $17$  e  $28 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente. Brum (2010) obteve a concentração média de  $MP_{2,5}$  em Belo Horizonte de  $14,9 \pm 7,74 \mu\text{g m}^{-3}$  e em Porto Alegre de  $14,6 \pm 13,2 \mu\text{g m}^{-3}$ .

## 5.2 MAPEAMENTO DAS POTENCIAIS FONTES DE EMISSÃO

A determinação das fontes a partir dos resultados obtidos da aplicação de modelos de receptor sobre os dados de composição do material particulado é direcionada pelo conhecimento *a priori* que o usuário do software tem do perfil de potenciais fontes de emissão que possam estar influenciando esses valores. Então, identificar previamente essas fontes a fim de delinear uma matriz de informações que auxilie na determinação e análise das contribuições dadas pelo modelo de receptor aplicado é determinante na obtenção de resultados adequados. Neste sentido, um mapeamento das potenciais fontes de emissão de material particulado fino no município de Joinville é apresentado.

Como pode ser observado na FIGURA 4, Joinville encontra-se em uma posição geográfica que favorece o aporte de aerossóis de origem marinha, pois ao fundo da Baía da Babitonga, está também próxima ao Oceano Atlântico (Leste). Além dessa fonte natural, o município conta com uma ampla cobertura de Floresta Atlântica, que cobre grande parte da Serra do Mar (Oeste) e ainda ilhas de vegetação no centro da área urbana, e com áreas de manguezal (Leste), o que garante a presença de aerossóis compostos por material de origem biogênica.

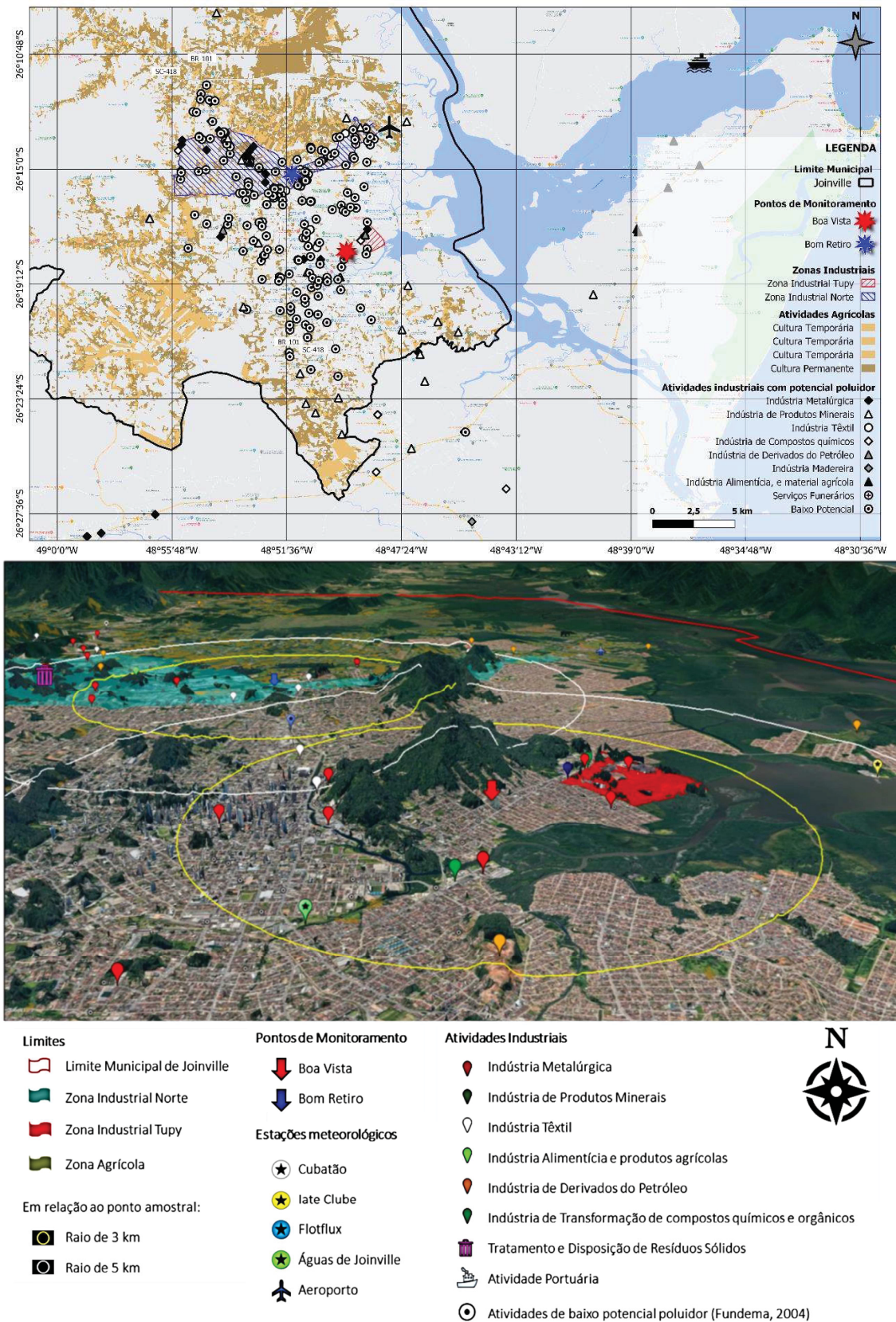
O domínio rochoso constitui a unidade geotectônica Microplaca Luís Alves, terrenos dominados por rochas silicatadas que variam em composição mineral do quartzo-feldspato até os anfibólios e piroxênios, cuja mineralogia, em geoquímica, é marcada pela predominância de óxidos de silício com concentrações variáveis dos elementos Na, K, Ca, Al, Fe, Mg. Em zonas de falhamentos geológicos, podem ser encontradas concentrações importantes de Mn e Fe, e esporadicamente, minerais acessórios podem acompanhar os principais e conterem Zr, Ti e Cr (POSSAMAI, 2014). A existência de solos com textura argilosa é predominante no município (quase 90%), ocupando 67,7% da área urbana (SANTOS-SILVA, 2014). Caracterizado por partículas finas (< 0,002 mm de diâmetro - Escala de Atterberg), o solo argiloso é mais suscetível ao transporte eólico quando exposto. Na zona urbana, esse tipo de solo cobre aproximadamente 44 km<sup>2</sup> e sua suscetibilidade à ação erosiva dos ventos se dá principalmente devido à existência de áreas com solo exposto e de vias sem pavimentação (37%, segundo dados SEPUD, 2020), e durante os períodos de dias quentes e sem precipitação úmida, em que o solo está mais propício à desagregação das suas partículas. Sendo assim, poeira associada à erosão eólica do solo, assim como a ressuspensão do solo, favorecem a presença de material com estes compostos minerais.

O material particulado antropogênico, por sua vez, é resultado dos tipos de atividade de uso e ocupação do solo existentes no município. Esse mapeamento foi resultado de uma revisão dos levantamentos conduzidos pela então Fundação do Meio Ambiente do Município (Fundema) em 2011 e por Duenhas (2020), somados a informações do Sistema de Informações Municipais Georreferenciadas (SIMGeo) da Prefeitura Municipal de Joinville e a dados atualizados da Agência Nacional de Mineração (ANM, 2022). Nas FIGURAS 4 e 12, são indicadas, as Zonas Industriais e Áreas Rurais presentes no município, assim como as principais vias de tráfego, com destaque para a BR-101 e SC-418 que cortam o município (na FIGURA 13). Na área urbana, atividades residenciais e na forma de tráfego constituem fontes de emissão. Sendo uma cidade industrial, emissões industriais se destacam. De acordo com o IBGE, a população triplicou nos últimos 40 anos e encontra-se predominantemente concentrada em uma porção urbana correspondente a 18,7% da área total do município (SEPUD, 2020). A cidade concentra grande parte da atividade econômica na indústria, contando com 1081 indústrias instaladas, entre as quais se destacam as dos setores metalmeccânico, têxtil, plástico, metalúrgico, químico e farmacêutico (SEPUD, 2020).

Segundo dados disponibilizados online pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (ANM, 2022), existem 311 processos minerários ativos no município registrados desde 1980, em diferentes fases de requerimento, concessão, licenciamento ou autorização (seja de lavra, licenciamento ou pesquisa), que cobrem um total de quase 76 mil hectares distribuídos sobre o território municipal.

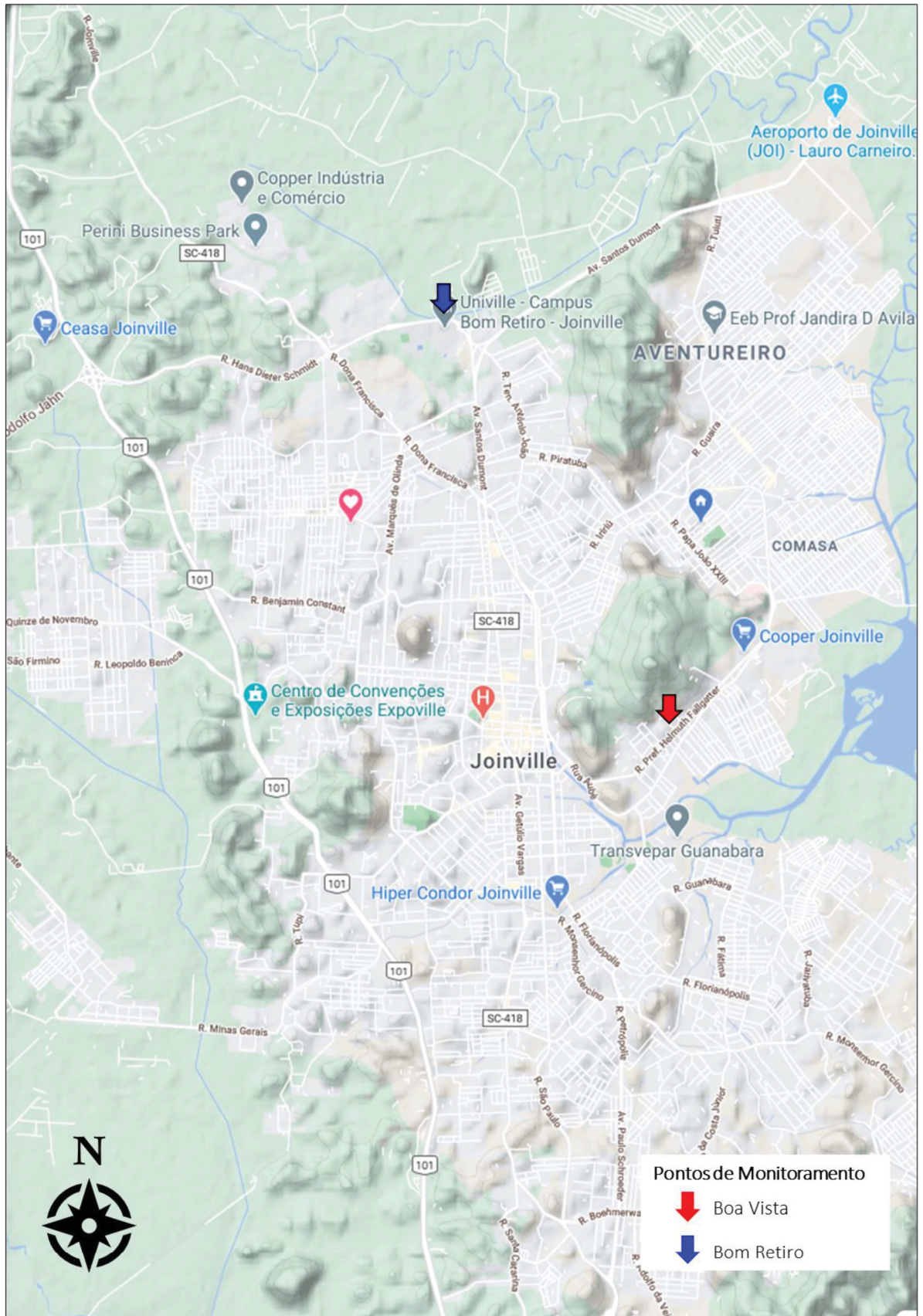
Na região do entorno, em São Francisco do Sul (à Leste), mineração, indústrias de alimentos e depósitos de fertilizante predominam. Vale ressaltar que a maioria desses locais de mineração são intermitentes e apresentam-se mais como áreas de depósito do que de exploração mineral, exceção se dá aqueles pontos na porção oeste e extremo sul, que se encontram ativos e são responsáveis pelo fornecimento de parte da matéria-prima usada nas indústrias de fundição do município. Além disso, Joinville apresenta duas áreas rurais: na porção N/NE, a região de Pirabeiraba, e na porção SO, região do Vila Nova.

FIGURA 12 – MAPA DAS PRINCIPAIS ATIVIDADES INDUSTRIAIS POTENCIALMENTE POLUIDORAS DO AR NO MUNICÍPIO DE JOINVILLE E REGIÃO, CLASSIFICADAS POR SETOR DE ATIVIDADE. SÃO INDICADOS OS LOCAIS DE MONITORAMENTO, A LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES METEOROLÓGICAS, AS ZONAS DE USO INDUSTRIAL E AGRÍCOLA, ASSIM COMO RAIOS DE INFLUÊNCIA DIRETA



FONTE: A autora (2022).

FIGURA 13 – MAPA DAS PRINCIPAIS VIAS DE TRÁFEGO VEICULAR (EM BRANCO) NO MUNICÍPIO DE JOINVILLE E REGIÃO. SÃO INDICADOS OS LOCAIS DE MONITORAMENTO



FONTE: A autora (2022).

Essas características de potenciais fontes de emissão se retratam no perfil geoquímico do MP<sub>2,5</sub> presente na atmosfera de outras cidades urbano-industriais. No Brasil, maiores concentrações de fuligem (BC), substância típica de queima incompleta de combustíveis fósseis e de biomassa, contidos em MP<sub>2,5</sub> foram observadas em São Paulo (28  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) em estudo conduzido por Andrade *et al.* (2012). Valores intermediários de 5 e 4  $\mu\text{g m}^{-3}$  foram observados, respectivamente, em Belo Horizonte e Porto Alegre (BRUM, 2000) e no Rio de Janeiro [13  $\mu\text{g m}^{-3}$ , por Andrade *et al.* (2012)]. E as menores concentrações médias de BC foram obtidos em Curitiba (POLEZER, 2015) e Recife (ANDRADE *et al.*, 2012), de 2,3 e 2  $\mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente. Dessa forma, as médias das concentrações de BC observadas ( $\leq 1 \mu\text{g m}^{-3}$ ) em Joinville, assim como de MP<sub>2,5</sub>, estão abaixo daquelas observadas em cidades metropolitanas brasileiras.

As frações de BC encontradas nos pontos amostrais em Joinville representam em média 18% da massa de MP<sub>2,5</sub> observada, valor próximo ao obtido em Recife, onde BC representava 17% (ANDRADE *et al.*, 2012). Em Manaus, o MP<sub>2,5</sub> continha aproximadamente 21%, segundo Barbosa (2014). Guerra e Miranda (2011), por sua vez, encontraram concentrações médias de BC correspondendo a 20 e 37%, do MP<sub>2,5</sub> monitorado nas Regiões Metropolitanas do Rio de Janeiro e São Paulo, respectivamente. Enquanto a fração de BC foi de 26 e 31%, respectivamente, em Porto Alegre e Belo Horizonte (BRUM, 2000). Portanto, similar a essas observações, a contribuição de BC corresponde, aproximadamente a um quinto da concentração de MP<sub>2,5</sub> observada apesar da concentração mássica ser inferior àquelas observadas em outras cidades brasileira.

Na TABELA 1, estão apresentadas as concentrações médias dos elementos traço encontradas em Joinville e em capitais brasileiras, com diferentes perfis de pressão, uso e ocupação do solo. Dentre os elementos encontrados, Zn, Cu, Mg e Mn são compatíveis com a principal atividade industrial, setor metalúrgico, instalada na região de Joinville, e apresentaram concentrações elevadas quando comparados com outras cidades brasileiras.

Os maiores valores de Mn, Si e Ca obtidos em Belo Horizonte foram associados à intensa atividade de mineração nas proximidades desta capital (BRUM, 2000). Quando comparado com os dados encontrados em Curitiba por Polezer (2015), os valores das concentrações de Pb e S foram inferiores (TABELA 1), sendo que Al, Si, Fe, Ti, Cu, Mn, Mg, Zn, Ca, Br e Cl foram maiores em Joinville. A concentração média de cobre (Cu) foi similar àquelas encontradas em São Paulo e Rio Janeiro (ANDRADE *et al.*, 2012), elemento esse ligado às atividades industriais e queima de combustível fóssil (JACOBSON; JACOBSON, 2002; GRGIC, 2008).

TABELA 1 – DESCRIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE ELEMENTOS TRAÇO OBTIDAS NO MONITORAMENTO EM JOINVILLE E OUTRAS CIDADES BRASILEIRAS

Elemento químico (ng m <sup>-3</sup> )	Boa Vista Joinville	Bom Retiro Joinville	São Paulo	Rio de Janeiro	Recife	Belo Horizonte	Curitiba	Porto Alegre	Colunas de distribuição
Al	64	52	55	50	40	53	45	43	
Si	114	83	128	121	91	200	97	81	
Cr	0,62	0,61	2	2	0,5	0,7	2	1	
Cu	8	15	10	8	1	0,8	3,5	2	
Pb	5,4	5,8	16	12	4	5	19	7	
Fe	117	78	181	75	65	129	91	80	
Ti	5,7	4,9	9	6	3	5	4,7	4	
Mn	7,3	7,4	6	4	2	50	5,2	5	
S	382	396	937	658	191	367	495	354	
Br	81	76	4	6	3	2	4,8	3	
P	21	22	22	12	3	7	-	10	
Na	152	146	-	-	-	367	-	123	
Mg	51	48	-	-	-	22	0,74	11	
Cl	73	85	91	52	132	10	3,4	98	
K	110	109	239	178	142	193	175	272	
Ca	128	157	85	41	54	97	35	37	
Zn	114	150	75	25	19	15	11	17	
Referência	Este estudo	Este estudo	Andrade <i>et al.</i> (2012)	Andrade <i>et al.</i> (2012)	Andrade <i>et al.</i> (2012)	Brum (2000)	Polezer (2015)	Brum (2000)	*

FONTE: A autora (2022).

NOTA: \* As colunas elencam a distribuição das concentrações para cada cidade, na mesma sequência apresentada na respectiva Tabela, para fins de comparação visual.

Embora as concentrações médias de MP<sub>2,5</sub> obtidos em Joinville tenham sido inferiores àquelas encontradas em outras cidades urbano-industriais (FIGURA C, Apêndice 3), a existência de poluição do ar por metais traço presentes no MP<sub>2,5</sub> originados em atividades industriais de processamento tem sido evidenciada em diversas regiões do mundo. Como pode ser observado na FIGURA C, Apêndice 3, os valores médios de concentração de Zn obtidos em Joinville (de 114 ng m<sup>-3</sup> no Boa Vista e 151 ng m<sup>-3</sup> no Bom Retiro), por exemplo, foram inferiores àqueles obtidos na China por Zhou *et al.* (2014), de 440 ng m<sup>-3</sup>, mas superiores àqueles obtidos: em cinco cidades do Mediterrâneo Europeu [onde variou entre 19 e 77 ng m<sup>-3</sup>, segundo Salameh *et al.* (2015)]; na Turquia [88 ng m<sup>-3</sup>, obtido por Pekey *et al.* (2010)]; na Austrália [13,1 ng m<sup>-3</sup>, obtido por Mohiuddin *et al.* (2014)]; e na Arábia Saudita [40 ng m<sup>-3</sup>, obtido por Shaltout *et al.* (2013)], na França [50 ng m<sup>-3</sup>, neste caso em MP<sub>10</sub>, por Mbengue, Alleman e Flament (2014)].

Moffet *et al.* (2008) observaram que partículas (MP<sub>2,5</sub>) contendo Pb (150 ng m<sup>-3</sup>) e Zn (340 ng m<sup>-3</sup>) são comuns em toda a cidade do México, sendo que os episódios em que elas

foram observadas coincidiam com períodos em que as massas de ar originavam na região industrial com predominância metalúrgica (assim como observado nesse estudo) e presença de incineradores. Essas médias foram superiores àquelas encontradas nos pontos amostrados em Joinville. No entanto, os valores máximos de concentração de Zn encontrados neste estudo (867 ng m<sup>-3</sup> no Boa Vista e 693 ng m<sup>-3</sup> no Bom Retiro) foram superiores ao máximo encontrado no México, que foi de 490 ng m<sup>-3</sup>.

Considerando esses máximos acima do observado no México, uma cidade com forte poluição antropogênica, e as concentrações elevadas de Zn (considerado um traçador de fontes antropogênicas quando em concentrações elevadas) observadas no MP<sub>2,5</sub> em Joinville em relação a outras cidades do mundo, é provável que características ambientais locais possam estar eventualmente favorecendo o acúmulo de metais no material particulado do ambiente em decorrência de situações como: i) feedback de aerossol envelhecido com as brisas marinhas e continentais; ii) variação espaço-temporal do regime de ventos predominante atuando sobre os diferentes metais presentes nas emissões industriais, recirculando-os, dispersando-os ou estagnando-os, ou ainda, promovendo a ressuspensão de material depositado; e iii) posicionamento no gradiente pluviométrico, alterando localmente a frequência de dias secos ou mesmo a influência de mecanismos de deposição úmida.

Na China, em estudo conduzido por Zhou *et al.* (2014) em Ji'nan, uma cidade industrial (com atividades industriais relacionadas a fundição de ferro, produção de equipamentos veiculares e processamento de petróleo) de 8,5 milhões de habitantes, valores de MP<sub>2,5</sub> (130 µg m<sup>-3</sup>) e metais traço (4,03 µg m<sup>-3</sup>, i.e. Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba e Pb) obtidos foram mais elevados do que os observados em cidades brasileiras, com destaque para Fe e Mn. Segundo estes mesmos autores, os elementos Cu, Fe, Mn, Pb e Zn foram de origem veicular e industrial em ambas as áreas.

Em áreas urbano-industriais de Kocaeli, cidade costeira da Turquia, Pekey *et al.* (2010) registraram valores de MP<sub>2,5</sub> de 23,5 µg m<sup>-3</sup> durante o verão e 21,8 µg m<sup>-3</sup> durante o inverno. A cidade abriga mais de 1000 indústrias de diversos setores, incluindo uma refinaria que utiliza mais de 30% de todo combustível consumido no país, um complexo petroquímico, um incinerador de resíduos perigosos e diversas indústrias de processamento (têxtil, máquinas, mineração, metal, alimentos, automotiva, química, papel e outras). Elementos predominantes no material particulado desse estudo foram Ca, Si, S, Fe, Al e K, apresentando maiores concentrações no verão do que no inverno, devido aos níveis de precipitação deste período. Valores de As, Cr, Mn, Zn, Pb e Fe foram maiores quando ventos predominavam de áreas

industriais (pintura, ferro e aço, cimento), concentrações moderadas de Cu, S e Cr foram relacionadas ao tráfego.

Kundu e Stone (2014) compararam a composição do MP<sub>2,5</sub> em áreas urbano-industrial e rural de Iowa, nos Estados Unidos. Áreas rurais apresentaram maiores concentrações de materiais crustais (Si e Al) devido às atividades agrícolas e vias sem pavimentação, enquanto na área industrial de Davenport foram observados maiores níveis de MP<sub>2,5</sub> e metais traço (Fe, Pb e Zn). Concentrações de MP<sub>2,5</sub> variaram de 8,4 -10,4 µg m<sup>-3</sup> e 9,5-11,6 µg m<sup>-3</sup> em áreas rurais e urbanas, respectivamente.

Na Austrália, próximo a indústrias de produção de ferro e aço, Fe foi o metal dominante, correspondendo a até 12% das amostras de material particulado amostradas por Mohiuddin *et al.* (2014). As concentrações de MP<sub>2,5</sub> observadas variaram entre 4,8 ± 2,6 e 14,5 ± 6,3 µg m<sup>-3</sup>, com maiores valores sendo observados próximos à área industrial. Ainda avaliaram o material particulado em uma área urbana com baixa atividade industrial e uma área à jusante de três operações de processamento de ferro e aço. Quando comparados os pontos, metais traço Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn nas partículas foram de 3,4 – 14 vezes mais concentradas na área onde há operação de ferro e aço.

A concentração de MP<sub>2,5</sub> também foi analisada em cinco cidades do Mediterrâneo Europeu (Barcelona, Marseille, Genova, Veneza e Thessaloniki) por Salameh *et al.* (2015). Durante o período de estudo (2011-2012), MP<sub>2,5</sub> variou entre 14 – 37 µg m<sup>-3</sup>, com maiores concentrações em Veneza e Thessaloniki, onde o padrão da OMS foi excedido em 78% dos dias. Em áreas urbano-industriais costeiras no norte da França, próximas a um complexo industrial que engloba indústrias de ferro, cimento, petroquímica e atividades portuárias, Mbengue, Alleman e Flament (2014) identificaram o refinamento de metal e siderurgia entre as principais atividades industriais responsáveis pela emissão de partículas com metais traço (As, Cd, Fe, Mn, Mo, Pb, Rb e Zn), seguida pela queima de carvão (Cr e Co) e petroquímica (V, La, Ni), sendo que o setor de transporte parece ser responsável pela emissão de Cu e Sb.

Em áreas urbano-industriais de Taif, na Arábia Saudita, Shaltout *et al.* (2013) encontraram uma concentração média de 47 µg m<sup>-3</sup>, com altas concentrações de Si, S, K, Ca e Fe. Esses elementos podem ter origem em atividades humanas, como a queima de resíduos, mas também por poeira mineral, coerente com o fato de que a região é circundada pelo Mar Vermelho e Deserto do Saara e Árabe (SHALTOUT *et al.*, 2013). Por outro lado, esses mesmos autores observaram que enquanto concentrações de Ca e Fe não apresentaram diferenças entre áreas industriais e residenciais, Cu e Zn foram maiores na área industrial, composição associada às atividades metalúrgicas da região.

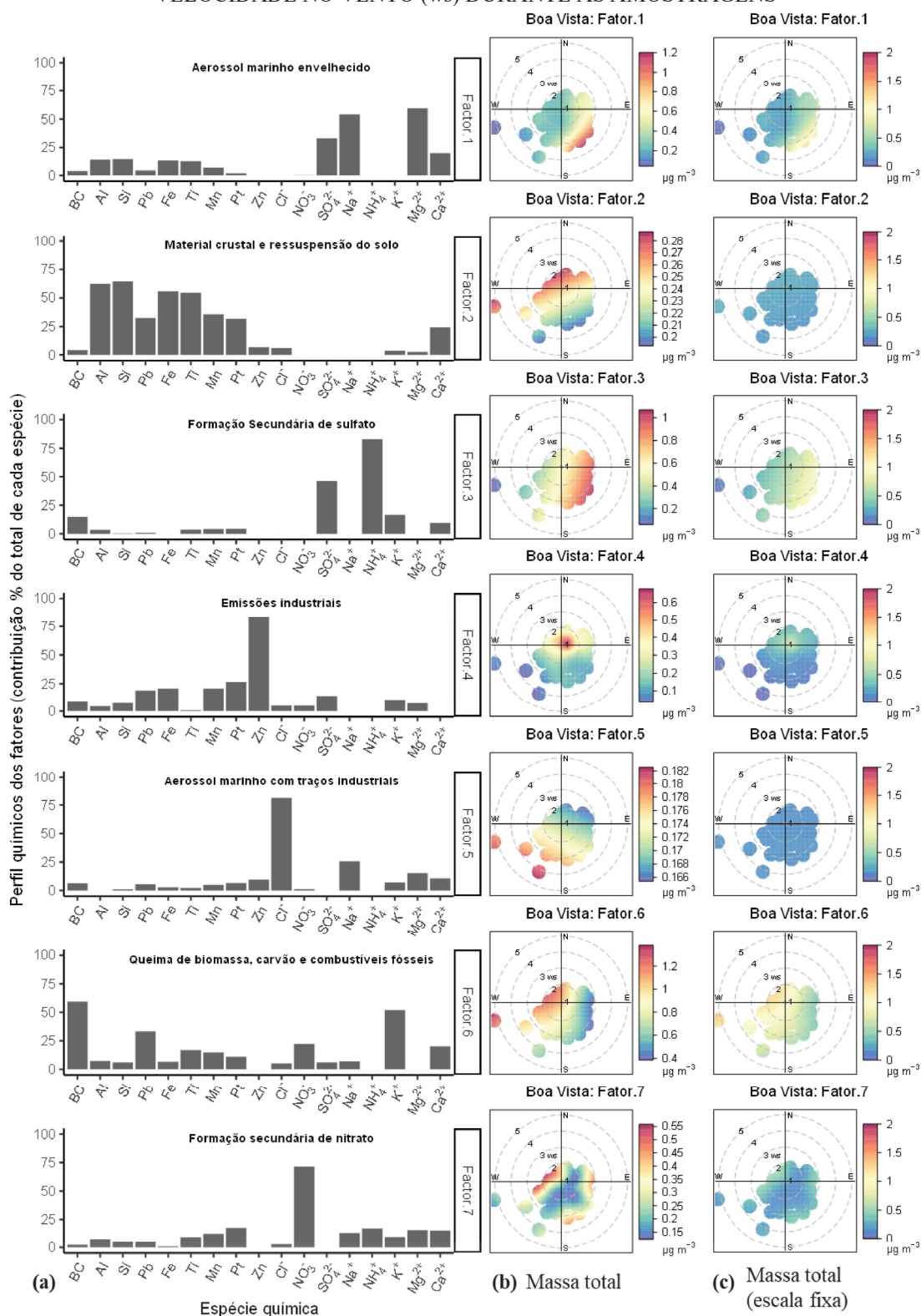
### 5.3 PERFIL GEOQUÍMICO DAS FONTES DE EMISSÃO DE MP<sub>2,5</sub>

O mapeamento conduzido fornece uma visão geral do posicionamento das principais fontes em relação aos pontos de monitoramento que auxiliam na discriminação das potenciais fontes de emissão a partir da combinação do perfil químico de contribuições ao MP<sub>2,5</sub>, aplicando-se o modelo de receptor *Positive matrix factorization* (PMF), às variáveis meteorológicas de direção e velocidade dos ventos por meio de análise gráfica polar bivariada usando modelos aditivos generalizados (GAM) existentes no pacote *openair* para o R (CARSLAW; ROPKINS, 2012). Esse tipo de análise gráfica fornece informações sobre o posicionamento relativo de potenciais fontes na composição do MP<sub>2,5</sub> em relação a cada ponto de amostragem, ao indicar a possível origem das maiores concentrações na escala direção-velocidade do vento.

Após testar os resultados de identificação dos perfis das fontes considerando discriminação entre 4 e 8 fatores usando os módulos de Estimativa de Erro do próprio programa, a solução com 7 fatores apresentou menores erros, ambiguidades, e variabilidade, assim como melhor interpretabilidade dos perfis. As demais soluções testadas apresentaram ambiguidades quando reamostragens aleatórias foram testadas (BS-DISP). Essas soluções requereram uma “modelagem extra de incerteza” para correção do valor de incerteza originalmente atribuído a cada observação de variável. Para isso, somou-se a todas as incertezas de todas as variáveis, uma porcentagem de 5% para os dados do Boa Vista e de 10% para os dados do Bom Retiro da medição de cada variável. Mais detalhes sobre o número de amostras e espécies usadas como entrada, configurações e erros estimados da solução selecionada para análise são apresentados no Apêndice 4. A robustez das soluções foi examinada usando os modelos por *displacement* (DISP), *bootstrap* (BS) e *bootstrapped displacement* (BS-DISP), conforme descrito na metodologia. Não houve troca de fatores ou mudanças do valor de Q, e todos os fatores foram mapeados 100% entre os valores originais e *bootstrapped* no DISP. A discussão foi avaliada baseando-se na solução do PMF com 7 fatores. Os perfis químicos foram então comparados com informações encontradas na literatura e citadas nesse trabalho, assim como com o banco de dados SPECIATE (US EPA, 2020c) e SPECIEUROPE (2020), que são bancos de dados com caracterização de quase 7000 perfis químicos representativos de basicamente 8 categorias de fontes: fontes naturais, industrial, tráfego, poeira, queima de biomassa, queima de carvão, outros processos de combustão e aerossol inorgânico secundário. Os resultados são apresentados no conjunto de gráficos das FIGURAS 14 (Boa Vista) e 15 (Bom Retiro).

Ventos de noroeste transportaram material particulado fino com abundância em elementos de origem crustal tais como Si, Al, Ti, Fe e Ca-íon (CHOW *et al.*, 1995; KIM; KOH, 2020; CHOW *et al.*, 2022) para ambos os pontos amostrais (conforme indicado pelos perfis do Fator 2 no Boa Vista e do Fator 7 no Bom Retiro). Esse material de origem mineral tem origem tanto no solo natural exposto quanto de poeira ressuspensa na atmosfera por ação dos ventos, revolvimento do solo por práticas agrícolas ou pelo tráfego de veículos. A presença desses metais enriquecidos assim como de Pb, Mn, Pt e BC sugerem associação com emissões antropogênicas. Elementos associados a emissões veiculares de exaustão ou não exaustão, tais como os derivados do desgaste de freios (e.g., Pb e Cu), pneus e pavimento (e.g., Pb e Zn) e emissões de escape de lubrificantes queimados (e.g., Ca, Zn), são característicos de solo ressuspenso (SÖRME *et al.*, 2001; SMICHOWSKI *et al.*, 2007; CANEPARI *et al.*, 2008; HOPKE *et al.*, 2020; PISCITELLO *et al.*, 2021). Por exemplo, a razão Fe/Al foi de 1,4 para esses fatores, valor próximo àqueles (entre 0,32 e 1,7) observados por Alves *et al.* (2020) em vias de tráfego mais intenso. Esse valor é muito maior do que a razão de 0,6, típica da camada superficial da crosta terrestre (SUN *et al.*, 2005; SRIVASTAVA *et al.*, 2021). Além disso, segundo Dewan *et al.* (2015), a razão K/Pb em material de origem mineral está entre 775 – 863. Em todos os fatores, Pb apresentou-se enriquecido, reduzindo a razão K/Pb a valores inferiores a 100, valor mais próximo da razão associada à queima de carvão (YU *et al.*, 2018). Foi observado que a presença de metais (tais como Cr, Ni, Cu e Pb) em solo ressuspenso de cidades industriais é ao menos três vezes maior do que em áreas agrícolas (XU *et al.*, 2018) ou residenciais (ZHU *et al.*, 2013). Sendo assim, embora principalmente caracterizada por elementos de origem crustal, esses fatores representam também material ressuspenso do solo, que teve sua composição alterada por emissões antropogênicas (veicular e industrial) depositadas durante o transporte.

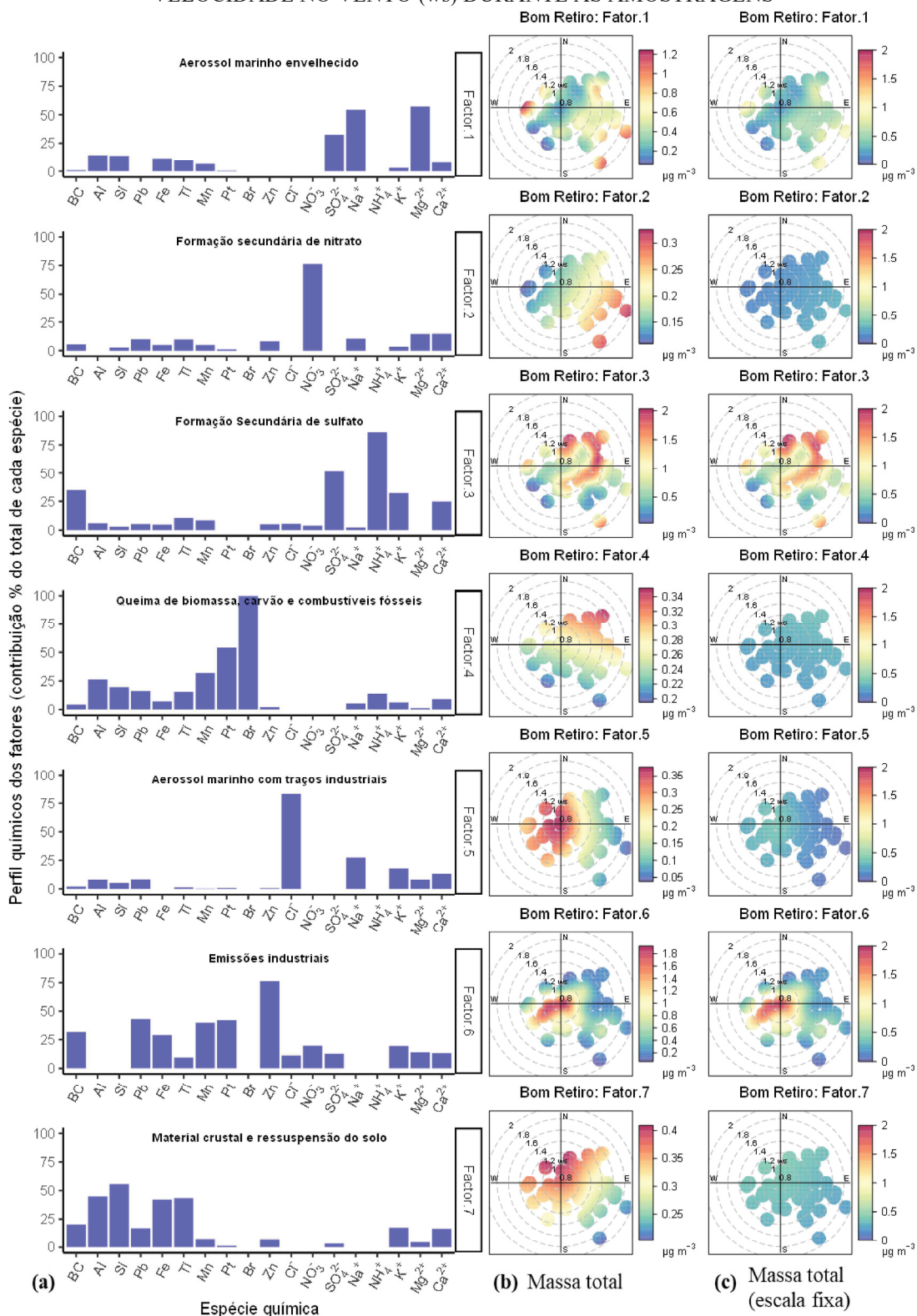
FIGURA 14 – PERFIS QUÍMICOS DAS FONTES DE  $MP_{2,5}$  DO BOA VISTA IDENTIFICADAS A PARTIR DOS DADOS DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA. A DISTRIBUIÇÃO DE CONTRIBUIÇÃO PERCENTUAL MÁSSICA DE CADA FONTE A CADA COMPONENTE QUÍMICO PRESENTE NO  $MP_{2,5}$  É APRESENTADA EM (a). EM (b) E (c), SÃO APRESENTADOS (RESPECTIVAMENTE, SEM E COM ESCALA FIXA) GRÁFICOS POLARES BIVARIADOS DAS CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE CADA UM DOS PERFIS QUÍMICOS DO  $MP_{2,5}$  (GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO) EM FUNÇÃO DA DIREÇÃO E VELOCIDADE NO VENTO (ws) DURANTE AS AMOSTRAGENS



Obs.: A soma das concentrações em todos os fatores, representam a massa total estimada pelo modelo PMF

FONTE: A autora (2022).

FIGURA 15 – PERFIS QUÍMICOS DAS FONTES DE  $MP_{2.5}$  DO BOM RETIRO IDENTIFICADAS A PARTIR DOS DADOS DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA. A DISTRIBUIÇÃO DE CONTRIBUIÇÃO PERCENTUAL MÁSSICA DE CADA FONTE A CADA COMPONENTE QUÍMICO PRESENTE NO  $MP_{2.5}$  É APRESENTADA EM (a). EM (b) E (c), SÃO APRESENTADOS (RESPECTIVAMENTE, SEM E COM ESCALA FIXA) GRÁFICOS POLARES BIVARIADOS DAS CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE CADA UM DOS PERFIS QUÍMICOS DO  $MP_{2.5}$  (GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO) EM FUNÇÃO DA DIREÇÃO E VELOCIDADE NO VENTO (ws) DURANTE AS AMOSTRAGENS



Observação: A soma das concentrações em todos os fatores, representam a massa total estimada pelo modelo PMF

FONTE: A autora (2022).

Ambos os locais de amostragem são circundados por indústrias de fundição, principalmente, de ferro (Boa Vista) e alumínio (Bom Retiro). Fator 4 (do Boa Vista) e Fator 6 (do Bom Retiro) contribuem com alta concentração de Zn, Pt, Mn, Fe e Pb, elementos indicadores de emissões de indústrias metalúrgicas, ao MP<sub>2.5</sub> (LI *et al.*, 2017; SAMEK *et al.*, 2017; ZHU *et al.*, 2021; CHOW *et al.*, 2022) e traços de emissões veiculares (HOPKE *et al.*, 2020). A direção e velocidade do vento associada à origem das maiores concentrações nesses perfis corroboram essa hipótese, visto que as zonas industriais estão localizadas à leste do ponto amostral no Boa Vista e à oeste do Bom Retiro. As principais matérias primas do processo de fundição são os metais ferrosos (ferro e aço) ou não-ferrosos (Cu, Zn, Al e Mg) obtidos principalmente através do derretimento sob elevadas temperaturas de sucata, e a chamada ‘areia de fundição’ usada na moldagem das peças, que representa 70% do total de resíduos gerados e além da areia base (composta principalmente por Si, Fe, Cr, Cu, Ca, Mg, Ni, Se, Na, S, Zn), contém aditivos orgânicos (pó de subprodutos de carvão mineral, piche e outros produtos afins, pó de madeira) e inorgânicos (tais como óxido de ferro e o pó de sílica, Zn, Al, Cl, halogenados, sulfato e amônio, além de metais como Pb, Ni, Cu e Ag) e aglomerantes (tal como a bentonita, que possui em sua estrutura Al ou Si, Mg, Fe, Na, Ca, K) (CARNIN, 2008, SIDDIQUI *et al.*, 2010; HERMENEGILDO, 2011; CARNIN *et al.*, 2012).

Além disso, altas concentrações de BC, Cu, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e Ca<sup>2+</sup> também caracterizam o Fator 6 no Bom Retiro, com maiores concentrações observadas durante a ocorrência de ventos fracos de sudoeste coincidindo ainda com a região de tráfego veicular onde a emissão desses compostos é característica da queima de combustíveis fósseis. A razão entre K/Pb igual a 12 no Bom Retiro confirma essa proposição, visto que Yu *et al.* (2018) observou valores entre 10,6 e 15,7 quando K é derivado da queima de carvão, típica desse tipo de atividade industrial. Os perfis químicos desses fatores, representam, portanto, uma mistura de emissões de múltiplos processos industriais e tráfego de veículos pesados associado, incluindo o consumo de coque para fins energéticos, que sofrem vários graus de transformação física e química durante os processos de transformação ou transporte desde sua emissão.

Material de origem industrial, queima de carvão ou de biomassa, assim como emissões de exaustão e não exaustão do tráfego veicular parecem ser a principal atividade caracterizada pelo perfil químico do Fator 4 no Bom Retiro, contribuindo com altas concentrações de Br, Pt, Cu e Mn, assim como minerais tais como Al, Si e Ti. Enquanto o Fator 6 contribui com altas contribuições de BC, K<sup>+</sup> e Pb ao material particulado do Boa Vista, contendo ainda NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ti, Mn e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, caracterizando-se assim por uma mistura de compostos traçadores de emissões associadas à queima de biomassa e de carvão na área residencial e comercial de entorno, assim

como pela queima de combustíveis fósseis pelo tráfego veicular local. Dessa forma, estes perfis químicos são caracterizados por elementos representativos de emissões oriundas de múltiplos processos de combustão, incluindo a prática da cultura de queima por atividades agrícolas, consumo industrial de coque, uso comercial ou residencial de lenha (ou outra biomassa) como combustível para preparo de alimentos ou aquecimento, e até mesmo ao uso de combustíveis fósseis pelo tráfego veicular (HOPKE *et al.*, 2020). Nota-se que, apesar dessas fontes serem geralmente caracterizadas por elevada emissão de BC, este fator apresenta uma reduzida contribuição de BC ao MP<sub>2,5</sub> do Bom Retiro. Isto pode ser atribuído a processos da química atmosférica decorrente dos maiores índices pluviométricos nessa região de entorno deste ponto amostral associada à maior distância das potenciais fontes, visto que apesar de, ao ser emitido, o BC ser majoritariamente hidrofóbico (LABORDE *et al.*, 2013), ao longo do processo de envelhecimento na atmosfera ele pode ser revestido por componentes solúveis em água e se tornarem hidrofílicos. Como resultado, as partículas contendo BC podem se tornar núcleo de condensação de nuvens e precipitar via deposição úmida (RIEMER *et al.*, 2010; OSHIMA; KOIKE, 2013), o que torna o transporte de BC incerto e sua suspensão na atmosfera dependente do tempo de envelhecimento (variável entre 12h e 8 dias e dependente de sua higroscopicidade inicial) e de fatores que controlem sua taxa de deposição (neste caso, e.g., precipitação) (LIU *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2015). Estudos têm mostrado que BC emitido por queima de biomassa (uma das principais fontes associadas a esse fator no caso do Bom Retiro) apresenta uma maior fração de partículas assim revestidas (70%) em comparação com aquele em áreas urbanas (9%) (ZHANG *et al.*, 2015).

Por serem zonas industriais, a frota que transita no entorno a esses pontos amostrais compreende um significativo número tanto de veículos leves quanto pesados [i.e., com sistemas com vela de ignição (gasolina ou etanol) ou de ignição por compressão (diesel)]. Valendo ressaltar que a contribuição elementar das emissões veiculares é imprevisível visto que as concentrações de metais variam conforme parâmetros como volume e padrões de tráfego, características da frota, clima e geologia da região (DUONG; LEE, 2011; SRIVASTAVA *et al.*, 2021).

Assim como observado em países da América do norte, Europa, China e do leste asiático, sulfato é a espécie dominante no material particulado em ambos os locais de estudo (HOPKE *et al.*, 2020). Seus precursores (e.g., SO<sub>2</sub> e DMS) originam-se principalmente das emissões de aerossol marinho, emissões veiculares, queima de combustíveis fósseis e atividades industriais (SEINFELD; PANDIS, 2016; ZHOU *et al.*, 2016). Os perfis do Fator 3 em ambos os locais de amostragem foram caracterizados por alta carga de íons amônio e sulfato e, assim,

são identificados como processos de formação secundária de sulfato. Devido a processos de conversão gás-partícula, a oxidação de SO<sub>2</sub> em sais de sulfato ocorre rapidamente em ambientes com elevada umidade relativa e presença de metais (HAZI *et al.*, 2013), condições típicas da região estudada. Além da alta carga de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, BC e íon potássio (respectivamente) desses perfis contribuíram significativamente ao MP<sub>2.5</sub> do Bom Retiro (35%, 32%) do que no do Boa Vista (15%, 17%), o que sugere um significativo aporte de emissões originadas na queima de biomassa por atividades agrícolas e transportadas por ventos da região agrícola localizada ao norte dos locais de amostragem neste ponto. Por outro lado, no Boa Vista, massas de ar de origem oceânica são o motivo mais plausível para a elevada carga de sulfato nesse fator, visto que transportam aerossóis resultantes do *bloom* de fitoplâncton e a redução do sulfato que ocorre em condições anóxicas no sedimento de áreas costeiras podem resultar em quantidades consideráveis de emissões biogênicas de gases de enxofre, que por fim são convertidos a sulfato no aerossol (CHATTERJEE *et al.*, 2006)

Ventos que provêm da região localizada entre os pontos amostrais (i.e., à noroeste do Boa Vista e à sudeste do Bom Retiro) transportaram elevadas contribuições (> 68%) de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ao aerossol conforme indicado pela distribuição das concentrações no Fator 7 para o Boa Vista e no Fator 2 para o Bom Retiro, perfis que contribuíram com quase todos os demais componentes químicos analisados. Portanto, esses perfis identificam processos de formação secundária de nitrato, que tem como principais precursores a amônia e os óxidos de nitrogênio. Considerando a região de origem dessa fonte corresponder às principais vias de tráfego localizadas no centro da cidade, possivelmente a alta carga de nitrato nesses fatores seja produto da conversão de óxidos de nitrogênio originados em emissões veiculares e queima de combustíveis fósseis e resultado da recirculação local dos ventos.

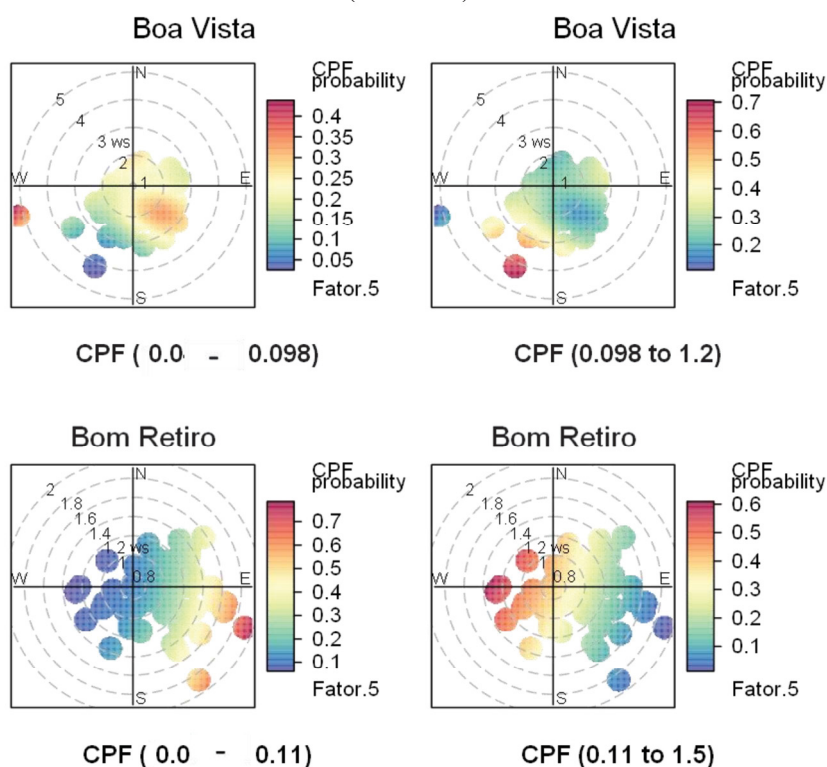
O perfil de emissão de aerossóis marinhos é caracterizado pela presença de sódio e pode ser considerado aerossol marinho ‘fresco’ quando associado com concentrações significativas de cloreto, ou envelhecido, quando está desprovido de cloreto (HOPKE *et al.*, 2020). Em ambos os locais de amostragem, o Fator 5 apresentou proeminente contribuição de Cl<sup>-</sup> (~ 80%), com razão molar [Na<sup>+</sup>]/[Cl<sup>-</sup>] de 0,88. De acordo com Möller *et al.* (1989) a razão [Na<sup>+</sup>]/[Cl<sup>-</sup>] em partículas finas de aerossol varia entre 1,2 e 2,2 na atmosfera marinha, mas que pode apresentar enriquecimento de Cl<sup>-</sup> ([Na<sup>+</sup>]/[Cl<sup>-</sup>] ~ 0,86) conforme recebe aporte de solo ressuspensão e emissões gasosas de HCl sobre o continente. Sendo assim, esses fatores possivelmente representam aerossóis marinhos com alguma influência de atividades em indústrias químicas e têxteis, assim como do solo visto que as maiores concentrações desse fator parecem originar-se à leste dos pontos amostrais conforme predominância dos ventos indicada pela análise

bivariada (FIGURA 16). No Boa Vista, esse fator contribuiu ainda com  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , Br e Zn, e no Bom Retiro, com Cu,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e Pb, o que reflete além da presença de aerossóis marinhos, a diversidade das atividades em ambas as zonas industriais. Vale ressaltar que razões envolvendo  $\text{Cl}^-$  podem levar a subestimação das concentrações de aerossol marinho no continente, visto que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$  podem estar associadas a outras fontes naturais ou antropogênicas (BONDY *et al.*, 2017).

Exceto pelo Fator 5 (em ambos os locais), o esgotamento de  $\text{Cl}^-$  excedeu 30% nos demais perfis químicos dos fatores contribuintes para o  $\text{MP}_{2.5}$ . Déficit de  $\text{Cl}^-$  em relação ao aerossol marinho fresco ocorre via formação de radicais de halogênios em reações entre NaCl, e espécies ácidas (i.e., ácido nítrico e ácido sulfúrico formado a partir das emissões antropogênicas no continente) que acabam por liberar  $\text{HCl}_{(g)}$  (ZHANG *et al.*, 2010) e enriquecer-se em outros elementos conforme é transportado da superfície marinha continente adentro. Dessa forma, ventos de sudeste ainda trazem aerossol marinho envelhecido com alta carga de  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$ , íons traçadores de sal marinho (MANOUSAKAS *et al.*, 2017), e contendo minerais como Al, Si e Fe, como pode ser observado nos perfis do Fator 1 em ambos os locais de estudo. Esses perfis ainda indicam que na forma de aerossol de sal marinho envelhecido, o íon cloreto foi substituído por sulfato, como resultado da mistura de emissões naturais com aquelas antropogênicas (HOPKE *et al.*, 2020).

Portanto, enquanto altas concentrações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  combinados com elementos característicos de emissões antrópicas apontam altas contribuições de aerossol marinho envelhecido (Fator 1) ao  $\text{MP}_{2.5}$ , enquanto alta carga de Cl atribui o Fator 5 ao aerossol marinho ‘fresco’. Apesar das direções do vento associadas às maiores contribuições dessa fonte parecerem contrárias à posição relativa da origem marinha (i.e., à leste) (FIGURAS 14 a 16), o transporte de massas de ar vindas de sudeste (i.e., do oceano) contribui diretamente com os percentis (Pctil) de concentração na faixa de 0 – 50% em ambos os locais, assim como com a faixa (Pctil) > 75% no Boa Vista. Contudo, o alto peso atribuído aos demais intervalos da contribuição mássica dessa fonte ao  $\text{MP}_{2.5}$ , no entanto, indica um aporte significativo vindo de oeste, possivelmente uma resposta da complexa dinâmica de circulação dos ventos costeiros orientada pelo perfil orográfico no entorno dos pontos amostrais, refletindo os processos de recirculação e potencial mistura das massas de ar.

FIGURA 16 – POLARPLOT DAS CONCENTRAÇÕES DE CONTRIBUIÇÃO DO AEROSSOL MARINHO (FATOR 5) AO  $MP_{2.5}$  AMOSTRADO NOS PONTOS AMOSTRAIS (BOA VISTA E BOM RETIRO) BASEADO NA FUNÇÃO CPF PARA OS INTERVALOS DE PERCENTILE 0 – 50 (ESQUERDA) E 50 -100 (DIREITA)



FONTE: A autora (2022).

Sendo assim, em termos de composição elementar e iônica incluída na análise de PMF neste estudo, as contribuições estimadas de cada fonte à concentração mássica de  $MP_{2.5}$  são apresentadas na TABELA 2. Sendo que, no Boa Vista se distribuiu, em ordem decrescente, entre: formação secundária de sulfato, aerossol marinho envelhecido, emissão industrial metalúrgica com queima de coque e emissões veiculares, queima de biomassa, carvão e combustíveis fósseis, material crustal e ressuspensão do solo, aerossol formação secundária de nitrato, e aerossol marinho fresco com traços de indústrias têxtil e química. Enquanto no Bom Retiro, fontes caracterizadas por aerossóis marinhos alteraram os pesos de contribuição, que se organizou da seguinte forma: formação secundária de sulfato, emissão do complexo industrial, queima de carvão/coque e emissões veiculares, aerossol marinho envelhecido, aerossol marinho com traços de indústrias têxtil e química, material crustal e ressuspensão do solo, emissões industriais e por tráfego veicular, e formação secundária de nitrato.

TABELA 2 – SUMÁRIO DA CONTRIBUIÇÃO PERCENTUAL AO MP<sub>2,5</sub> DE CADA FONTE DE ACORDO COM PERFIL QUÍMICO DE CADA FATOR OBTIDO NA ANÁLISE VIA PMF PARA AMBOS OS PONTOS AMOSTRAIS

Fonte de emissão	Contribuição mássica ao MP <sub>2,5</sub>	
	Boa Vista	Bom Retiro
Formação secundária de sulfato	27,2%	30,5%
Aerossol marinho envelhecido	18,7%	16,9%
Emissão industrial metalúrgica, queima de coque e emissões veiculares	14,9%	19%
Queima de biomassa, carvão e combustíveis fósseis	11,2%	8,4%
Material crustal e ressuspensão do solo	11%	8,8%
Formação secundária de nitrato	10,2%	6,9%
Aerossol marinho com traços de indústrias têxtil e química	6,8%	9,5%

FONTE: A autora (2022).

Aerossol marinho envelhecido contribuiu similarmente entre os pontos, caracterizando-se por elevada carga de sulfato em comparação com a fonte própria de aerossol marinho (Fator 5), que atuou como fonte de cloreto para a atmosfera. Reações heterogêneas envolvendo aerossol marinho impactam o balanço químico atmosférico em regiões costeiras por agir como reservatório para óxidos de nitrogênio e enxofre, e como fonte de gases halogenados (BONDY *et al.*, 2017). Dessa forma, conforme distancia-se da costa, o aerossol marinho “torna-se” envelhecido como resultado da ação dos fenômenos de recirculação do aerossol marinho fresco que ao entrar sobre a área urbana, sofre esgotamento de Cl<sup>-</sup> e enriquecimento em compostos de emissões antropogênicas, possibilitando a ocorrência de diferentes processos químicos de formação de aerossóis secundários ao longo do processo de transporte vertical e entre mar-continente.

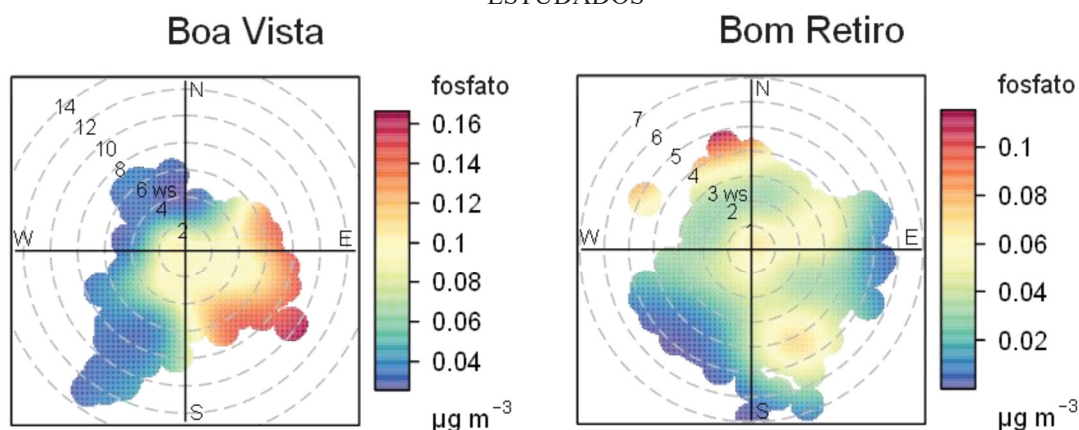
Comparando a distribuição do aporte dessas espécies químicas ao MP<sub>2,5</sub> por fonte de emissão entre os pontos amostrais, observa-se uma maior contribuição de nitrato secundário no Boa Vista e de sulfato secundário no Bom Retiro. Em áreas continentais, os processos de formação de nitrato e de sulfato estão conectados e são fortemente dependentes da disponibilidade de amônia e regulados por condições ambientais. A formação de nitrato depende do estado termodinâmico de seus precursores, sendo formado em áreas caracterizadas por alta concentração de amônia e baixa concentração de sulfato sob elevada umidade relativa e baixa temperatura (BAUER *et al.*, 2007). As principais fontes de amônia são a excreção de animais, fertilizantes sintéticos, oceanos, queima de biomassa, plantios agrícolas, processos industriais e combustíveis fósseis (BOUWMAN *et al.*, 1997).

De acordo com Bauer *et al.* (2017), os principais regimes de formação de nitrato são: i) em ambientes pobres em amônia, sua insuficiência para neutralizar sulfato torna o aerossol ácido e leva o nitrato à sua fase gasosa, reduzindo-o a concentrações mínimas; ii) em ambientes ricos em amônia, a sua fração que não reage com sulfato se tornará disponível para o nitrato; e iii) na presença de material particulado mais grosso, tais como poeira e sais marinhos, a alcalinidade permite a captura do nitrato reduzindo sua presença nas partículas mais finas.

Altas concentrações de  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  em conjunto com BC,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  enriquecidos podem estar vinculadas às atividades agrícolas em áreas localizadas ao norte do ponto amostral no Bom Retiro, como pode ser observado na FIGURA 15 (Fator 3). Estas características foram atribuídas à formação secundária de sulfato, com elevada razão molar de  $[\text{NH}_4^+]/[\text{NO}_3^-]$  igual a 32 e uma razão  $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$  de 0,8, indicando ambiente com altas concentrações de amônio mas ainda mais rico em sulfato, em que formação de nitrato não é favorecida.

Esse mesmo tipo de fonte no Boa Vista apresenta uma razão  $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$  de 1,1 com nenhuma contribuição de nitrato. Estas razões indicam que  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  é a principal forma do sulfato contribuindo no Bom Retiro ( $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] > 0.5$ ), enquanto  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] > 1.0$ ) é a principal forma do composto amônio-associado no Boa Vista. A alta carga desses íons associada a traços de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  (que não foi incluído no modelo PMF, mas cuja distribuição de concentração em função de variações na velocidade-direção do vento indicam mesma origem, como pode ser observado na FIGURA 17), demonstram um processo de formação secundária de sulfato favorecido pela presença dos depósitos de fertilizante à leste, mas principalmente por manguezais que cobrem toda área costeira à leste, e que atua sob a formação de partículas misturando aerossóis de origem marinha (embora o modelo pareça ter separado no Fator 1), biogênica e solo. Joinville foi construída em áreas originalmente ocupadas por manguezais e inúmeros cursos de água. O emaranhado de raízes das plantas que assim cobrem a área costeira não só atua quebrando os ventos, mas também as ondas do mar por eles induzidas, reduzindo a velocidade das águas e promovendo a produção de aerossóis pelo colapso de bolhas durante a rebentação das ondas e a formação de aerossóis a partir de atividade microbiana no solo, sais excretados pelas plantas halófitas e transportados pelo vento (CHATTERJEE *et al.*, 2006; REIS; NARDOTO; OLIVEIRA, 2017).

FIGURA 17 – GRÁFICOS POLARES BIVARIADOS DA CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE FOSFATO NO  $MP_{2,5}$  EM FUNÇÃO DA DIREÇÃO E VELOCIDADE NO VENTO (ws) OBSERVADA NOS PONTOS ESTUDADOS



FONTE: A autora (2022).

Além disso, como observado anteriormente, fenômenos de recirculação atmosférica em áreas costeiras podem contribuir com a presença de poluentes atmosféricos nessas áreas, visto a ocorrência de mecanismos de feedback de poluentes e a rápida oxidação de  $\text{SO}_2$  para  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em aerossóis marinhos devido à presença de oxidantes ou catálise com cloreto (CLARKE; RADOJEVIC, 1984). Dessa forma, o excesso de sulfato, nitrato e nitrito podem estar relacionados com a redução de cloreto observada, como observado por Chatterjee *et al.* (2006).

Como discutido anteriormente, considerando a posição, em termos de velocidade e direção dos ventos, dos fatores caracterizados como formação secundária de nitrato em cada local de estudo, a fonte parece ser a mesma. Contudo, enquanto no Boa Vista, a contribuição apresenta razão molar  $[\text{NH}_4^+]/[\text{NO}_3^-]$  de 0,82, sugerindo a formação de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (WU *et al.*, 2019), a contribuição de amônio foi inexistente no Bom Retiro. Esta alta concentração de nitrato em relação ao amônio associada à ausência de sulfato nessa fonte, e à maior razão  $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$  observada na fonte de sulfato secundário que contribui com o  $MP_{2,5}$  do Boa Vista, demonstram a influência da recirculação atmosférica costeira na composição química atmosférica sobre os locais de estudo visto que há: i) uma maior contribuição da fonte de formação secundária de nitrato no Boa Vista em decorrência do fato que o conteúdo de nitrato e sulfato no aerossol marinho também é caracterizado como dependente do tamanho, de forma que enquanto o acúmulo de sulfato é favorecido no  $MP_{2,5}$ , o nitrato tende a estar presente em partículas grossas que ao longo do transporte continente adentro acaba tendo sua concentração reduzida no aerossol por conta da maior taxa de deposição (BONDY *et al.*, 2017; CRAWFORD *et al.*, 2019); e ii) maior contribuição da fonte de formação secundária de sulfato no Bom Retiro, por conta da maior contribuição de amônio por atividades agrícolas.

#### 5.4 VARIÁVEIS AMBIENTAIS E A QUÍMICA DA ATMOSFERA

A concentração mássica total dos principais cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ) e ânions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) correspondeu a 93% da contribuição mássica iônica em ambos os locais de amostragem, e, portanto, representam, respectivamente, as espécies alcalinas e ácidas mais importantes do  $\text{MP}_{2,5}$ . Além de ser o ânion mais abundante,  $\text{SO}_4^{2-}$  também foi o mais abundante íon inorgânico, contribuindo com mais de 10% da massa total do material particulado fino.  $\text{Na}^+$ , por sua vez, foi o cátion mais abundante, contribuindo com 2,3% e 3,2% da massa de  $\text{MP}_{2,5}$  no Boa Vista e Bom Retiro, respectivamente. Os componentes inorgânicos secundários,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  (SNA) somaram até 73% da massa total iônica em ambos os locais de amostragem. As concentrações mássicas dos íons inorgânicos solúveis em água encontradas neste estudo foram inferiores aos valores registrados em outras áreas costeiras, e.g., em Atenas, Grécia por Paraskevopoulou *et al.* (2015) em Seoul, Coreia do Sul (SHON *et al.*, 2013), e na China (ZHOU *et al.*, 2016).

Reações que regem a química dos aerossóis na atmosfera dependem principalmente das condições ambientais. Alguns íons inorgânicos solúveis em água (WSIIs) como  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , e  $\text{NO}_3^-$  apresentaram maiores concentrações no inverno do que em outras estações (Apêndice 3, FIGURA B). O  $\text{K}^+$  em aerossol tem sido comumente usado como marcador de queima de biomassa (NAIR *et al.*, 2006), portanto seus níveis mais altos durante o inverno podem estar associados a incêndios florestais observados na região devido à ocorrência de massas de ar mais secas no estado de Santa Catarina (CIRAM/EPAGRI, 2019).

Como íon secundário em aerossóis finos, a presença de  $\text{SO}_4^{2-}$  pode ser potencializada por altas temperaturas, radiação solar intensa e alta umidade relativa favorecendo reações fotoquímicas (ZHOU *et al.*, 2016), porém seus altos níveis durante o inverno podem estar relacionados às reações químicas de seus precursores gasosos, como gás  $\text{SO}_2$  de fontes antropogênicas e sulfeto de dimetila (DMS) dos oceanos, com radicais OH na fase gasosa ou gotículas de nuvens, com  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou ozônio (PANDIS *et al.*, 1990; ZHOU *et al.*, 2016). Tanto o  $\text{NH}_4^+$  quanto o  $\text{NO}_3^-$  são favorecidos por temperaturas e umidade relativa mais baixas (BAUER *et al.*, 2007; LIN *et al.*, 2010; ZHOU *et al.*, 2016), mas  $\text{NH}_4^+$  em aerossol também é favorecido por espécies de maior acidez, como sulfato e nitrato durante o inverno (PATHAK *et al.*, 2009; LEE; HIEU, 2012; MENG *et al.*, 2014; ZHOU *et al.*, 2016).

A acidez do aerossol é frequentemente inferida pelas razões molares de cátion equivalentes (CE) e ânion equivalentes (AE) (CHOW *et al.*, 1994; HENNIGAN *et al.*, 2015;

ZHOU *et al.*, 2016; HE *et al.*, 2017b). As concentrações de microequivalentes de cátions e ânions em MP<sub>2,5</sub> foram calculadas seguindo as equações:

$$AE = \frac{[SO_4^{2-}]}{96} \times 2 + \frac{[NO_3^-]}{62} + \frac{[Cl^-]}{35,5} + \frac{[F^-]}{19} \quad (25)$$

$$CE = \frac{[Na^+]}{23} + \frac{[NH_4^+]}{18} + \frac{[K^+]}{39} + \frac{[Mg^{2+}]}{24} \times 2 + \frac{[Ca^{2+}]}{40} \times 2 \quad (26)$$

Durante todo o período de amostragem, todas os coeficientes angulares das linhas de regressão AE/CE ficaram abaixo de 1 em ambos os locais, indicando deficiências de ânions e, portanto, a presença de partículas predominantemente alcalinas (HE *et al.*, 2017b). Isso significa que a neutralização de sulfato e nitrato em aerossol foi totalmente alcançada nesses locais.

Exceto durante o outono no Boa Vista, ambos os ânions e cátions foram fortemente correlacionados em ambos os locais ao longo do período de amostragem ( $R > 0,71$ ,  $p < 0,01$ , as regressões lineares são mostradas na FIGURA D, do Apêndice 3). Ao analisar a relação entre CE e AE para inferir a acidez sazonal do aerossol, pode-se observar que durante o inverno, o coeficiente angular apresentou valores mais próximos de 1 e, portanto, as partículas estavam mais próximas de serem neutras. Durante o verão, no entanto, a formação de aerossóis de sal marinho favorece o empobrecimento de ânions em ambos os locais.

Por fim, considerando o estado de valência e concentração de massa do WSII analisados,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  foram selecionados para estimar quais as suas possíveis formas químicas no MP<sub>2,5</sub> (resultados da análise de correlação são apresentados na TABELA 3).  $NH_4^+$  foi moderadamente ou altamente correlacionado com  $SO_4^{2-}$  em ambos os locais durante todas as estações, sugerindo que  $NH_4HSO_4$  ou  $(NH_4)_2SO_4$  foram as principais frações químicas do WSII. Entre os compostos associados ao amônio,  $(NH_4)_2SO_4$  é preferencialmente formado devido à sua menor volatilidade, enquanto  $NH_4NO_3$  é relativamente volátil, e  $NH_4Cl$  é o mais volátil (HE *et al.*, 2017b).  $K^+$  e íons ácidos ( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) foram correlacionados entre si ( $> 0,500$ ) principalmente durante verão e primavera e  $K_2SO_4$  foi uma das principais espécies químicas nas partículas de aerossol. Não houve correlação entre  $NH_4^+$  e  $NO_3^-$ , o que sugere que  $NH_4NO_3$  não representou um composto significativo no MP<sub>2,5</sub>. CHIWA (2010) indicou que o nitrato nas partículas se originava principalmente da reação de  $HNO_3$  (gás) e  $NH_3$  (gás) na atmosfera, mas a alta temperatura no verão poderia levar a  $NH_4NO_3$ , dissociando-se em  $HNO_3$  gasoso e  $NH_3^-$ . A alcalinidade do material particulado, dada pela

riqueza de amônia, favorece reações heterogêneas de espécies gasosas com espécies de aerossóis, como minerais e partículas de sal marinho, impactando na formação de aerossóis de nitrato (BAUER *et al.*, 2007). Isso é indicado pelos coeficientes de correlação observados entre  $Mg^{2+}$  e íons ácidos ( $Cl^-$  e  $NO_3^-$ ), sugerindo a presença de  $Mg(NO_3)_2$  (PAN *et al.*, 2020). Correlação moderada entre  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  e  $Cl^-$  durante o outono e a verão no Boa Vista e em todas as estações (exceto inverno) no Bom Retiro, indica a persistência do aerossol marinho durante essas estações (GLAVAS; MOSCHONAS, 2002). Outros coeficientes de correlação entre íons alcalinos e ácidos foram menos significativos, e menos compostos foram formados entre esses íons.

TABELA 3 – COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DE SPEARMAN ENTRE OS PRINCIPAIS WSIIs (meq vs. meq).

Estação do ano	WSII	Boa Vista					Bom Retiro				
		$NH_4^+$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$K^+$	$Na^+$	$NH_4^+$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$K^+$	$Na^+$
verão	$Cl^-$	-0,35 <sup>a</sup>	0,33 <sup>a</sup>	0,33 <sup>a</sup>	0,044	0,55 <sup>a</sup>	-0,073	0,34 <sup>a</sup>	0,55 <sup>a</sup>	0,58 <sup>a</sup>	0,61 <sup>a</sup>
	$NO_3^-$	-0,31 <sup>a</sup>	0,27 <sup>a</sup>	0,43 <sup>a</sup>	-0,11	0,37 <sup>a</sup>	0,12	0,62 <sup>a</sup>	0,66 <sup>a</sup>	0,69 <sup>a</sup>	0,7 <sup>a</sup>
	$SO_4^{2-}$	0,73 <sup>a</sup>	0,078	0,32 <sup>a</sup>	0,55 <sup>a</sup>	0,22 <sup>a</sup>	0,72 <sup>a</sup>	0,36 <sup>a</sup>	0,49 <sup>a</sup>	0,3 <sup>a</sup>	0,57 <sup>a</sup>
outono	$Cl^-$	-0,34 <sup>a</sup>	0,32 <sup>a</sup>	0,47 <sup>a</sup>	-0,036	0,58 <sup>a</sup>	-0,38 <sup>a</sup>	0,47 <sup>a</sup>	0,6 <sup>a</sup>	0,3 <sup>b</sup>	0,66 <sup>a</sup>
	$NO_3^-$	-0,17	0,16	0,2 <sup>b</sup>	0,12	0,15	-0,12	0,19	0,25 <sup>b</sup>	0,34 <sup>a</sup>	0,28 <sup>b</sup>
	$SO_4^{2-}$	0,68 <sup>a</sup>	0,17 <sup>b</sup>	0,27 <sup>a</sup>	0,23 <sup>a</sup>	-0,083	0,39 <sup>a</sup>	0,18	0,17	0,26 <sup>b</sup>	0,14
inverno	$Cl^-$	-0,26 <sup>a</sup>	0,32 <sup>a</sup>	0,33 <sup>a</sup>	0,35 <sup>b</sup>	0,46 <sup>a</sup>	-0,57 <sup>a</sup>	0,48 <sup>a</sup>	0,27 <sup>b</sup>	0,34 <sup>a</sup>	0,31 <sup>b</sup>
	$NO_3^-$	-0,15 <sup>b</sup>	0,3 <sup>a</sup>	0,38	0,39	0,5	-0,16	0,54 <sup>a</sup>	0,57 <sup>a</sup>	0,48 <sup>a</sup>	0,52 <sup>a</sup>
	$SO_4^{2-}$	0,79 <sup>a</sup>	0,54 <sup>a</sup>	0,49 <sup>a</sup>	0,43 <sup>a</sup>	0,36	0,51 <sup>a</sup>	0,15	0,37 <sup>a</sup>	0,48 <sup>a</sup>	0,24
primavera	$Cl^-$	-0,13	0,27 <sup>a</sup>	0,24 <sup>a</sup>	0,19	0,44 <sup>a</sup>	-0,27 <sup>a</sup>	0,49 <sup>a</sup>	0,48 <sup>a</sup>	0,3 <sup>a</sup>	0,65 <sup>a</sup>
	$NO_3^-$	0,21	0,38 <sup>a</sup>	0,5 <sup>a</sup>	0,43 <sup>a</sup>	0,36 <sup>a</sup>	0,033	0,53 <sup>a</sup>	0,66 <sup>a</sup>	0,37 <sup>a</sup>	0,61 <sup>a</sup>
	$SO_4^{2-}$	0,65 <sup>a</sup>	0,4 <sup>a</sup>	0,56 <sup>a</sup>	0,57 <sup>a</sup>	0,39 <sup>a</sup>	0,7 <sup>a</sup>	0,45 <sup>a</sup>	0,46 <sup>a</sup>	0,63 <sup>a</sup>	0,44 <sup>a</sup>

FONTE: A autora (2022).

Obs.: <sup>a</sup> p-value < 0,01; <sup>b</sup> p-value < 0,05.

## 5.5 SÍNTESE E IMPLICAÇÕES DO ESTUDO

Emissões locais são, reconhecidamente, um fator decisivo afetando a qualidade do ar, e, portanto, reduzir as emissões é essencial para salvaguardá-la (IPCC, 2007; ZHANG *et al.*, 2012<sup>a</sup>; 2012<sup>b</sup>; ZHOU *et al.*, 2019; PÖRTNER *et al.*, 2022). Contudo, a dinâmica envolvendo os processos de emissão, transporte, transformações químicas, dispersão e deposição dos aerossóis atmosféricos é complexa, resultando em diferentes concentrações e composições de acordo com localização e tempo, o que torna a gestão da qualidade do ar um desafio.

Além disso, a poluição do ar é um fardo desproporcional visto que se estima que 91% das mortes prematuras associadas à precária qualidade do ar ambiente (principalmente por

MP<sub>2.5</sub>) ocorram em países de baixa e média renda (UN, 2021). Este é o caso de países em desenvolvimento como o Brasil, onde embora exista o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR), este apenas estabelece padrões ultrapassados de qualidade do ar com limites flexíveis de emissão para um ínfimo número de poluentes (e.g., MP, CO, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> e Pb), os quais, aliás, as agências ambientais têm dificuldades para impô-los, monitorá-los e reportá-los. Consequentemente, embora a população residente vizinha a essas fontes de emissão tenha uma preocupação de longa data acerca dos riscos de exposição aos poluentes emitidos, o monitoramento tanto da concentração mássica total quanto da composição do MP<sub>2.5</sub> presente no ar ambiente é escasso e espacialmente mal distribuído no país, estando reduzido a algumas poucas capitais.

Em Santa Catarina, por exemplo, não há políticas públicas de gestão da qualidade do ar consolidadas, nem sequer uma rede de monitoramento de qualidade do ar estabelecida. Como indicam os resultados obtidos em Joinville, maior cidade e pólo industrial do Estado, a população tem estado exposta a concentrações mássicas totais de MP<sub>2.5</sub> diária e anual acima dos valores limites estabelecidos pelas diretrizes de qualidade do ar da Organização Mundial da Saúde. Ademais, neste município de posição geográfica tão distinta (área costeira entre a Serra do Mar e o Oceano Atlântico), a qualidade do ar não é só resultado das fontes antropogênicas de emissão, mas também recebe uma contribuição considerável de aerossóis de origem marinha e compostos químicos associados a atividades biogênicas associadas, emissões que somadas alteram não só a concentração do material particulado suspenso na atmosfera, mas também a química da atmosfera. Tais resultados, destacam a importância do estabelecimento de redes de monitoramento contínuo e de ampla abrangência espacial que subsidiem políticas públicas que compreendam as especificidades não só socioeconômicas, mas ambientais locais. De forma que tais políticas públicas, além de promoverem a implantação de estratégias comuns de controle da poluição do ar – como o controle e fiscalização das atividades econômicas potencialmente poluidoras do ar, o incentivo à redução do uso de combustíveis fósseis, à exploração de fontes de energia mais limpa, ao uso do transporte coletivo e de outros meios de transporte mais sustentáveis – possam investir em projetos que empreguem a arquitetura bioclimática no planejamento da forma urbana a fim de favorecer a ventilação e reduzir a temperatura nas cidades, como é o caso de corredores de vento projetados para reduzir a concentração de MP<sub>2.5</sub> em Beijing (CHEN; CHEN; ZHAO, 2020b).

Por fim, frente aos inúmeros estudos demonstrando a toxicidade dos elementos presentes no MP<sub>2.5</sub>, assim como o aumento da morbidade e a mortalidade da população associados a eles exposta (WHO, 2022), limitar a análise e o controle dos riscos de exposição

ao material particulado fino ( $MP_{2,5}$ ) presente na atmosfera à sua concentração mássica total torna-se um risco. Diversos elementos e compostos tóxicos presentes no  $MP_{2,5}$  são classificados como carcinogênicos pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC, 2013). E, embora, a presença de muitos desses elementos possam ter sua origem em fontes naturais, aqueles emitidos por atividades humanas podem ser potencialmente mais tóxicos devido às transformações químicas e físicas resultantes dos processos que os originaram (TCHOUNWOU *et al.*, 2012; HSU *et al.*, 2016; 2021). Neste contexto, uma avaliação integrada dos riscos associados à deposição dos elementos presentes no  $MP_{2,5}$  em ambientes naturais e à exposição da população ao  $MP_{2,5}$  e seus componentes químicos sob diferentes condições ambientais de regime horizontal de ventos e atrelado a diferentes fontes de emissão é apresentada no próximo capítulo (**Capítulo 6**).

## CAPÍTULO 6

### 6 AVALIAÇÃO INTEGRADA DOS RISCOS ASSOCIADOS AO MP<sub>2,5</sub>

Formação, transformação, transporte e deposição influenciam a composição química do MP<sub>2,5</sub>, oriundo das mais diversas fontes de emissão, e ao qual ecossistemas e população humana estão expostos. Visto que os parâmetros meteorológicos influenciam esses processos, eles regulam direta e/ou indiretamente as características do MP<sub>2,5</sub>. Neste contexto, os riscos associados às fontes de emissão dos componentes elementares do MP<sub>2,5</sub> e aos mecanismos de transporte da poluição do ar que o regulam foram investigados neste capítulo.

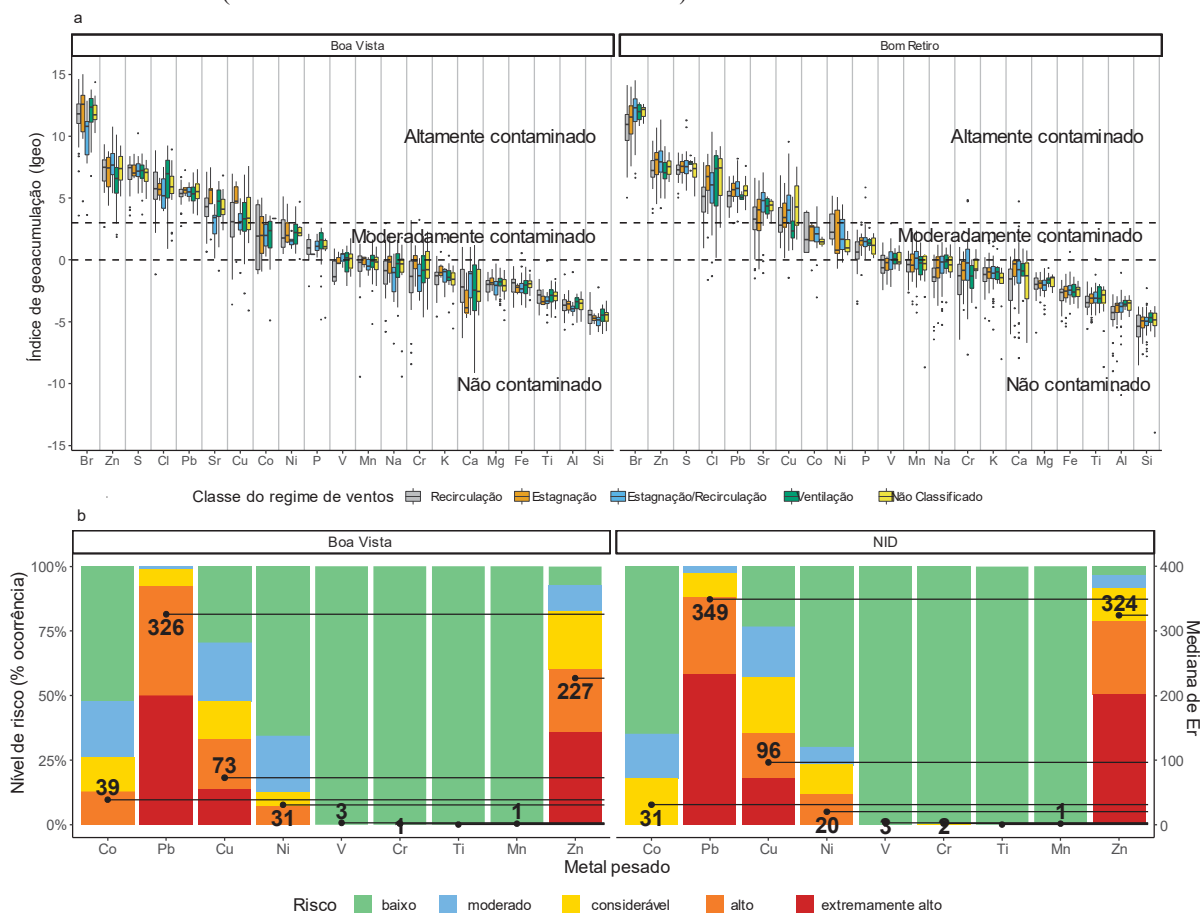
#### 6.1 RISCOS AMBIENTAIS

Uma avaliação abrangente dos riscos associados à presença de metais antropogênicos e outros compostos químicos na atmosfera pode fornecer informações críticas para o gerenciamento de riscos e gestão socioambiental das cidades. Dessa forma, considerando a intensa atividade urbano-industrial presente no município de Joinville, avaliar o grau de contaminação associado ao MP<sub>2,5</sub> ambiente pode esclarecer as características do impacto antropogênico e potenciais riscos ao ambiente e à sociedade. Um resumo dos valores  $I_{geo}$  para cada um dos 21 elementos durante cada classificação do regime de ventos é apresentado na FIGURA 18a. De maneira geral, o MP<sub>2,5</sub> apresentou-se como severamente contaminado ( $I_{geo} > 5$ ) por Br, Zn, S, Cl e Pb, enquanto Sr, Cu, Co, Ni e P mostraram contaminação moderada ( $1 < I_{geo} \leq 2$ ), em ambos os locais de amostragem.

Comparando as condições de vento dominante em cada local (FIGURA 18a), os maiores valores de  $I_{geo}$  dos elementos identificados no MP<sub>2,5</sub> foram observados quando condições de estagnação/recirculação prevaleceram, indicando que a recirculação local está afetando fortemente a presença de MP<sub>2,5</sub> com esses elementos na bacia aérea de Joinville. Diferenças significativas (teste de Wilcoxon,  $p < 0,05$ ) entre  $I_{geo}$  para Zn durante a Ventilação e ambos os eventos de estagnação/recirculação e Recirculação foram observadas no Boa Vista e entre as duas últimas condições no Bom Retiro. Além disso, o  $I_{geo}$  para o Pb foi significativamente diferente durante os eventos de Recirculação, Estagnação e Estagnação/recirculação no Bom Retiro. Portanto, de forma análoga ao perfil de MP<sub>2,5</sub> observado, entre os regimes de vento horizontal próximo ao Boa Vista, houve menor contaminação por Zn durante condições de

ventilação, enquanto a recirculação local foi associada aos maiores valores de contaminação de Zn e Pb próximo ao Bom Retiro.

FIGURA 18 – RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DE RISCO ECOLÓGICO PARA AS AMOSTRAS DE CADA LOCAL DE AMOSTRAGEM EM TERMOS DE: (a) DISTRIBUIÇÃO DO ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO ( $I_{geo}$ ) DURANTE CADA CLASSIFICAÇÃO DE VENTO; (b) VALORES MEDIANOS DE  $E_r$  (COEFICIENTE DE RISCO ECOLÓGICO POTENCIAL PARA CADA METAL ANTRÓPICO) DOS METAIS EM  $MP_{2,5}$  (LINHA PONTILHADA) E PORCENTAGEM ESTATÍSTICA ASSOCIADA A CADA NÍVEL DE RISCO (GRÁFICO DE BARRAS EMPILHADAS) DURANTE O PERÍODO DE AMOSTRAGEM



FONTE: A autora (2022).

O índice de risco ecológico foi calculado para estimar a sensibilidade dos ecossistemas quando expostos a metais tóxicos (ENNAJI *et al.*, 2020; ISLAM *et al.*, 2015; MAANAN *et al.*, 2015). De maneira geral, o índice de risco ecológico para os 9 elementos (RI, ou seja, a soma de  $E_r^i$ ) foi superior a 600, durante todas as estações do ano e diferentes regimes de vento, exceto durante eventos raros de ventilação no Bom Retiro, indicando poluição severa e risco ecológico muito alto.

A porcentagem de ocorrência de cada nível de risco para todas as amostras (apresentadas na FIGURA 18b) mostrou ainda que Pb e Zn tiveram uma frequência de ocorrência de risco extremamente alto de, respectivamente, 50% e 36% (Boa Vista) e de 58%

e 50% (Bom Retiro) com valores médios de  $E_r^i$  para Pb – 326 (349) e Zn – 227 (324), no Boa Vista (e no Bom Retiro) durante todo o período. Esses valores aproximaram-se de 400 e foram mais frequentes quando condições de estagnação e recirculação local predominaram.

Os elevados níveis de contaminação por esses elementos agregados aos aerossóis podem constituir um risco para o ambiente através da dinâmica meteorológica, nomeadamente eventos de precipitação e de transporte eólico, atuando nos mecanismos atmosféricos de deposição seca e úmida que transferem esses contaminantes para os ecossistemas terrestres e marinhos. Portanto, provenientes de atividades urbanas e industriais, os elementos presentes no MP<sub>2,5</sub> (por exemplo, Zn, Pb, Ni, Mn, Fe e Cu) podem ser capazes de interromper os ciclos biogeoquímicos e quando em altas concentrações, mesmo elementos essenciais, podem estar associados a efeitos tóxicos à biota, afetando a resposta fisiológica e bioquímica, e bioacumulando-se ao longo da cadeia alimentar (BARBIERI, 2016; LUO *et al.*, 2019). Em uma área portuária na Coréia do Sul, foi demonstrado que o efeito de enriquecimento de elementos poluentes como Cu, Zn, Cr e Ni em comunidades bentônicas foi a redução na diversidade de espécies e na abundância da macrofauna (RYU *et al.*, 2011). Pb, Zn, Cu e Cr foram encontrados em sedimentos, amostras de água e bioacumulados em organismos marinhos na Baía da Babitonga (BONATTI-CHAVES *et al.*, 2004; OLIVEIRA *et al.*, 2006; VAZ *et al.*, 2013), à leste de Joinville, um ecossistema conhecido por ser habitat de inúmeras espécies como o golfinho mais ameaçado do Atlântico Sudoeste, a toninha-franciscana (*Pontoporia blainvillei*) (CREMER e SIMÕES-LOPES, 2008; VANNUCI-SILVA *et al.*, 2022). Embora os efeitos tóxicos reais de metais em mamíferos marinhos ainda sejam pouco compreendidos, a mortalidade em massa entre focas e golfinhos que habitam áreas contaminadas está sendo investigada por poder estar associada à imunossupressão ocasionada pela contaminação por metais (DAS *et al.*, 2002).

Portanto, embora os riscos ambientais causados por V, Cr, Ti e Mn pareçam ser pequenos, e suas contribuições pudessem ser desprezadas, a proporção de amostras severamente ou moderadamente contaminadas e representando risco ecológico extremamente alto ou alto mostrou que Pb, Zn, Co, e a presença de Ni no MP<sub>2,5</sub> presente no ambiente urbano-industrial de Joinville, requer muita atenção.

## 6.2 AVALIAÇÃO DE RISCOS À SAÚDE HUMANA

Para estimar os possíveis riscos não-carcinogênico e carcinogênico associados à exposição da população aos metais que compõem o MP<sub>2,5</sub> presente no ambiente urbano-industrial de Joinville durante as diferentes condições de regimes de vento descritas no

Capítulo 4, foram usados os valores de concentração de exposição máxima razoável (EMR) (i.e.,  $C_{95\%}$ ). Estes valores foram calculados para cada elemento usando o ProUCL da US EPA e são apresentados na TABELA 4.

TABELA 4 – CONCENTRAÇÃO MÁSSICA TOTAL E ELEMENTAR DO  $MP_{2,5}$  DURANTE O PERÍODO DE ESTUDO, ASSIM COMO DOS VALORES DE EXPOSIÇÃO MÁXIMA RAZOÁVEL ( $C_{95\%}$ ) – OBTIDOS USANDO O PROUCL – DURANTE CADA CONDIÇÃO DE REGIME DE VENTOS HORIZONTAL

<i>Boa Vista</i>		$C_{95\%}$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )				
Elemento	Período de Amostragem	Recirculação	Estagnação	Estagnação/Recirculação	Ventilação	Não classificado
$MP_{2,5}$	6,9	8,2	13,2	14,0	6,1	6,4
Al	0,072	0,066	0,124	0,109	0,060	0,067
Br	0,087	0,080	0,125	0,080	0,092	0,087
Co	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	0,0012	0,0028	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
Cr	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Cu	0,0099	0,014	0,026	0,0084	0,011	0,025
Fe	0,14	0,15	0,20	0,19	0,11	0,13
Mg	0,060	0,056	0,080	0,078	0,056	0,061
Mn	0,0082	0,0084	0,011	0,014	0,008	0,008
Ni	0,003	0,0018	0,0026	0,0022	0,0030	0,009
P	0,024	0,025	0,034	0,034	0,023	0,027
Pb	0,0062	0,007	0,011	0,011	0,0046	0,0082
Se	0,0021	0,0019	0,0035	0,0028	0,0019	0,0021
V	0,0017	0,0021	0,0044	0,0029	0,0018	0,0020
Zn	0,15	0,17	0,41	0,35	0,14	0,16
<i>Bom Retiro</i>		$C_{95\%}$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )				
Elemento	Período de Amostragem	Recirculação	Estagnação	Estagnação/Recirculação	Ventilação	Não classificado
$MP_{2,5}$	6,7	8,9	7,1	7,5	5,3	7,2
Al	0,062	0,087	0,079	0,063	0,064	0,08
Br	0,088	0,071	0,075	0,11	0,07	0,08
Co	$8,8 \cdot 10^{-4}$	0,0013	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Cr	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-4}$	0,00116	$7,4 \cdot 10^{-4}$	0,001
Cu	0,022	0,014	0,011	0,039	0,0078	0,05
Fe	0,093	0,12	0,13	0,097	0,083	0,09
Mg	0,051	0,061	0,058	0,053	0,064	0,055
Mn	0,0084	0,0074	0,0096	0,011	0,0090	0,008
Ni	0,0048	0,016	0,0092	0,0025	-	0,001
P	0,024	0,018	0,027	0,026	0,023	0,02
Pb	0,0069	0,0044	0,0079	0,0077	0,0039	0,01
Se	0,0016	0,0012	0,0021	0,0019	0,0018	0,02
V	0,0018	0,0038	0,0016	0,0022	0,0021	0,003
Zn	0,18	0,13	0,23	0,23	0,12	0,1

FONTE: A autora (2022).

### 6.2.1 Risco Não-Carcinogênico

Estudos epidemiológicos e toxicológicos têm encontrado evidências dos diversos efeitos adversos que a exposição aos metais ligados ao MP<sub>2,5</sub> podem causar aos seres humanos (SALDIVA *et al.*, 1994; DOCKERY, 2006; LANKI *et al.*, 2006; BELL *et al.*, 2008, 2009; de MIRANDA *et al.*, 2012; DAI *et al.*, 2014; NORDBERG *et al.*, 2021). Portanto, uma metodologia estabelecida pela US EPA (1989, 2015<sup>a</sup>) foi aplicada para investigar o risco à saúde humana associado à composição do MP<sub>2,5</sub> por meio de diferentes vias de exposição na área urbana de Joinville.

O risco à saúde associado a 14 dos elementos analisados no MP<sub>2,5</sub> foi estimado de acordo com as doses de referência disponíveis (Apêndice 5). Essas doses estão relacionadas à diferença na capacidade de acúmulo de metais no corpo humano por meio de cada uma das três vias de exposição e na afinidade dos metais aos seus órgãos-alvo (TCHOUNWOU *et al.*, 2012; US EPA, 2015<sup>a</sup>; SAH *et al.*, 2019). Os riscos à saúde causados por esses elementos sob os diferentes regimes de vento são apresentados na FIGURA 19.

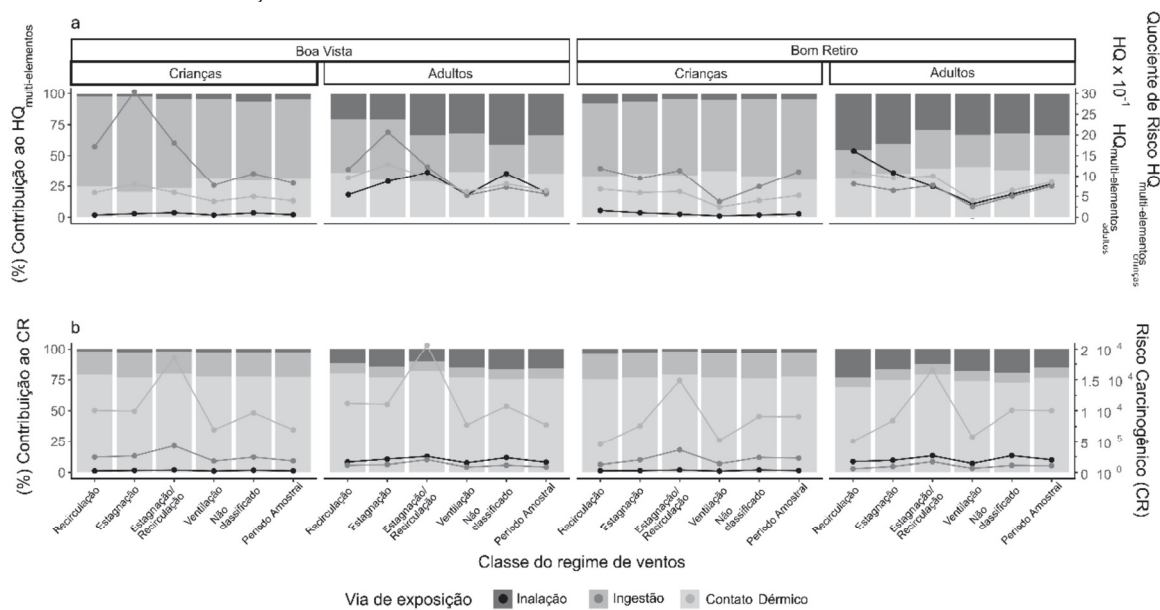
Levando em consideração a exposição máxima razoável (EMR) estimada (ou seja, a maior exposição que é razoavelmente esperada em cada local) durante todo o período de amostragem, tanto para adultos quanto para crianças, o peso das contribuições de cada elemento ao risco associado a cada via de exposição diminuiu na seguinte ordem, em ambos os locais de amostragem: HQ<sub>inh</sub> – Ni > Mn > Co > Br > Pb > P > V > Al > Cr > Cu > Zn > Mg > Se > Fe; HQ<sub>der</sub> – Ni > Pb > Cr > Mn > V > Co > Se > Zn > Cu > Fe > Al > P.

Contudo, a contribuição dos metais aos riscos associados à exposição por ingestão, apresentou diferenças entre os locais de amostragem: HQ<sub>ing (Boa Vista)</sub> – Co > Pb > Se > Zn > Ni > Mn > Cu > V > Fe > Cr > Al > Mg > P; HQ<sub>ing (Bom Retiro)</sub> – Co > Pb > Zn > Ni > Se > Cu > Mn > V > Cr > Fe > Al > Mg > P.

Considerando a EMR observada durante o período de amostragem, apenas Co e Pb (através da ingestão) e Ni (através do contato dérmico) apresentaram risco não carcinogênico (ou seja, HQ > 1) e somente para crianças em ambos os locais. Para as crianças, o contato dérmico e a ingestão foram as vias de exposição multi-elementar mais prejudiciais (HQ<sub>multi-elementos</sub> >> 1), independentemente do regime de ventos horizontal. Enquanto, para adultos, condições de ventilação foram associadas a níveis mais seguros de risco não carcinogênico por essas vias no Boa Vista. No Bom Retiro, no entanto, embora os mesmos níveis de risco tenham sido observados para o contato dérmico de adultos, a exposição por ingestão não apresentou risco. Via inalação, o HQ<sub>multi-elementos</sub> esteve acima dos níveis seguros para crianças e adultos

durante eventos de recirculação local (estagnação/recirculação) no Boa Vista e durante estagnação ou recirculação no Bom Retiro. Esses resultados são apresentados na FIGURA 19a.

FIGURA 19 – RESUMO DA AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE PARA CADA LOCAL DE AMOSTRAGEM EM TERMOS DE: (a) ÍNDICE DE RISCO (HI) E (b) RISCO CARCINOGÊNICO (CR) PARA CRIANÇAS E ADULTOS POR MEIO DAS DIFERENTES VIAS DE EXPOSIÇÃO. OS VALORES DE RISCO SÃO INDICADOS PELAS LINHAS À DIREITA, ENQUANTO O GRÁFICO DE BARRAS EMPILHADAS (VALORES CORRESPONDENTES NO EIXO Y À ESQUERDA) INDICA A CONTRIBUIÇÃO PERCENTUAL PARA CADA CLASSE DE REGIME DE VENTOS.



FONTE: A autora (2022).

Yuan *et al.* (2019) estimou a contribuição tóxica de metais ligados ao  $MP_{2.5}$  em células pulmonares humanas e descobriu que elementos como Zn, Cr, Mn, Fe, Cu e Pb são capazes de suprimir substancialmente a viabilidade celular. O Cu antropogênico foi identificado como o metal de transição com maior potencial para causar estresse oxidativo no corpo (BECKER *et al.*, 2005; CHARRIER; ANASTASIO, 2015; GODOI *et al.*, 2016) e, portanto, sua maior bioacessibilidade pode resultar em danos graves, mesmo em baixas concentrações (POLEZER *et al.*, 2019; 2022). O Zn também é capaz de provocar estresse oxidativo e inflamação e tem sido associado a doenças cardiovasculares (BROOK *et al.*, 2010; LIPPMANN *et al.*, 2013). O Cr, especialmente o Cr (VI), está associado a lesões no sistema respiratório e é classificado como cancerígeno por via inalatória (ATSDR, 2020; Safety and Chemicals, 2013; OMS *et al.*, 2009). Devido à sua maior facilidade em ser entregue diretamente ao sistema circulatório pela via de exposição respiratória, a neurotoxicidade do Mn pode atingir o cérebro antes de passar pelo metabolismo e excreção (CROSSGROVE; ZHENG, 2004; WILLIAM-JOHNSON *et al.*, 1999). O Pb é um elemento tóxico capaz de se acumular nos tecidos duros e causar danos graves ou mesmo irreversíveis ao sistema nervoso (ATSDR, 2020). Em um estudo em várias cidades

nos EUA, Bell *et al.* (2009) encontraram uma associação positiva entre maior teor de Ni e V no MP<sub>2.5</sub> e efeitos de curto prazo no número de hospitalizações por doenças cardiovasculares e respiratórias devido à heterogeneidade geográfica e sazonal. Além disso, a exposição a múltiplos metais pode exacerbar a toxicidade devido a mecanismos sinérgicos [Chen *et al.* (2022) – maior solubilidade do Pb quando associado a sulfato e cloreto; Yuan *et al.* (2019) – Fe tem a capacidade de diminuir enquanto o Mn tem de aumentar a toxicidade de outros metais].

Para crianças, um alto risco não cancerígeno ( $HI_{\text{elemento}} > 1$ , ou seja, índice de risco total associado a cada elemento tóxico por meio de todas as vias de exposição) foi observado, durante todo o período de amostragem, devido à exposição ao Co (4,2), Pb (2,5), Ni (1,7) e Mn (1,0) no Boa Vista, e ao Co (6,3), Pb (2,7), Ni (2,7) e Mn (1,2) no Bom Retiro. Para adultos, contudo, nenhum elemento apresentou risco não cancerígeno. No geral, o  $HI_{\text{multi-elementos}}$  (ou seja, HI como a soma de todos os elementos tóxicos através de todas as três vias de exposição) apresentou valores acima do considerado seguro durante o período de amostragem, com valores totais de 12 e 1,8 no Boa Vista e de 17 e 2,4 no Bom Retiro, para crianças e adultos, respectivamente.

No entanto, condições ambientais mais nocivas foram observadas ao analisar os riscos à saúde associados a esses elementos sob as diferentes condições de vento (FIGURA 19), como resultado dos diferentes comportamentos de emissão, transporte, transformação e dispersão dos elementos potencialmente tóxicos ligados ao MP<sub>2.5</sub>.

De maneira geral, entre os regimes de vento horizontal, um maior risco não carcinogênico foi observado para crianças e foi associado principalmente ao Co ( $HI = 11$ ), Pb (2,9), Ni (2,3), Se (1,9) e Mn (1,2) no Boa Vista. Enquanto no Bom Retiro, foi associado ao Co (4,0), Ni (3,0), Pb (2,7) e Mn (1,1). O menor  $HI_{\text{multi-elementos}}$  correspondeu à exposição durante condições de ventilação (~12 no Boa Vista e 6,4 no Bom Retiro) em ambos os locais, enquanto valores mais altos foram relacionados às condições de estagnação no Boa Vista (~38) e de recirculação (~20) no Bom Retiro. Em comparação com os adultos, a exposição de crianças ao material particulado é relativamente maior por causa de suas atividades lúdicas e hábitos de levar a mão à boca (ALI *et al.*, 2017). A maioria das crianças é mais suscetível à absorção de elementos potencialmente tóxicos (PTEs) pelo sistema de digestão, e, nelas, a sensibilidade da hemoglobina aos PTEs é muito maior do que em adultos devido ao menor peso corporal (SAH *et al.*, 2019). Assim, eles geralmente enfrentam riscos de saúde significativamente maiores do que os adultos. Para ser específico, o  $HQ_{\text{ing}}$  representou a maior proporção do risco [mais de 64% (no Boa Vista) e 57% (no Bom Retiro) em crianças, independentemente da classificação

do regime de vento], seguido do contato dérmico e da inalação, como pode ser visto na FIGURA 19.

Em contraste, para adultos, quando analisados os regimes de vento, nenhum elemento apresentou risco, mas ao serem somados seus riscos individuais, surge uma imagem totalmente diferente. O valor do  $HI_{\text{multi-elemento}}$  variou de 1,7 (ventilação) a 4,2 (estagnação) no Boa Vista, e entre 1,0 (ventilação) e 3,5 (recirculação) no Bom Retiro, revelando que os efeitos integrados da exposição a múltiplos metais representam um risco não cancerígeno grave mesmo para adultos. Em média, os elementos com maior contribuição para o  $HI_{\text{multi-elemento}}$  foram Co (35%), Ni (19%), Pb (12%) e Mn (11%) no Boa Vista, e Ni (36%), Co (17%), Pb (14%) e Mn (12%) no Bom Retiro. Os valores de HI para adultos foram menores do que para crianças, o que indica que estas são mais suscetíveis à exposição a elementos ligados ao  $MP_{2.5}$  do que os adultos. Esses valores foram superiores aos observados no Japão (ZHANG *et al.*, 2021b), Malásia (ALIAS *et al.*, 2020), Rússia (KRUPNOVA *et al.*, 2021), Taiwan (WANG *et al.*, 2021) e China (GUO *et al.*, 2022), ao comparar com as vias de exposição inclusas em cada estudo, e considerando que diferentes elementos foram incluídos.

Para adultos, os riscos de inalação atingiram  $> 40\%$  da contribuição durante condições de estagnação ou recirculação no Bom Retiro, a ingestão oral foi a principal via de exposição no Boa Vista, no entanto, as condições de ventilação resultaram em maior risco de contato dérmico em ambos os locais. A tendência  $HQ_{\text{inh}} > HQ_{\text{derm}} > HQ_{\text{ing}}$  observada no Bom Retiro foi diferente da encontrada em vários estudos sobre o risco da poluição do ar por material particulado (HOU *et al.*, 2019; HU *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2017; TANG *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2021b), em que o risco associado às diferentes vias apresentou a seguinte tendência:  $HQ_{\text{ing}} > HQ_{\text{derm}} > HQ_{\text{inh}}$ . Tal contraste possivelmente ocorre porque mais elementos foram incluídos na avaliação do risco inalatório, levando a um maior risco inalatório para os adultos, somada à condições mais críticas de circulação dos ventos no Bom Retiro do que no Boa Vista. O risco associado à exposição por inalação contribuiu com mais de 20% (Boa Vista) e de 29% (Bom Retiro) para os valores de  $HI_{\text{multi-elemento}}$  durante qualquer condição de regime de ventos em ambos os locais.

Analisando as diferentes classificações de regime de ventos, condições ambientais mais propícias à exposição a riscos não cancerígenos foram observadas durante eventos de estagnação no Boa Vista e de recirculação no Bom Retiro, seguido de condições de estagnação/recirculação em ambos os locais, o que indica que poluentes atmosféricos tendem a permanecer perto da fonte, fato que somado à recirculação local leva a um acúmulo de poluentes localmente, agravando a poluição do ar local.

As evidências apresentadas aqui indica que a composição química do  $MP_{2,5}$  contribui para a heterogeneidade local e sazonal dos efeitos da exposição ao  $MP_{2,5}$  sobre a saúde. A diferença entre os regimes e entre os locais revelou que os efeitos integrados da exposição a múltiplos elementos nas áreas industrial-urbanas de Joinville podem resultar em graves riscos não carcinogênicos para a comunidade.

### 6.2.2 Risco Carcinogênico

Entre esses 14 elementos, Co, Cr(VI), Ni e Pb são classificados como carcinogênicos e seus CR foram estimados considerando concentrações de exposição máxima razoável. As contribuições desses metais aos riscos associados a cada uma das vias de exposição durante o período de amostragem, tanto para adultos quanto para crianças, seguiram a ordem: Cr(VI) > Co > Ni > Pb (Crinh) e Cr(VI) > Pb (Crderm e Cring) em ambos os locais. O CR total (considerando o período total de amostragem para cálculo da EMR) apresentou valores acima dos limites aceitáveis/toleráveis ( $1,0 \times 10^{-4}$  – 1 chance em 10.000 de desenvolver câncer durante a vida) para crianças no Bom Retiro e adultos (40 anos) em ambos os locais.

Os valores de CR para exposição multi-elementar durante os diferentes regimes de vento horizontal são mostrados na FIGURA 19b. Exceto em condições de ventilação e recirculação, o CR total ficou acima dos limites aceitáveis/toleráveis em ambos os locais. Todos os riscos carcinogênicos foram maiores durante os regimes de estagnação/recirculação em ambos os locais ( $> 2,3 \times 10^{-4}$  no Boa Vista e  $> 1,9 \times 10^{-4}$  no Bom Retiro). Esses resultados indicam um risco carcinogênico moderado para crianças e adultos residentes em Joinville expostos a essas condições.

Sob qualquer classificação de regime de vento, o  $CR_{ing}$  representou cerca de 20% e 8%, enquanto o  $CR_{derm}$  contribuiu com mais de 75%, para o risco carcinogênico total a crianças e adultos, respectivamente, em ambos os locais. A contribuição média de  $CR_{inh}$  para o risco carcinogênico total, no entanto, foi mínima quando as condições do vento eram propensas à estagnação/recirculação (~1,7%; 2% para crianças e ~10%; 13% para adultos) e máxima durante eventos de ventilação (2,5 %; 15%) no Boa Vista e condições de recirculação (4%; 23%) no Bom Retiro.

Entre os quatro elementos carcinogênicos identificados, a contribuição do Cr(VI) para o risco carcinogênico total foi sempre a mais alta, fato também observado em outras cidades urbano-industriais da China (YAN et al., 2022). Essa contribuição correspondeu a mais de 93% durante o período de amostragem, valor que caiu para 90% (para adultos durante a estagnação)

no Boa Vista e para 84% (para crianças durante a recirculação) no Bom Retiro e aumentou para ~96% (para crianças durante a recirculação no Boa Vista e estagnação/recirculação no Bom Retiro). Durante todos os regimes de vento, exceto recirculação, a contribuição desse elemento para  $CR_{inh}$  foi maior no Bom Retiro. Para  $CR_{derm}$  e  $CR_{ing}$ , no entanto, foi predominantemente (exceto durante condições de estagnação) maior no Boa Vista do que no Bom Retiro.

De uma perspectiva mundial, a exposição a risco carcinogênico por múltiplos elementos (considerando que diferentes elementos foram incluídos em cada estudo) foi modesta. O  $CR_{inh}$  para adultos foi menor que o observado em Taiwan (WANG *et al.*, 2021), e maior que o encontrado em Londrina, Brasil (POLEZER *et al.*, 2022), para adolescentes e adultos na Malásia (ALIAS *et al.*, 2020) e na Rússia (KRUPNOVA *et al.*, 2021), enquanto o CR foi inferior à de crianças e adultos na China (GUO *et al.*, 2022), mas superior ao encontrado no Japão (ZHANG *et al.*, 2021b).

## 6.3 EPIDEMIOLOGIA AMBIENTAL

### 6.3.1 Caracterização das internações hospitalares

Durante o período de estudo, foram 6.548 internações por doenças do sistema circulatório (CID 10 I00-I99) e 4.556 por doenças do sistema respiratório (CID 10 J00-J99). Dentre esses casos, pessoas do sexo masculino representam o maior percentual: 56% das internações por doenças do sistema circulatório e 54% daquelas por doenças do sistema respiratório. O número diário de internações hospitalares em Joinville variou entre 3 e 29 (média de  $13 \pm 4,8$ ) para doenças do sistema circulatório (CID 10 I+) e 1 e 29 (média de  $8,8 \pm 4,4$ ) para doenças respiratórias (CID 10 J+), enquanto a concentração de  $MP_{2,5}$  variou entre 0,48 e  $32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , a temperatura variou entre 14 e  $33^\circ\text{C}$  e a umidade relativa entre 47 e 94%.

### 6.3.2 Associação entre fontes de emissão de $MP_{2,5}$ e internações hospitalares

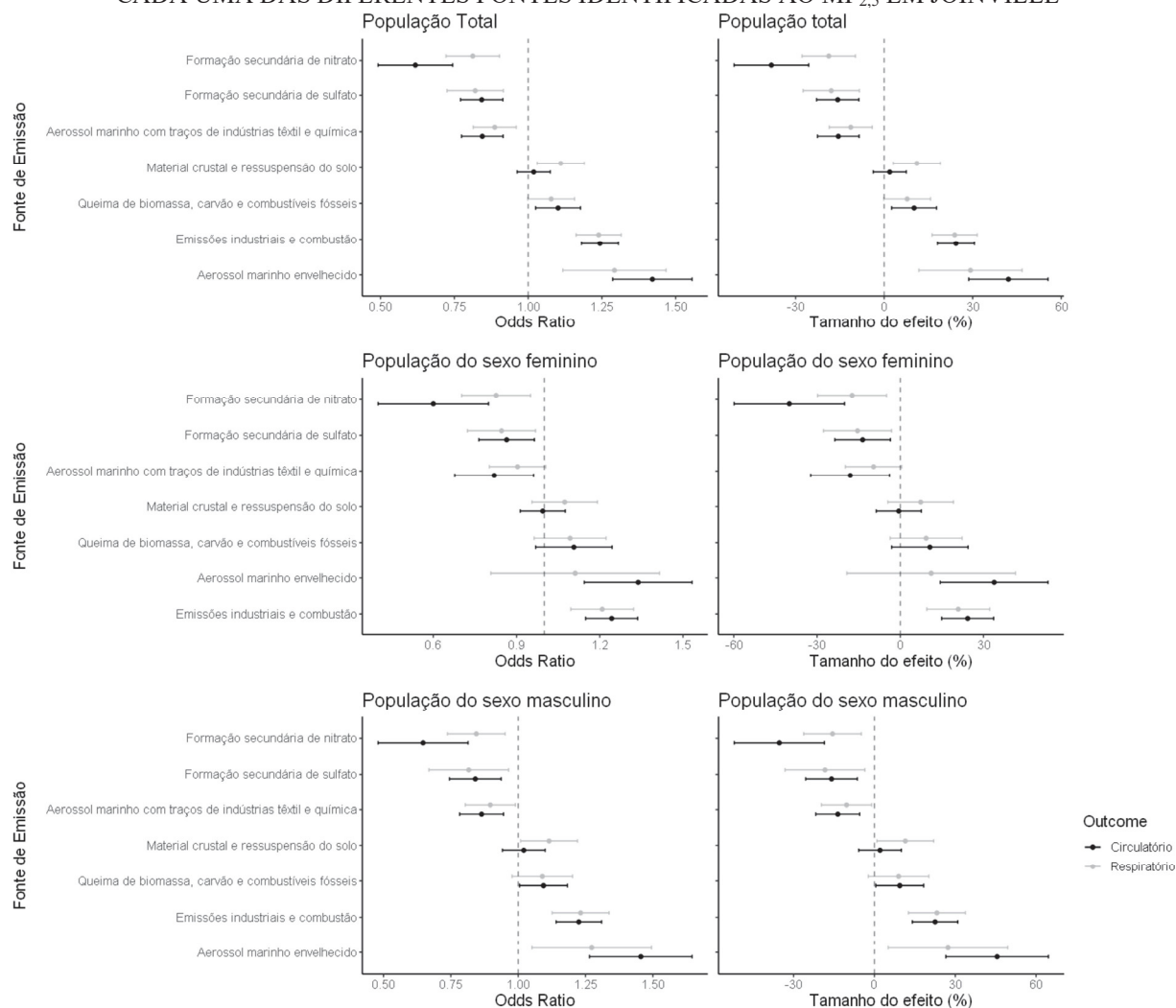
A fim de avaliar os efeitos a curto-prazo da exposição ao  $MP_{2,5}$  sobre a saúde da população residente, considerando a ocorrência de contribuição de cada uma das fontes, foi delineado um estudo do tipo caso-cruzado com estratificação temporal (i.e., *time-stratified case-crossover study design*) usando um modelo de regressão logística condicional.

Na FIGURA 20, são apresentados os valores de *odds ratio* (OR) médio de internações hospitalares associadas com a contribuição de cada fonte de emissão de  $MP_{2,5}$ . Os resultados

indicam que a ocorrência de eventos com aporte de  $MP_{2.5}$  emitido por atividades antrópicas, i.e., combustão e atividades industriais, são associados, respectivamente, a um aumento entre 10% e 25% no número de internações hospitalares da população residente para ambos os grupos de doenças. Material associado a ressuspensão do solo, que contém elementos traço dessa origem também apresentou um aumento de 10% nas chances de ocorrerem internações por doenças do sistema respiratório. O que chama a atenção são os altos percentuais de aumento de risco associados à aerossol marinho envelhecido, que chegaram a 42% para doenças do sistema circulatório e 29% para doenças do sistema respiratório. Isso demonstra que é possível que mecanismos de feedback associados à alta recirculação local possam estar recarregando o ambiente com poluentes antropogênicos que apresentam risco de toxicidade significativa. Por exemplo, o perfil geoquímico dessa fonte indica ainda altas concentrações de sulfato somadas à elementos de origem antropogênica, íon cuja exposição é associada a diversos efeitos adversos sobre a saúde, segundo *California Air Resources Board* (CA, 2022). Entre eles estão: redução da função pulmonar, agravamento dos sintomas de asma, e até mesmo morte de pessoas com doenças crônicas de coração e pulmão.

São poucos os estudos que se aproximaram dessa abordagem a respeito do impacto das fontes de emissão do  $MP_{2.5}$  sobre a saúde humana. Requia *et al.* (2021) observaram uma significativa associação entre internações hospitalares por doenças cardiorrespiratórias e  $MP_{2.5}$  relacionado à eventos de queimadas no Brasil, com um aumento em média de 23% no número de internações hospitalares por doenças do sistema respiratório (considerando uma média móvel de exposição após 5 dias) e de 21% por doenças do sistema circulatório (após 2 dias). Ignotti *et al.* (2010) estimaram um aumento de 8% na hospitalização de crianças e de 10% na hospitalização de idosos devido a doenças respiratórias associadas ao  $MP_{2.5}$  emitido por queimadas na região da Amazônia.

FIGURA 20 – ODDS RATIO (À ESQUERDA) E PERCENTUAL DE AUMENTO DE RISCO (À DIREITA) E RESPECTIVOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DE 95%, REPRESENTANDO A MÉDIA (A PARTIR DE METANÁLISE) DE INTERNAÇÕES HOSPITALARES POR DOENÇAS DO SISTEMA CIRCULATÓRIO E RESPIRATÓRIO, PARA A POPULAÇÃO TOTAL E POR SEXO, ASSOCIADAS À CONTRIBUIÇÃO DE CADA UMA DAS DIFERENTES FONTES IDENTIFICADAS AO MP<sub>2,5</sub> EM JOINVILLE



FONTE: A autora (2022).

Diversos estudos epidemiológicos têm explorado a susceptibilidade de características como sexo e raça aos efeitos da poluição do ar (BROOK *et al.*, 2010; GEORGE *et al.*, 2015). Contudo, em nosso estudo, assim como observado por Zhang *et al.* (2021<sup>a</sup>), embora as associações tenham sido mais robustas e menos variáveis para a população masculina, maiores diferenças foram observadas apenas em relação à exposição a aerossóis marinhos envelhecidos, apresentando maiores riscos à essa população. Mais estudos são necessários para explorar a influência dessas características nos efeitos da poluição do ar. É importante ter em consideração que este é um estudo que se baseia em medidas pontuais de MP<sub>2,5</sub>, o que limita a estimativa da exposição individual dos residentes de outras áreas do município.

## 6.4 SÍNTESE E IMPLICAÇÕES DO ESTUDO

Os pontos de monitoramento refletiram os regimes horizontais de vento observados no interior da bacia aérea: no Boa Vista, próximo à costa, recirculação e ventilação prevalecem; e no Bom Retiro, próximo à Serra do Mar, dominado por recirculação local. Estas distintas características dos pontos amostrais resultaram em diferentes padrões de dispersão e deposição, e conseqüentemente, diferentes concentrações mássicas do MP<sub>2.5</sub>, composição química, índices de geoacumulação, e riscos ecológicos e à saúde humana.

As condições de recirculação local foram associadas a níveis críticos de contaminação por metais e de risco ecológico, ocasionando maior risco ecológico no ponto mais próximo à Serra do Mar. Apesar dos valores de concentração mássica total do MP<sub>2.5</sub> serem comumente maiores no Boa Vista, ultrapassando frequentemente as recomendações da OMS, os riscos à saúde foram três vezes maiores durante regimes de vento caracterizados por recirculação frequente e baixa velocidade dos ventos do que durante condições de ventilação, resultando em menor risco de exposição na área costeira (Boa Vista) em relação àquela próxima às montanhas (Bom Retiro). Contudo, condições de ventilação contribuíram para maior contribuição do risco de exposição ao MP<sub>2.5</sub> via inalação no Boa Vista.

Os riscos associados ao processo de urbanização rápido e, geralmente, sem planejamento urbano podem vir a ser ainda mais sérios em países em desenvolvimento, onde a poluição do ar é negligenciada frente à necessidade de crescimento econômico. Sendo uma cidade construída em torno de indústrias, em Joinville, por exemplo, os riscos associados à carga de elementos como Co, Cr, Pb, Cu, Ni e Zn no MP<sub>2.5</sub> ambiente foram altos quando comparado aos valores esperados em um cenário com menor influência antropogênica. Assim, o impacto das atividades humanas alterando o perfil geoquímico da atmosfera e, conseqüentemente, as características de exposição à poluição do ar se refletiu no aumento de até 29% e 42%, respectivamente, no número de internações por doenças do sistema respiratório e circulatório da população residente no município.

Uma observação importante a se fazer quando à análise de riscos é que as concentrações utilizadas para estimar os riscos ecológicos e de exposição por ingestão ou contato dérmico são usadas em g ton<sup>-1</sup> e mg kg<sup>-1</sup> (i.e., massa do elemento na amostra e relação à massa total da amostra), respectivamente. Isto significa que concentrações mássicas (µg m<sup>-3</sup>) aparentemente baixas de elementos traço podem resultar em graves riscos ecológicos e de saúde. Tal fato, foi observado neste estudo: onde apesar de a concentração mássica e dos compostos serem

inferiores aquelas observadas em outras cidades industrializadas, a exposição à fração mássica de determinados elementos resultou em maiores riscos socioecológicos.

O padrão atual de monitoramento e controle da qualidade do ar em cidades brasileiras considera: i) apenas os poluentes atualmente regulamentados, ignorando a composição de poluentes como o  $MP_{2.5}$ ; ii) monitoramento em pontos isolados dentro de uma região político-administrativa; e iii) limita a análise da dinâmica ambiental (dispersão, transporte, transformação, deposição e exposição) de poluentes à descrição de ventos predominantes. Os resultados obtidos neste estudo sugerem que se tal estratégia for mantida como referência para análise de risco, gerenciamento e controle da poluição do ar na gestão pública, a tentativa de caracterizar as condições ambientais que governam a capacidade assimilativa da atmosfera e o consequente cenário de exposição-resposta à poluição será limitada. Portanto, recomenda-se a instalação de redes de monitoramento de qualidade do ar que não sejam restritas por delimitações político-administrativas, que incluam não só o monitoramento de poluentes atmosféricos regulamentados, mas também a análise periódica de outros componentes químicos presentes na atmosfera, assim como das variáveis meteorológicas atuando a nível do receptor, de maneira a produzir informações que permitam: avaliar a dinâmica de dispersão e transporte de poluentes para melhor compreender a capacidade assimilativa das bacias aéreas e dos riscos socioecológicos resultantes da ação dos mecanismos naturais regulando a exposição a poluentes atmosféricos associados ao uso e ocupação do solo.

## CONCLUSÕES

A fim de investigar a influência dos mecanismos físicos ambientais, característicos da geografia local, sobre a qualidade do ar (em termos de concentração de  $MP_{2,5}$ ) no município de Joinville, as condicionantes ambientais da capacidade assimilativa da bacia aérea foram investigadas. Os resultados indicam que apesar de condições de recirculação local (estagnação/recirculação) serem predominantes na região urbana do município, dois padrões horizontais de regime de ventos distintos ocorrem dentro de sua bacia aérea: um na porção oeste da área urbana, mais próximo ao litoral, e sob influência direta da Baía da Babitonga/Oceano Atlântico e seu entorno montanhoso onde prevalecem eventos de recirculação e ventilação; outro na porção leste, mais próxima do entorno da Serra do Mar, e propensa à estagnação/recirculação.

Estando localizado ao fundo da Baía da Babitonga e com direção predominante do vento sendo Leste, a circulação de ar e da umidade vinda do oceano é bloqueada e canalizada pelas Serras, e, dessa forma, um gradiente pluviométrico atuando sobre a dispersão e deposição do material particulado fino suspenso na região soma-se aos distintos regimes de vento no interior da bacia aérea. Como resultado, a poluição do ar local apresenta-se: i) principalmente regulada pela deposição úmida no Bom Retiro e por melhores condições de ventilação no Boa Vista; ii) intensificada durante o inverno, quando são menores a velocidade dos ventos e os índices pluviométricos, resultando em maior ocorrência de eventos diários críticos de poluição ( $\geq 15 \mu\text{g m}^{-3}$  AQG OMS 24-h); e iii) exacerbada por mecanismos de feedback regional, com exportação/relocação/recirculação de poluentes entre as zonas industriais.

Embora as concentrações mássicas médias de  $MP_{2,5}$  obtidos em Joinville tenham sido inferiores àquelas encontradas em outras cidades urbano-industriais do país e do mundo, os valores observados foram superiores aos limites estabelecidos nas diretrizes de qualidade do ar da OMS, tanto devido ao risco de exposição crônica quanto aguda. Dentre os elementos encontrados, Zn, Cu, Mg e Mn são compatíveis com a principal atividade industrial, setor metalúrgico, instalada na região de Joinville, e apresentaram concentrações elevadas quando comparados com cidades com os mais diversos perfis de fontes de emissão. A contribuição do Zn ao  $MP_{2,5}$ , por sua vez, se destacou por apresentar valores superiores aos observados em diversas outras regiões industrializadas do mundo.

Associando-se dados dos perfis químicos das fontes obtidos pelo modelo receptor à análise gráfica das variáveis meteorológicas de direção e velocidade dos ventos foi, então, possível inferir a dispersão ambiental dos poluentes tendo como referência o posicionamento

espacial das potenciais fontes de emissão e, assim, discriminar e estimar a contribuição das potenciais fontes de emissão ao MP<sub>2,5</sub> amostrado em ambientes urbano-industriais do município. O perfil geoquímico do material particulado fino (MP<sub>2,5</sub>) presente na atmosfera de Joinville caracterizou-se pela riqueza não só em metais e sais marinhos, mas também de intensa formação secundária de sulfato, como resultado das interações na atmosfera entre as emissões originadas no ambiente natural e aquelas derivadas da ocupação urbana e atividade industrial intensiva.

Em termos de riscos socioecológicos, sendo uma cidade construída em torno de indústrias, em Joinville, os riscos associados à exposição do meio ambiente como receptor de elementos como Co, Cr, Pb, Cu, Ni e Zn no MP<sub>2,5</sub> – transferidos via mecanismos de deposição – foram altos quando comparado aos valores esperados em cenários de background e com diferentes perfis de influência antropogênica. Dentre tais elementos, Pb, Co e Ni foram os elementos cuja exposição resultou em maior risco não-carcinogênico à população.

Apesar de maiores concentrações mássicas médias de MP<sub>2,5</sub> terem sido observadas no Boa Vista, os riscos à saúde foram três vezes maiores durante regimes de recirculação frequente e baixa velocidade dos ventos do que durante condições de ventilação, resultando em menor risco de exposição na área costeira (Boa Vista) em relação àquela próxima às montanhas (Bom Retiro). Tal fato também se refletiu na existência de um risco carcinogênico no Bom Retiro, principalmente associado à exposição ao elemento Cr-MP<sub>2,5</sub>, onde a maior frequência de regimes de recirculação local foi associada a um risco “aceitável”, mas que requer atenção pois apenas raras condições de ventilação reduzem tal exposição nesta região.

Além disso, tais condições de recirculação podem estar associadas à maior chance de ocorrerem internações hospitalares por doenças do aparelho circulatório ou respiratório de residentes do município de Joinville, principalmente em decorrência da exposição a aerossóis marinhos envelhecidos resultantes desse processo, seguida da exposição ao MP<sub>2,5</sub> emitido por atividades antrópicas, i.e., combustão e atividades industriais.

De maneira geral, a abordagem para análise integrada dos riscos ambientais e à saúde humana associados à poluição do ar condicionada pela dinâmica ambiental usada neste estudo investiga como a capacidade assimilativa da atmosfera a nível de bacia aérea (i.e., a nível de receptor) responde ao aporte de emissões industriais na região e regula a relação exposição-resposta da população. Como demonstrado, os resultados apresentam uma perspectiva estratégica que incorpora as condicionantes ambientais na gestão sustentável das cidades e pode ser aplicada em políticas públicas e planos de desenvolvimento local e regional de qualquer cidade.

Frente aos potenciais riscos socioecológicos, de curto e longo prazo, resultantes das alterações ambientais associadas às atividades humanas de uso e ocupação do solo e exploração de recursos naturais, recomenda-se, portanto, principalmente aos gestores públicos, mas também aos empreendedores, ter em consideração as especificidades geográficas (i.e., orografia e meteorologia) da área de interesse na gestão de riscos de seus planos de ação, assim como a importância da necessidade de estabelecimento de redes de monitoramento contínuo e em tempo real de poluentes atmosféricos, cujos dados registrados sejam abertos e disponibilizados à comunidade. Ressalta-se, por fim, que em uma realidade de mudanças ambientais intensas e frequentes ocasionadas pelas mudanças climáticas, as informações assim obtidas serão importantes para orientar o processo de tomada de decisão acerca da exploração dos recursos naturais e gerenciamento do uso e ocupação do solo, a fim de promover ações que possam salvaguardar sinergicamente meio ambiente e saúde pública.

## REFERÊNCIAS

- ABBS, D. J.; WILLIAM, L. Sea-breeze observations and modelling: a review. *sea*, v. 50, p. 95s, 1992.
- ABE, K. C.; MIRAGLIA, S. G. E. K. Health Impact Assessment of Air Pollution in São Paulo, Brazil. *International journal of environmental research and public health*, v. 13, n. 7, p. 694, 2016.
- ACKERMAN, L. S. Sex hormones and the genesis of autoimmunity. *Archives of Dermatology*, v. 142, n. 3, p. 371-376, 2006.
- ADAMS, K. *et al.* Particulate matter components, sources, and health: Systematic approaches to testing effects. *Journal of the Air & Waste Management Association*, v. 65, n. 5, p. 544-558, 2015.
- ADAMS, M. D.; KANAROGLOU, P. S. Mapping real-time air pollution health risk for environmental management: combining mobile and stationary air pollution monitoring with neural network models. *Journal of environmental management*, v. 168, p. 133-141, 2016.
- ALI, M. U. *et al.* Pollution characteristics and human health risks of potentially (eco)toxic elements (PTEs) in road dust from metropolitan area of Hefei, China. *Chemosphere*, v. 181, p. 111–121, 2017.
- ALIAS, N. F. *et al.* Characteristics, Emission Sources, and Risk Factors of Heavy Metals in PM<sub>2.5</sub> from Southern Malaysia. *ACS Earth and Space Chemistry*, v. 4, n. 8, p. 1309–1323, 2020.
- AL-KARKHI, A. F. M.; ALQARAGHULI, W. A. A. *Applied Statistics for Environmental Science with R*. Elsevier, 2019.
- ALLWINE, K. J.; WHITEMAN, C. D. Single-station integral measures of atmospheric stagnation, recirculation and ventilation. *Atmospheric Environment*, v. 28, n. 4, p. 713–721, 1994.
- ALVES, C. A. *et al.* Loadings, chemical patterns and risks of inhalable road dust particles in an Atlantic city in the north of Portugal. *Science of The Total Environment*, v. 737, p. 139596, 2020.
- ALVES, C. *et al.* PM<sub>2.5</sub> chemical composition and health risks by inhalation near a chemical complex. *Journal of Environmental Sciences*, v. 124, p. 860–874, 2023.
- AMATO, F. *et al.* Quantifying road dust resuspension in urban environment by multilinear engine: a comparison with PMF2. *Atmospheric Environment*, v. 43, n. 17, p. 2770-2780, 2009.
- AMATO, F. *et al.* AIRUSE-LIFE+: a harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 16, n. 5, p. 3289-3309, 2016.

ANCONA, C. *et al.* Mortality and morbidity in a population exposed to multiple sources of air pollution: a retrospective cohort study using air dispersion models. **Environmental research**, v. 137, p. 467-474, 2015.

ANDRADE, M. F. *et al.* Vehicle emissions and PM<sub>2.5</sub> mass concentrations in six Brazilian cities. **Air Quality, Atmosphere & Health**, v. 5, n. 1, p. 79-88, 2012.

ANENBERG, S. C. *et al.* Estimates of the Global Burden of Ambient PM<sub>2.5</sub>, Ozone, and NO<sub>2</sub> on Asthma Incidence and Emergency Room Visits. **Environmental health perspectives**, v. 126, n. 10, p. 107004, 2018.

ANM, 2022. Agência Nacional de Mineração. **Pesquisar Processos**. Disponível em: <<https://sistemas.anm.gov.br>>. Acesso em: 24/3/2022.

AQE, 2023. **Manchester City Council Monitoring Data (2018-2022)**. Air Quality in England. Disponível em: <[https://www.airqualityengland.co.uk/site/statistics?site\\_id=MAN3](https://www.airqualityengland.co.uk/site/statistics?site_id=MAN3)>. Acesso em: 16/1/2023.

ATKINSON, B. W. **Meso-scale atmospheric circulations**. London Academic Press, 1981.

ATKINSON, R. W. *et al.* Epidemiological time series studies of PM<sub>2.5</sub> and daily mortality and hospital admissions: a systematic review and meta-analysis. **Thorax**, p. thoraxjnl-2013-204492, 2014.

ATSDR. **Agency for Toxic Substances and Disease Registry**. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/>>. Acesso em: 10 out. 2019.

ATSDR. **Toxicological Profile for Lead**. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf>>. Acesso em: 13/9/2022.

AZEVEDO, J. M. F. **A influência das variáveis ambientais (meteorológicas e de qualidade do ar) na morbidade respiratória e cardiovascular na Área Metropolitana do Porto**. 2010. 146 p. Tese (Doutorado em Ciências Atmosféricas). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

BAI, L. *et al.* Investigation of PM<sub>2.5</sub> absorbed with heavy metal elements, source apportionment and their health impacts in residential houses in the North-east region of China. **Sustainable Cities and Society**, v. 51, p. 101690, 2019.

BANKS, D. E. *et al.* Chest illnesses and the decline of FEV1 in steelworkers. **Journal of occupational and environmental medicine**, v. 41, n. 12, p. 1085-1090, 1999.

BARBIERI, M. The Importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) to Evaluate the Soil Contamination. **Journal of Geology & Geophysics**, v. 5, n. 1, 2016. Disponível em: <<http://www.omicsgroup.org/journals/the-importance-of-enrichment-factor-ef-and-geoaccumulation-index-igeo-to-evaluate-the-soil-contamination-2329-6755-1000237.php?aid=67772>>. Acesso em: 15/3/2022.

BARBOSA, A. **Estudos preliminares sobre o Campo Térmico de Joinville, SC**. 2009. Dissertação de Mestrado, Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/92343>>. Acesso em: 15/3/2022.

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 florestas (Atto-Amazonian tall tower observatory) - Amazonas, Brasil.** 2014. 105p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal do Paraná, 2014.

BARBOSA, C. G. G. **Primary biological aerosol particles at the Amazon Tall Tower Observatory: inventory and vertical distribution.** Tese de Doutorado: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2018.

BARBOZA, R. S. **Caracterização das Bacias Aéreas e Avaliação da Chuva Oculta nos Contrafortes da serra do Mar.** 2007. 65 p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2007.

BARBOZA, R. S. *et al.* Air Basins of Rio de Janeiro State, Brazil. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 7, n. 10, p. 781, 2015.

BARI, M. A.; KINDZIERSKI, W. B. Fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) in Edmonton, Canada: Source apportionment and potential risk for human health. **Environmental pollution**, v. 218, p. 219-229, 2016.

BAUER, S. E. *et al.* Nitrate aerosols today and in 2030: a global simulation including aerosols and tropospheric ozone. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 7, n. 19, p. 5043–5059, 2007.

BAUMGARDNER, D. *et al.* Evolution of anthropogenic aerosols in the coastal town of Salina Cruz, Mexico: Part I particle dynamics and land–sea interactions. **Science of the Total Environment**, v. 367, n. 1, p. 288-301, 2006.

BECKER, S. *et al.* Seasonal Variations in Air Pollution Particle-Induced Inflammatory Mediator Release and Oxidative Stress. **Environmental Health Perspectives**, v. 113, n. 8, p. 1032–1038, 2005.

BEHROOZ, R. D *et al.* Human health risk assessment for toxic elements in the extreme ambient dust conditions observed in Sistan, Iran. **Chemosphere**, v. 262, p. 127835, 2021.

BELIS, C. A. *et al.* Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. **Atmospheric Environment**, v. 69, p. 94-108, 2013.

BELL, M. L. *et al.* Seasonal and Regional Short-term Effects of Fine Particles on Hospital Admissions in 202 US Counties, 1999–2005. **American Journal of Epidemiology**, v. 168, n. 11, p. 1301–1310, 2008.

BELL, M. L. *et al.* Hospital Admissions and Chemical Composition of Fine Particle Air Pollution. **American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine**, v. 179, n. 12, p. 1115–1120, 2009.

BELL, M. L. *et al.* Association of Exposure to Fine Particulate Matter Constituents and Sources With Birth Weight. **Epidemiology**, v. 22, n. 1, p. S220, 2011.

BENCS, L. *et al.* Appraisal of measurement methods, chemical composition and sources of fine atmospheric particles over six different areas of Northern Belgium. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 11, p. 3421-3430, 2010.

BERNARD, S. M. *et al.* The potential impacts of climate variability and change on air pollution-related health effects in the United States. **Environmental health perspectives**, v. 109, n. Suppl 2, p. 199, 2001.

BOMAN, J. *et al.* On the elemental composition of PM<sub>2.5</sub> in central Cairo, Egypt. **X-Ray Spectrometry**, v. 42, n. 4, p. 276-283, 2013.

BONATTI-CHAVES, M. *et al.* Study of the toxicity of marine sediments of Babitonga Bay - Brazil. **Journal of Coastal Research**, v. 21.39, 2004.

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

BONDY, A. L. *et al.* Inland Sea Spray Aerosol Transport and Incomplete Chloride Depletion: Varying Degrees of Reactive Processing Observed during SOAS. **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 17, p. 9533–9542, 2017.

BOREDDY, S. K. R.; HEGDE, P.; ASWINI, A. R. Geochemical characteristics of trace elements in size-resolved coastal urban aerosols associated with distinct air masses over tropical peninsular India: Size distributions and source apportionment. **Science of The Total Environment**, v. 763, p. 142967, 2021.

BOUWMAN, A. F. *et al.* A global high-resolution emission inventory for ammonia. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 11, n. 4, p. 561–587, 1997.

BOZKURT, Z. *et al.* Atmospheric ambient trace element concentrations of PM<sub>10</sub> at urban and sub-urban sites: source apportionment and health risk estimation. **Environmental monitoring and assessment**, v. 190, n. 3, p. 168, 2018.

BRAGG-GRESHAM, J. *et al.* County-level air quality and the prevalence of diagnosed chronic kidney disease in the US Medicare population. **PloS one**, v. 13, n. 7, p. e0200612, 2018.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA Nº 491/2018 - "Dispõe sobre padrões de qualidade do ar." - Data da legislação: 19/11/2018 - Publicação DOU nº223, de 21/11/2018, seção 01, Página 155-156. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=740>> Acesso em: 16/11/2019.

BRAUER, M *et al.* Exposure assessment for estimation of the global burden of disease attributable to outdoor air pollution. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 2, p. 652-660, 2012.

BRITO, J. M. *et al.* Acute exposure to diesel and sewage biodiesel exhaust causes pulmonary and systemic inflammation in mice. **Science of the Total Environment**, v. 628, p. 1223-1233, 2018.

BROKAMP, C. *et al.* Pediatric Psychiatric Emergency Department Utilization and Fine Particulate Matter: A Case-Crossover Study. **Environmental health perspectives**, v. 127, n. 9, p. 097006, 2019.

BROOK, R. D. *et al.* Particulate matter air pollution and cardiovascular disease: an update to the scientific statement from the American Heart Association. **Circulation**, v. 121, n. 21, p. 2331-2378, 2010.

BROWN, S. G. *et al.* Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results. **Science of The Total Environment**, v. 518–519, p. 626–635, 2015.

BRUM, D. R. **Estudo da composição química do material particulado fino (MP<sub>2,5</sub>) em Porto Alegre e Belo Horizonte**. 2010. 77 f. 2010. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Ciências Atmosféricas). Universidade de São Paulo, São Paulo.

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

BRUSSEAU, M. L. *et al.* **Atmospheric Pollution**. In: Environmental and Pollution Science. Academic Press, 2019. p. 293-309.

BULLARD, R. L. *et al.* 10-Month characterization of the aerosol number size distribution and related air quality and meteorology at the Bondville, IL Midwestern background site. **Atmospheric Environment**, v. 154, p. 348-361, 2017.

BURANATREVEDH, S. Health Risk Assessment of General Populations Exposed to Metals from an Aluminum Production Plant in Thailand. **Journal of Community Medicine & Health Education**, v. 04, n. 01, 2013. Disponível em: <<https://www.omicsonline.org/health-risk-assessment-of-general-populations-exposed-to-metals-from-an-aluminum-production-plant-in-thailand-2161-0711.1000262.php?aid=21266>>. Acesso em: 18/3/2022.

BURKHARDT, J. *et al.* The effect of pollution on crime: Evidence from data on particulate matter and ozone. **Journal of Environmental Economics and Management**, v. 98, p. 102267, 2019.

BURNETT, R. T. *et al.* Associations between ambient particulate sulfate and admissions to Ontario hospitals for cardiac and respiratory diseases. **American journal of epidemiology**, v. 142, n. 1, p. 15-22, 1995.

BURNETT, R. T. *et al.* An integrated risk function for estimating the global burden of disease attributable to ambient fine particulate matter exposure. **Environmental health perspectives**, v. 122, n. 4, p. 397, 2014.

BURNS, D. A. *et al.* Acid rain and its environmental effects: Recent scientific advances. **Atmospheric Environment**, v. 146, p. 1-4, 2016.

BUSECK, P. R.; ADACHI, K. Nanoparticles in the atmosphere. **Elements**, v. 4, n. 6, p. 389-394, 2008.

BYRNE, *et al.* 2020. **Seawater**: Dissolved inorganic substances. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/seawater/Dissolved-inorganic-substances>>. Acesso em: 17/11/2020.

CA. California Air Resources Board. **Sulfate & Health**. Disponível e: <<https://ww2.arb.ca.gov/resources/sulfate-and-health#~:text=Sulfate%20particles%20are%20part%20of,chronic%20heart%20or%20lung%20diseases>>. Acesso em: 10/11/2022.

CAL/EPA. **Report of the Risk Assessment Advisory Committee**. 1996. Disponível em: <<https://oehha.ca.gov/risk-assessment/workgroup-background/review-california-environmental-protection-agencys-risk>>. Acesso em: 10/9/2020.

CALDERÓN-GARCIDUEÑAS, L. *et al.* White matter hyperintensities, systemic inflammation, brain growth, and cognitive functions in children exposed to air pollution. **Journal of Alzheimer's Disease**, v. 31, n. 1, p. 183-191, 2012.

CALDERÓN-GARCIDUEÑAS, L. *et al.* Air pollution and your brain: what do you need to know right now. **Primary health care research & development**, v. 16, n. 4, p. 329-345, 2015.

CANEPARI, S. *et al.* Characterisation of the traffic sources of PM through size-segregated sampling, sequential leaching and ICP analysis. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 35, p. 8161–8175, 2008.

CARNIN, R. L. P. **Reaproveitamento do resíduo de areia verde de fundição como agregado em misturas asfálticas**. 2008. 152 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

CARNIN, R. L. P. *et al.* Use of an integrated approach to characterize the physicochemical properties of foundry green sands. **Thermochimica acta**, v. 543, p. 150-155, 2012.

CARRACEDO-MARTÍNEZ, E. *et al.* Case-crossover analysis of air pollution health effects: a systematic review of methodology and application. **Environmental health perspectives**, v. 118, n. 8, p. 1173-1182, 2010.

CARSLAW, D. C. *et al.* Detecting and quantifying aircraft and other on-airport contributions to ambient nitrogen oxides in the vicinity of a large international airport. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 28, p. 5424-5434, 2006.

CARSLAW, D. C. **The openair book**: Tools for air quality data analysis. Disponível em: <[https://bookdown.org/david\\_carlaw/openair](https://bookdown.org/david_carlaw/openair)>. 2020.

CARSLAW, D. C.; BEEVERS, S. D. Characterising and understanding emission sources using bivariate polar plots and k-means clustering. **Environmental Modelling & Software**, v. 40, p. 325–329, 2013.

CARSLAW, D. C.; ROPKINS, K. Openair - an R package for air quality data analysis. **Environmental Modelling & Software**, v. 27, p. 52-61, 2012.

CARVALHO-OLIVEIRA, R. *et al.* Effectiveness of traffic-related elements in tree bark and pollen abortion rates for assessing air pollution exposure on respiratory mortality rates. **Environment international**, v. 99, p. 161-169, 2017.

CASTELHANO, F. J. *et al.* The impact of long-term weather changes on air quality in Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 283, p. 119182, 2022.

CASTRO, H. A. de *et al.* Air pollution and respiratory diseases in the Municipality of Vitória, Espírito Santo State, Brazil. **Cadernos de saúde pública**, v. 23, p. S630-S642, 2007.

CEMADEN. **Baixar dados.** Disponível em: <<http://www2.cemaden.gov.br/mapainterativo/download/downpluv.php>>. Acesso em: 2/3/2022.

CENSI, P. *et al.* Rare earths and trace elements contents in leaves: A new indicator of the composition of atmospheric dust. **Chemosphere**, v. 169, p. 342–350, 2017.

CESARI, D. *et al.* An inter-comparison of PM<sub>2.5</sub> at urban and urban background sites: Chemical characterization and source apportionment. **Atmospheric Research**, v. 174, p. 106-119, 2016.

CHARRIER, J. G.; ANASTASIO, C. Rates of Hydroxyl Radical Production from Transition Metals and Quinones in a Surrogate Lung Fluid. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 15, p. 9317–9325, 2015.

CHATTERJEE, A. *et al.* Formation, transformation, and removal of aerosol over a tropical mangrove forest. **Journal of Geophysical Research**, v. 111, n. D24, p. D24302, 2006.

CHEN, H. *et al.* Calculation of Toxicity Coefficient of Potential Ecological Risk Assessment of Rare Earth Elements. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 104, n. 5, p. 582–587, 2020a.

CHEN, L.C. *et al.* Metals and air pollution. **Handbook on the Toxicology of Metals**. p.137–182, 2022. Elsevier. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128232927000048>>. Acesso em: 28/9/2022.

CHEN, R. *et al.* Beyond PM<sub>2.5</sub>: the role of ultrafine particles on adverse health effects of air pollution. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects**, v. 1860, n. 12, p. 2844-2855, 2016.

CHEN, Z.; CHEN, D.; ZHAO, C.; *et al.* Influence of meteorological conditions on PM<sub>2.5</sub> concentrations across China: A review of methodology and mechanism. **Environment International**, v. 139, p. 105558, 2020b.

CHIARELLI, P. S. *et al.* The association between air pollution and blood pressure in traffic controllers in Santo André, São Paulo, Brazil. **Environmental research**, v. 111, n. 5, p. 650-655, 2011.

CHIWA, M. Characteristics of atmospheric nitrogen and sulfur containing compounds in an inland suburban-forested site in northern Kyushu, western Japan. **Atmospheric Research**, v. 96, n. 4, p. 531–543, 2010.

CHOW, J. C. *et al.* Temporal and spatial variations of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosol in the Southern California air quality study. **Atmospheric Environment**, v. 28, n. 12, p. 2061–2080, 1994.

CHOW, J. C. Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 45, n. 5, p. 320-382, 1995.

CHOW, W. S. *et al.* Molecular and elemental marker-based source apportionment of fine particulate matter at six sites in Hong Kong, China. **Science of The Total Environment**, v. 813, p. 152652, 2022.

CHU, Y. *et al.* Association between fine particulate matter and oral cancer among Taiwanese men. **Journal of Investigative Medicine**, v. 67, n. 1, p. 34-38, 2019.

CIRAM/EPAGRI. Centro de Informações de Recursos Ambientais e de Hidrometeorologia de Santa Catarina. **Mapoteca Topográfica Digital de Santa Catarina: Termo de Cooperação Epagri/IBGE - 2003.** Carta Topográfica Luiz Alves SG-22-Z-B-V-1, 1:50.000, IBGE/1981. Disponível em: <https://ciram.epagri.sc.gov.br/mapoteca/>. Acesso em: 22/3/2022.

CIRAM/EPAGRI. **Santa Catarina registra focos de queimadas.** 16. ago. 2019. Disponível em: [https://groups.google.com/a/epagri.sc.gov.br/g/notamet/c/B0SBCsCqS2c/m/2Eb-3V1\\_CAAJ?utm\\_medium=email&utm\\_source=footer](https://groups.google.com/a/epagri.sc.gov.br/g/notamet/c/B0SBCsCqS2c/m/2Eb-3V1_CAAJ?utm_medium=email&utm_source=footer). Acesso em: 17/3/2022.

CLARKE, A. G.; RADOJEVIC, M. Oxidation rates of SO<sub>2</sub> in sea-water and sea-salt aerosols. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 18, n. 12, p. 2761-2767, 1984.

COCHRAN, R. E. *et al.* Sea spray aerosol: The chemical link between the oceans, atmosphere, and climate. **Accounts of chemical research**, v. 50, n. 3, p. 599-604, 2017.

COMEX STAT. **Exportações.** Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/comex-vis>. Acesso em: 17/10/2020.

COMPARABRASIL. **Rankings.** Disponível em: <http://comparabrasil.com/municipios/paginas/modulo3.aspx>. Acesso em: 17/10/2020.

CORRAL, A. F. *et al.* Source apportionment of aerosol at a coastal site and relationships with precipitation chemistry: A case study over the Southeast United States. **Atmosphere**, v. 11, n. 11, p. 1212, 2020.

CRAWFORD, J. *et al.* Impact of meteorology on fine aerosols at Lucas Heights, Australia. **Atmospheric Environment**, v. 145, p. 135-146, 2016.

CRAWFORD, J. *et al.* Impact of Atmospheric Flow Conditions on Fine Aerosols in Sydney, Australia. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 17, n. 7, p. 1746-1759, 2017.

CRAWFORD, J. *et al.* Impact of aerosols of sea salt origin in a coastal basin: Sydney, Australia. **Atmospheric Environment**, v. 207, p. 52-62, 2019.

CREMER, M. J.; SIMÕES-LOPES, P. C. Distribution, abundance and density estimates of franciscanas, *Pontoporia blainvillei* (Cetacea: Pontoporiidae), in Babitonga bay, southern Brazil. **Revista Brasileira de Zoologia**, v. 25, n. 3, p. 397-402, 2008.

CROSSGROVE, J.; ZHENG, W. Manganese toxicity upon overexposure. **NMR in Biomedicine**, v. 17, n. 8, p. 544-553, 2004.

CROUSE, D. L. *et al.* Postmenopausal breast cancer is associated with exposure to traffic-related air pollution in Montreal, Canada: a case-control study. **Environmental health perspectives**, v. 118, n. 11, p. 1578-1583, 2010.

DAI, L. *et al.* Associations of Fine Particulate Matter Species with Mortality in the United States: A Multicity Time-Series Analysis. **Environmental Health Perspectives**, v. 122, n. 8, p. 837-842, 2014.

DAS, K. *et al.* Heavy metals in marine mammals. **Toxicology of marine mammals**. p.147-179, 2002. CRC Press.

DATASUS. Ministério da Saúde. **Informações de Saúde**. Disponível em:<<http://www2.datasus.gov.br/DATASUS/index.php?area=02>>. Acesso em: 17/10/2020.

DAWSON, J. P. *et al.* Sensitivity of PM<sub>2.5</sub> to climate in the Eastern US: a modeling case study. **Atmospheric chemistry and physics**, v. 7, n. 16, p. 4295-4309, 2007.

DE MIRANDA, R. M. *et al.* Urban air pollution: a representative survey of PM<sub>2.5</sub> mass concentrations in six Brazilian cities. **Air quality, atmosphere & health**, v. 5, n. 1, p. 63-77, 2012.

DEWAN, N. *et al.* Tracing Dust Sources Using Stable Lead and Strontium Isotopes in Central Asia. In: K. R. Evans; E. S. Roberts-Kirchhoff; M. A. Benvenuto; K. C. Lanigan; A. Rihana-Abdallah (Orgs.); **ACS Symposium Series**. v. 1210, p.79-98, 2015. Washington, DC: American Chemical Society. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-2015-1210.ch004>>. Acesso em: 27/5/2022.

DIAMANTOPOULOU, M. *et al.* Estimation of the local and long-range contributions to particulate matter levels using continuous measurements in a single urban background site. **Atmospheric Environment**, v. 134, p. 1-9, 2016.

DOMINICI, F. *et al.* Fine particulate air pollution and hospital admission for cardiovascular and respiratory diseases. **Jama**, v. 295, n. 10, p. 1127-1134, 2006.

DOUAY, F. *et al.* Assessment of potential health risk for inhabitants living near a former lead smelter. Part 1: metal concentrations in soils, agricultural crops, and homegrown vegetables. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 5, p. 3665-3680, 2013.

DRISCOLL, T. *et al.* The global burden of disease due to occupational carcinogens. **American journal of industrial medicine**, v. 48, n. 6, p. 419-431, 2005.

DUONG, T. T. T.; LEE, B. K. Determining contamination level of heavy metals in road dust from busy traffic areas with different characteristics. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 554-562, 2011.

DURANT, A. J. *et al.* Atmospheric and environmental impacts of volcanic particulates. **Elements**, v. 6, n. 4, p. 235-240, 2010.

DUSEK, U. *et al.* Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles. **Science**, v. 312, n. 5778, p. 1375-1378, 2006.

EC. European Commission, 2017. **Air Quality Standards**. Disponível em: <<http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>>. Acesso em: 15/3/2018.

EEA. European Environment Agency, 2017. **Eutrophication of terrestrial ecosystems due to air pollution**. Disponível em: <<https://www.eea.europa.eu/airs/2017/natural-capital/eutrophication-of-terrestrial-ecosystems>>. Acesso em: 15/3/2018.

EGBUERI, J. C. Groundwater quality assessment using pollution index of groundwater (PIG), ecological risk index (ERI) and hierarchical cluster analysis (HCA): A case study. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 10, p. 100292, 2020.

EMYGDIO, A. P. M. **Identificação de bioaerossóis de origem fúngica na cidade de São Paulo**. 2016. 164 p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

ENGELBRECHT, J. P.; DERBYSHIRE, E. Airborne mineral dust. **Elements**, v. 6, n. 4, p. 241-246, 2010.

ENGLING, G.; GELENCSÉR, A. Atmospheric brown clouds: From local air pollution to climate change. **Elements**, v. 6, n. 4, p. 223-228, 2010.

ENNAJI, W. *et al.* Heavy metal contamination in agricultural soil and ecological risk assessment in the northeast area of Tadla plain, Morocco. **Journal of Sedimentary Environments**, v. 5, n. 3, p. 307-320, 2020.

EUROPEAN UNION. **Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe**. 2008.

FAJERSZTAJN, L. *et al.* Long-term exposure to air pollution and dementia: a large clinicopathological study. **Alzheimer's & Dementia: The Journal of the Alzheimer's Association**, v. 15, n. 7, p. P555-P556, 2019.

FAJERSZTAJN, L. *et al.* Short-term effects of fine particulate matter pollution on daily health events in Latin America: a systematic review and meta-analysis. **International Journal of Public Health**, v. 62, n. 7, p. 729-738, 2017.

FALCON-RODRIGUEZ, C. I. *et al.* Aeroparticles, composition, and lung diseases. **Frontiers in immunology**, v. 7, p. 3, 2016.

FANAELI, F. *et al.* Quantification of mortality and morbidity in general population of heavily-industrialized city of Abadan: Effect of long-term exposure. **Journal of Air Pollution and Health**, v. 5, n. 3, p. 171-180, 2020.

FELIN, B.; DE SIMONI, W. **Estudo revela estado da qualidade do ar e mostra como o tema é negligenciado no Brasil**. Disponível em: <<https://www.wribrasil.org.br/noticias/estudo-revela-estado-da-qualidade-do-ar-e-mostra-como-o-tema-e-negligenciado-no-brasil>>. Acesso em: 10/2/2023.

FENG, S. *et al.* The health effects of ambient PM<sub>2.5</sub> and potential mechanisms. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 128, p. 67-74, 2016.

FENGER, J. Air pollution in the last 50 years – From local to global. **Atmospheric environment**, v. 43, n. 1, p. 13-22, 2009.

FERNÁNDEZ-CAMACHO, R. *et al.* Ultrafine particle and fine trace metal (As, Cd, Cu, Pb and Zn) pollution episodes induced by industrial emissions in Huelva, SW Spain. **Atmospheric Environment**, v. 61, p. 507-517, 2012.

FERNÁNDEZ-NAVARRO, Pablo *et al.* Industrial pollution and cancer in Spain: An important public health issue. **Environmental research**, v. 159, p. 555-563, 2017.

FIESC. Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina. **Reformas condicionam retomada da economia em 2017, avalia FIESC**. Disponível em: <<http://fiesc.com.br/pt-br/imprensa/reformas-condicionam-retomada-da-economia-em-2017-avalia-fiesc>>. Acesso em: 23/4/2019.

\_\_\_\_\_. **Mais indústrias**. 2020. Disponível em: <<https://www.observatorio.fiesc.com.br/publicacoes/maisindustrias>>. Acesso em: 07/10/2022.

\_\_\_\_\_. **Os municípios mais industrializados do estado**. 2022. Disponível em: <<https://observatorio.fiesc.com.br/publicacoes/empregoindustrial#:~:text=Os%20munic%C3%ADpios%20mais%20industrializados%20de,estadual%20%E2%80%93%20inclusive%20com%20destaque%20nacional.>> Acesso em: 07/10/2022.

FISHERSCI, 2020. **Cation and Anions standard**. Disponível em: <<https://www.fishersci.com/us/en/catalog/search/products?keyword=six+cation+seven+anions+standard+ii>>. Acesso em: 13/11/2020.

FLEMING, Z. L. *et al.* Review: Untangling the influence of air-mass history in interpreting observed atmospheric composition. **Atmospheric Research**, v. 104–105, p. 1–39, 2012.

FLOCAS, H. *et al.* Synoptic and local scale atmospheric circulation associated with air pollution episodes in an urban Mediterranean area. **Theoretical and Applied Climatology**, v. 95, n. 3-4, p. 265-277, 2009.

FONSECA, K. *et al.* Impact of air pollution on myocardial remodeling in Chaga's disease. **Journal of the American College of Cardiology**, v. 73, n. 9 Supplement 1, p. 1025, 2019.

FORNARO, A. Águas de chuva: conceitos e breve histórico. Há chuva ácida no Brasil? **Revista USP**, n. 70, p. 78-87, 2006.

FOWLER, D. *et al.* Atmospheric composition change: ecosystems–atmosphere interactions. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 33, p. 5193-5267, 2009.

FREEMAN, B. *et al.* Mapping air quality zones for coastal urban centers. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 67, n. 5, p. 565–581, 2017.

FULLER, C. H. *et al.* Short-and medium-term associations of particle number concentration with cardiovascular markers in a Puerto Rican cohort. **Environmental research**, v. 166, p. 595-601, 2018.

FULLER, R. *et al.* Pollution and health: a progress update. **The Lancet Planetary Health**, v. 6, n. 6, p. e535–e547, 2022.

FUNDEMA. 2011. **Diagnóstico para implantação de um sistema de gestão atmosférica e de monitoramento da qualidade do ar no município de Joinville – SC**. Joinville, maio/2010.

FUZZI, S. *et al.* Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs. **Atmospheric chemistry and physics**, v. 15, n. 14, p. 8217-8299, 2015.

GAITA, S. M. *et al.* Source apportionment and seasonal variation of PM<sub>2.5</sub> in a Sub-Saharan African city: Nairobi, Kenya. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 14, n. 18, p. 9977-9991, 2014.

GALVÃO FILHO, J B. **A Indústria de fundição e o meio ambiente**. 2008. Disponível em: < <https://www.consultoriaambiental.com.br/pdf/pdf-02.pdf>>. Acesso em: 10/3/2021.

GAO, Y. *et al.* Characterization of atmospheric trace elements on PM<sub>2.5</sub> particulate matter over the New York–New Jersey harbor estuary. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 6, p. 1077-1086, 2002.

GATARI, M. J.; BOMAN, J.; WAGNER, A. Characterization of aerosol particles at an industrial background site in Nairobi, Kenya. **X-Ray Spectrometry: An International Journal**, v. 38, n. 1, p. 37-44, 2009.

GBD, 2022. Global Burden of Disease Study, 2019. **Global Burden of Disease Collaborative Network. Results**. Seattle, United States: Institute for Health Metrics and Evaluation (IHME). Disponível em: < <https://vizhub.healthdata.org/gbd-compare/>>. Acesso em: 20 abr. 2022.

GEORGE, J. *et al.* How does cardiovascular disease first present in women and men? Incidence of 12 cardiovascular diseases in a contemporary cohort of 1 937 360 people. **Circulation**, v. 132, n. 14, p. 1320-1328, 2015.

GIERÉ, R.; QUEROL, X. Solid particulate matter in the atmosphere. **Elements**, v. 6, n. 4, p. 215-222, 2010.

GINOUX, P. *et al.* Global-scale attribution of anthropogenic and natural dust sources and their emission rates based on MODIS Deep Blue aerosol products. **Reviews of Geophysics**, v. 50, n. 3, 2012.

GIORGINI, P. *et al.* Air pollution exposure and blood pressure: an updated review of the literature. **Current pharmaceutical design**, v. 22, n. 1, p. 28-51, 2016.

GLAVAS, S.; MOSCHONAS, N. Origin of observed acidic–alkaline rains in a wet-only precipitation study in a Mediterranean coastal site, Patras, Greece. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 19, p. 3089–3099, 2002.

GODOI, R. H. M. *et al.* Influence on the oxidative potential of a heavy-duty engine particle emission due to selective catalytic reduction system and biodiesel blend. **Science of The Total Environment**, v. 560–561, p. 179–185, 2016.

GODOY, A. R. L.; DA SILVA, A. E. A. Spatial patterns and temporal variations of pollutants at 56 air quality monitoring stations in the state of São Paulo, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 194, n. 12, p. 910, 2022.

GOYAL, P.; KRISHNA, T. V. B. P. S. R.; ANAND, S. Assimilative capacity and dispersion of pollutants in Delhi. **Proc. Indian Natl. Sci. Acad.**, 2003.

GOYAL, S. K.; RAO, CV C. Air assimilative capacity-based environment friendly siting of new industries—A case study of Kochi region, India. **Journal of environmental management**, v. 84, n. 4, p. 473-483, 2007.

GRANGE, S. **Averaging wind speeds and directions**. October, p. 12, 2014. DOI: 10.13140/RG.2.1.3349.2006.

GRANGE, S. K. *et al.* Source apportionment advances using polar plots of bivariate correlation and regression statistics. **Atmospheric Environment**, v. 145, p. 128–134, 2016.

GRGIC, I. **Metals in aerosols**. Environmental Chemistry of Aerosols, Oxford, Blackwell Publishing, p. 117-139, 2008.

GUERRA, F. P.; MIRANDA, R. M. Influência da meteorologia na concentração do poluente atmosférico PM<sub>2.5</sub> na RMRJ e na RMSP. In: **Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**, II. 2011.

GUIJARRO, J. A. 2019. **climatol**: Climate Tools (Series Homogenization and Derived Products). R package version 3.1.2. Disponível em: <<https://CRAN.R-project.org/package=climatol>>. Acesso em: 13/10/2020.

GUJRE, N. *et al.* Speciation, contamination, ecological and human health risks assessment of heavy metals in soils dumped with municipal solid wastes. **Chemosphere**, v. 262, p. 128013, 2021.

GUO, F. *et al.* Characteristics, sources, and health risks of trace metals in PM<sub>2.5</sub>. **Atmospheric Environment**, v. 289, p. 119314, 2022.

HAKANSON, L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. **Water research**, v. 14, n. 8, p. 975–1001, 1980.

HAND, J. L. *et al.* Increasing trends in wintertime particulate sulfate and nitrate ion concentrations in the Great Plains of the United States (2000–2010). **Atmospheric environment**, v. 55, p. 107-110, 2012.

HASHEMINASSAB, S. *et al.* Long-term source apportionment of ambient fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) in the Los Angeles Basin: A focus on emissions reduction from vehicular sources. **Environmental Pollution**, v. 193, p. 54-64, 2014.

HE, J. *et al.* Air pollution characteristics and their relation to meteorological conditions during 2014–2015 in major Chinese cities. **Environmental pollution**, v. 223, p. 484-496, 2017a.

HE, Q. *et al.* Characterization and source analysis of water-soluble inorganic ionic species in PM<sub>2.5</sub> in Taiyuan city, China. **Atmospheric Research**, v. 184, p. 48–55, 2017b.

HEI, 2022. Health Effects Institute. **Air Quality and Health In Cities: A State of Global Air Report 2022**. Boston, MA: Health Effects Institute. Disponível em: <<https://www.stateofglobalair.org/>>. Acesso em: 01/02/2023.

HENNIGAN, C. J. *et al.* A critical evaluation of proxy methods used to estimate the acidity of atmospheric particles. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 5, p. 2775–2790, 2015.

HENSCHER, S.; CHAN, G. **Health risks of air pollution in Europe** - HRAPIE project. Copenhagen, Denmark: World Health Organization, 2013.

HEO, J. *et al.* Source apportionments of PM<sub>2.5</sub> organic carbon using molecular marker Positive Matrix Factorization and comparison of results from different receptor models. **Atmospheric environment**, v. 73, p. 51-61, 2013.

HERMENEGILDO, M. K. **Determinação da concentração de metais presentes areia verde de fundição: Estudo de caso da Fundição TUPY S.A.** Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental e Sanitária). Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, 2011.

HERTEL, S. *et al.* Influence of short-term exposure to ultrafine and fine particles on systemic inflammation. **European journal of epidemiology**, v. 25, n. 8, p. 581-592, 2010.

HOENICKE, N. F. **O Distrito Industrial de Joinville/SC (1975-2007): análise crítica e propositiva.** 2007. Tese (Doutorado em Planejamento Urbano e Regional). Faculdade de Arquitetura e Urbanismo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

HONG, Y. *et al.* Effects of air pollutants on acute stroke mortality. **Environmental health perspectives**, v. 110, n. 2, p. 187-191, 2002.

HOPKE, P. K. A guide to positive matrix factorization. In: **Workshop on UNMIX and PMF as Applied to PM2.** 2000. p. 600.

HOPKE, P. K. Recent developments in receptor modeling. **Journal of Chemometrics: A Journal of the Chemometrics Society**, v. 17, n. 5, p. 255-265, 2003.

HOPKE, P. K. Review of receptor modeling methods for source apportionment. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 66, n. 3, p. 237-259, 2016.

HOPKE, P. K. *et al.* Global review of recent source apportionments for airborne particulate matter. **Science of The Total Environment**, v. 740, p. 140091, 2020.

HOPKE, P. K.; JAFFE, D. A. Letter to the Editor: Ending the Use of Obsolete Data Analysis Methods. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 20, n. 4, p. 688–689, 2020.

HOUZE, R. A. Orographic effects on precipitating clouds. **Reviews of Geophysics**, v. 50, n. 1, p. RG1001, 2012.

HSU, S. A. **Coastal Meteorology.** Encyclopedia of Physical Science and Technology. p.155–173, 2003. Elsevier. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B0122274105001149>>. Acesso em: 20/2/2023.

HSU, C.-Y. *et al.* Integrated analysis of source-specific risks for PM<sub>2.5</sub>-bound metals in urban, suburban, rural, and industrial areas. **Environmental Pollution**, v. 275, p. 116652, 2021.

HU, X. *et al.* Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM<sub>2.5</sub> in Nanjing, China. **Atmospheric Environment**, v. 57, p. 146–152, 2012.

IARC. International Agency for Research on Cancer. Outdoor air pollution. **IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans**. Volume 109. Lyon, 2013. Disponível em: < <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Outdoor-Air-Pollution-2015>>. Acesso em: 28/10/2019.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2021a. **Cidades@ Joinville**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sc/joinville/panorama>>. Acesso em: 02/03/2022.

\_\_\_\_\_. 2021b. **Geociências**. Disponível em: < <https://www.ibge.gov.br/geociencias/todos-os-produtos-geociencias.html>>. Acesso em: 01/12/2022.

\_\_\_\_\_. 2022. **Banco de Tabelas estatísticas**. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 01/12/2022.

IEA, 2022. International Energy Agency. **World Energy Balances: Overview**. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/world-energy-balances-overview>>. Acesso em: 24/03/2022.

IEMA. Instituto de Energia e Meio Ambiente, 2014. **1º Diagnóstico da rede de monitoramento da qualidade do ar no Brasil**. Disponível em: <[http://www.mma.gov.br/images/arquivo/80060/Diagnostico\\_Nete\\_de\\_Monitoramento\\_da\\_Qualidade\\_do\\_Ar.pdf](http://www.mma.gov.br/images/arquivo/80060/Diagnostico_Nete_de_Monitoramento_da_Qualidade_do_Ar.pdf)>. Acesso em: 19 set. 2019.

\_\_\_\_\_. **Plataforma da Qualidade do Ar**. Disponível em: <<http://www.qualidadedoar.org.br/>>. Acesso em: 17/10/2022.

IGNOTTI, E. *et al.* Impact on human health of particulate matter emitted from burnings in the Brazilian Amazon region. **Revista de saúde pública**, v. 44, p. 121-130, 2010.

IHME. Institute for Health Metrics and Evaluation. **Resources | State of Global Air**. Disponível em: <<https://www.stateofglobalair.org/resources>>. Acesso em: 2/3/2022.

INMET. Instituto Nacional de Meteorologia. **Nota Meteorológica São Paulo Capital**. Nota Meteorológica SP 7ºDisme/INMET – SP: 20/08/2019. Disponível em:< [http://www.inmet.gov.br/portal/notas\\_tecnicas/2019/nota\\_7dis\\_sp\\_20190820.pdf](http://www.inmet.gov.br/portal/notas_tecnicas/2019/nota_7dis_sp_20190820.pdf)>. Acesso em: 16/10/2019.

IPCC. Climate Change 2001. **The Scientific Basic**. Technical report, Cambridge. 2001.

\_\_\_\_\_. Climate Change 2013: **The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change** [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp.

\_\_\_\_\_. Climate Change 2021: **The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change** [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud,

Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T.K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Zhou (eds.)]. Cambridge United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2021.

IPPUJ. Fundação Instituto de Pesquisa e Planejamento para o Desenvolvimento Sustentável de Joinville. **Joinville Cidade em Dados 2016**. Prefeitura Municipal de Joinville. 2016, 158 p.

ISLAM, S. *et al.* Potential ecological risk of hazardous elements in different land-use urban soils of Bangladesh. **Science of The Total Environment**, v. 512–513, p. 94–102, 2015.

JACOB, D. J.; WINNER, D. A. Effect of climate change on air quality. **Atmospheric environment**, v. 43, n. 1, p. 51-63, 2009.

JACOBSON, M. Z.; JACOBSON, M. Z. **Atmospheric pollution: history, science, and regulation**. Cambridge University Press, 2002.

JAENICKE, R. Abundance of cellular material and proteins in the atmosphere. **Science**, v. 308, n. 5718, p. 73-73, 2005.

JANES, H.; SHEPPARD, L.; LUMLEY, T. Case-crossover analyses of air pollution exposure data: referent selection strategies and their implications for bias. **Epidemiology**, p. 717-726, 2005.

JANG, H. *et al.* Formation of fine particles enriched by V and Ni from heavy oil combustion: Anthropogenic sources and drop-tube furnace experiments. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 5, p. 1053-1063, 2007.

JEDRYCHOWSKI, W. A. *et al.* Effect of prenatal exposure to fine particulate matter on ventilatory lung function of preschool children of non-smoking mothers. **Paediatric and perinatal epidemiology**, v. 24, n. 5, p. 492-501, 2010.

JEDRYCHOWSKI, W. A. *et al.* Intrauterine exposure to fine particulate matter as a risk factor for increased susceptibility to acute broncho-pulmonary infections in early childhood. **International journal of hygiene and environmental health**, v. 216, n. 4, p. 395-401, 2013.

JEONG, C.–H. *et al.* Receptor model based identification of PM<sub>2.5</sub> sources in Canadian cities. **Atmospheric Pollution Research**, v. 2, n. 2, p. 158-171, 2011.

JIMENEZ-GUERRERO, P. *et al.* Isolating the effects of climate change in the variation of secondary inorganic aerosols (SIA) in Europe for the 21st century (1991–2100). **Atmospheric environment**, v. 45, n. 4, p. 1059-1063, 2011.

KARAGULIAN, F. *et al.* Contributions to cities' ambient particulate matter (PM): A systematic review of local source contributions at global level. **Atmospheric environment**, v. 120, p. 475-483, 2015.

KASSOMENOS, P. *et al.* Levels, sources and seasonality of coarse particles (PM<sub>10</sub>–PM<sub>2.5</sub>) in three European capitals – Implications for particulate pollution control. **Atmospheric Environment**, v. 54, p. 337–347, 2012.

KAUFMAN, Y.J.; TANRÉ, D.; BOUCHER, O. A satellite view of aerosols in the climate system. **Review Nature**, v.419, n. 6903, p. 215-223. 2002.

KEELER, B. L. *et al.* The social costs of nitrogen. **Science advances**, v. 2, n. 10, p. e1600219, 2016.

KESLER, S. E. Mineral supply and demand into the 21st century. In: **Proceedings for a Workshop on Deposit Modeling, Mineral Resource Assessment, and Their Role in Sustainable Development**. Circular. v.1294, p. 55-62. 2007.

KFOURY, A. *et al.* PM<sub>2.5</sub> source apportionment in a French urban coastal site under steelworks emission influences using constrained non-negative matrix factorization receptor model. **Journal of Environmental Sciences**, v. 40, p. 114-128, 2016.

KIM, E.-A.; KOH, B. Utilization of road dust chemical profiles for source identification and human health impact assessment. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 14259, 2020.

KIOUMOURTZOGLOU, M.A. *et al.* The association between air pollution and onset of depression among middle-aged and older women. **American journal of epidemiology**, v. 185, n. 9, p. 801-809, 2017.

KNOL, A. B. *et al.* Expert elicitation on ultrafine particles: likelihood of health effects and causal pathways. **Particle and Fibre Toxicology**, v. 6, n. 1, p. 19, 2009.

KNUCKLES, T. L.; CAMPLEN; M. J.; STANEK, L. W. Air Pollution and Cardiovascular Disease. **Comprehensive Toxicology**, Second Edition, edited by Charlene A. McQueen, Elsevier, Oxford, 2010, Volume 6, Pages 465–487.

KÖPPEN, W. **Climatologia**: com um estúdio de los climas de la tierra. New York: Laboratory of Climatology, 1948. 104 p. (Publications In: Climatology).

KORTEN, I. *et al.* Air pollution during pregnancy and lung development in the child. **Paediatric respiratory reviews**, v. 21, p. 38-46, 2017.

KRUPNICK, A. J. Challenges to managing air pollution. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, v. 71, n. 1, p. 13-23, 2008.

KRUPNOVA, T. G. *et al.* Elemental Composition of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> and Health Risks Assessment in the Industrial Districts of Chelyabinsk, South Ural Region, Russia. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 23, p. 12354, 2021.

KUHLBUSCH, T. A. J. *et al.* PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> mass concentration, chemical composition, and size distribution measurements at three different sites in the Ruhr-area, Germany. **Journal of Aerosol Science**, v. 30, p. S45-S46, 1999.

KUNDU, S.; STONE, E. A. Composition and sources of fine particulate matter across urban and rural sites in the Midwestern United States. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 16, n. 6, p. 1360-1370, 2014.

KUO, C. *et al.* Concentration and composition variations of metals in the outdoor PM<sub>10</sub> of elementary schools during river dust episodes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 21, p. 12354-12363, 2014.

- LABORDE, M. *et al.* Black carbon physical properties and mixing state in the European megacity Paris. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, n. 11, p. 5831-5856, 2013.
- LANCET. Air pollution and brain health: an emerging issue. *The Lancet*. **Neurology**, v. 17, n. 2, p. 103, 2018.
- LANDRIGAN, P. J. *et al.* The Lancet Commission on pollution and health. **The Lancet**, v. 391, n. 10119, p. 462-512, 2018.
- LANG-YONA, N. *et al.* Changes in atmospheric CO<sub>2</sub> influence the allergenicity of *Aspergillus fumigatus*. **Global change biology**, v. 19, n. 8, p. 2381-2388, 2013.
- LANKI, T. *et al.* Associations of traffic related air pollutants with hospitalisation for first acute myocardial infarction: the HEAPSS study. **Occupational and environmental medicine**, v. 63, n. 12, p. 844-851, 2006.
- LEDOUX, F. *et al.* Contributions of local and regional anthropogenic sources of metals in PM<sub>2.5</sub> at an urban site in northern France. **Chemosphere**, v. 181, p. 713-724, 2017.
- LEE, B. K.; HIEU, N. T. Seasonal ion characteristics of fine and coarse particles from an urban residential area in a typical industrial city. **Atmospheric Research**, v. 122, p. 362-377, 2013.
- LELIEVELD, J. *et al.* The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. **Nature**, v. 525, n. 7569, p. 367, 2015.
- LENSCHOW, P. *et al.* Some ideas about the sources of PM<sub>10</sub>. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. S23-S33, 2001.
- LEVY, I. *et al.* A five-year study of coastal recirculation and its effect on air pollutants over the East Mediterranean region. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 113, n. D16, 2008. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2007JD009529>>. Acesso em: 4/11/2021.
- LEVY, I. *et al.* Differing atmospheric scales of motion and their impact on air pollutants. *International Journal of Climatology*, v. 30, n. 4, p. 612-619, 2010.
- LI, H. *et al.* Particle size distribution and characteristics of heavy metals in road-deposited sediments from Beijing Olympic Park. **Journal of Environmental Sciences**, v. 32, p. 228-237, 2015.
- LI, H.-H. *et al.* Pollution characteristics and risk assessment of human exposure to oral bioaccessibility of heavy metals via urban street dusts from different functional areas in Chengdu, China. **Science of The Total Environment**, v. 586, p. 1076-1084, 2017.
- LI, H. *et al.* Pollution characteristics and ecological risk assessment of 11 unheeded metals in sediments of the Chinese Xiangjiang River. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 41, n. 3, p. 1459-1472, 2019.
- LI, J. *et al.* Modification of the effects of air pollutants on mortality by temperature: a systematic review and meta-analysis. **Science of The Total Environment**, v. 575, p. 1556-1570, 2017.

LI, J.; CARLSON, B. E.; YUNG, Y. L.; et al. Scattering and absorbing aerosols in the climate system. **Nature Reviews Earth & Environment**, v. 3, n. 6, p. 363–379, 2022.

LI, J.; WU, M.; LI, Y.; et al. Reinforcement of Secondary Circulation by Aerosol Feedback and PM<sub>2.5</sub> Vertical Exchange in the Atmospheric Boundary Layer. **Geophysical Research Letters**, v. 48, n. 16, 2021. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2021GL094465>>. Acesso em: 20/2/2023.

LI, Y. *et al.* Ambient temperature enhanced acute cardiovascular-respiratory mortality effects of PM<sub>2.5</sub> in Beijing, China. **International journal of biometeorology**, v. 59, n. 12, p. 1761-1770, 2015.

LI, Y. *et al.* Effect of particulate matter air pollution on C-reactive protein: a review of epidemiologic studies. **Reviews on Environmental Health**, v. 27, Issue 2-3, 2012.

LIM, J. *et al.* Airborne PM<sub>10</sub> and metals from multifarious sources in an industrial complex area. **Atmospheric Research**, v. 96, n. 1, p. 53-64, 2010.

LIN, Y. C. *et al.* Causes of the elevated nitrate aerosol levels during episodic days in Taichung urban area, Taiwan. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 13, p. 1632–1640, 2010.

LIN, Z. *et al.* Fine particulate matter constituents and blood pressure in patients with chronic obstructive pulmonary disease: A panel study in Shanghai, China. **Environmental research**, v. 159, p. 291-296, 2017.

LÍNARES, C.; DIAZ, J. Short-term effect of concentrations of fine particulate matter on hospital admissions due to cardiovascular and respiratory causes among the over-75 age group in Madrid, Spain. **Public Health**, v. 124, n. 1, p. 28-36, 2010.

LIPPMANN, M. *et al.* National Particle Component Toxicity (NPACT) Initiative: integrated epidemiologic and toxicologic studies of the health effects of particulate matter components. **Research report** (Health Effects Institute). n. 177, p. 5–13, 2013. United States.

LIU, B. *et al.* Ecological risk assessment and heavy metal contamination in the surface sediments of Haizhou Bay, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 163, p. 111954, 2021.

LIU, C. *et al.* Ambient exposure to criteria air pollutants and risk of death from bladder cancer in Taiwan. **Inhalation toxicology**, v. 21, n. 1, p. 48-54, 2009.

LIU, J. *et al.* Evaluation of factors controlling long-range transport of black carbon to the Arctic. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 116, n. D4, 2011.

LOCOSSELLI, G. M. *et al.* The role of air pollution and climate on the growth of urban trees. **Science of the Total Environment**, v. 666, p. 652-661, 2019.

LOPES, T. B. M. *et al.* Pre-and postnatal exposure of mice to concentrated urban PM<sub>2.5</sub> decreases the number of alveoli and leads to altered lung function at an early stage of life. **Environmental pollution**, v. 241, p. 511-520, 2018.

LOUWIES, T. *et al.* Blood pressure changes in association with black carbon exposure in a panel of healthy adults are independent of retinal microcirculation. **Environment international**, v. 75, p. 81-86, 2015.

LPAE/LAPAt. **Avaliação dos aspectos ambientais, de saúde e sócio-econômicos envolvidos com a implementação do PROCONVE em seis Regiões Metropolitanas** – Relatório de Estudo: 2009.

LU, R.; TURCO, R. P. Air pollutant transport in a coastal environment—II. Three-dimensional simulations over Los Angeles basin. **Atmospheric Environment**, v. 29, n. 13, p. 1499-1518, 1995.

LU, J. G. *et al.* Polluted morality: Air pollution predicts criminal activity and unethical behavior. **Psychological science**, v. 29, n. 3, p. 340-355, 2018.

LUAN, T. *et al.* Below-cloud aerosol scavenging by different-intensity rains in Beijing city. **Journal of Meteorological Research**, v. 33, n. 1, p. 126-137, 2019.

LUO, X. *et al.* Impacts of atmospheric particulate matter pollution on environmental biogeochemistry of trace metals in soil-plant system: A review. **Environmental Pollution**, v. 255, p. 113138, 2019.

MAANAN *et al.* Environmental and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Nador lagoon, Morocco. **Ecological Indicators**, v. 48, p. 616–626, 2015.

MAGALHÃES, S.; BAUMGARTNER, J.; WEICHENTHAL, S. Impacts of exposure to black carbon, elemental carbon, and ultrafine particles from indoor and outdoor sources on blood pressure in adults: A review of epidemiological evidence. **Environmental research**, v. 161, p. 345-353, 2018.

MAHOWALD, N. *et al.* The size distribution of desert dust aerosols and its impact on the Earth system. **Aeolian Research**, v. 15, p. 53-71, 2014.

MANNUCCI, P.; FRANCHINI, M. Health Effects of Ambient Air Pollution in Developing Countries. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. 9, p. 1048, 2017.

MANOLI, E. *et al.* Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 6, p. 949-961, 2002.

MANOUSAKAS, M. *et al.* Assessment of PM<sub>2.5</sub> sources and their corresponding level of uncertainty in a coastal urban area using EPA PMF 5.0 enhanced diagnostics. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 155-164, 2017.

MASIOL, M. *et al.* Determining the influence of different atmospheric circulation patterns on PM<sub>10</sub> chemical composition in a source apportionment study. **Atmospheric environment**, v. 63, p. 117-124, 2012.

MASIOL, M. *et al.* Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> chemically speciated mass and particle number concentrations in New York City. **Atmospheric Environment**, v. 148, p. 215-229, 2017.

MASON, B. **Principles of geochemistry**. 1966.

- MATTHIAS, V. *et al.* Modeling emissions for three-dimensional atmospheric chemistry transport models. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 68, n. 8, p. 763-800, 2018.
- MBENGUE, S.; ALLEMAN, L. Y.; FLAMENT, P. Size-distributed metallic elements in submicronic and ultrafine atmospheric particles from urban and industrial areas in northern France. **Atmospheric Research**, v. 135, p. 35-47, 2014.
- MBENGUE, S. *et al.* Metal-bearing fine particle sources in a coastal industrialized environment. **Atmospheric Research**, v. 183, p. 202-211, 2017.
- MELAS, D.; KAMBEZIDIS, H. D. The depth of the internal boundary layer over an urban area under sea-breeze conditions. **Boundary-Layer Meteorology**, v. 61, n. 3, p. 247-264, 1992.
- MELLO, Y. *et al.* Distribuição de precipitação pluviométrica na região de Joinville. **Estudos Geográficos: Revista Eletrônica de Geografia**, v. 13, n. 1, p. 78-93, 2015.
- MELLO, Y. R. *et al.* **Distribuição de precipitação pluviométrica na região de Joinville**. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geografia) - Universidade da Região de Joinville, Joinville, 2013.
- MELLO, Y. R. **Distribuição de precipitação pluviométrica média na região da serra do mar de Santa Catarina e sua relação com a orografia**. Tese (Doutorado em Geografia). 2020
- MENG, Z. *et al.* Seasonal Variation of Ammonia and Ammonium Aerosol at a Background Station in the Yangtze River Delta Region, China. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 14, n. 3, p. 756-766, 2014.
- MENZ, F. C.; SEIP, H. M. Acid rain in Europe and the United States: an update. **Environmental Science & Policy**, v. 7, n. 4, p. 253-265, 2004.
- MESONET. **ASOS-AWOS-METAR Data Download**. Disponível em: <[https://mesonet.agron.iastate.edu/request/download.phtml?network=BR\\_\\_ASOS](https://mesonet.agron.iastate.edu/request/download.phtml?network=BR__ASOS)>. Acesso em: 2/3/2022.
- MICHIGAN, S. **Cleanup Criteria and Screening Levels: Development and application**. Disponível em: <<https://www.michigan.gov/egle/about/organization/remediation-and-redevelopment/remediation-and-investigation/cleanup-criteria>>. Acesso em: 13/9/2022.
- MILLER, M. R.; SHAH, A. S. V. **Ambient particles and cerebrovascular disease**. Inflammation, Aging, and Oxidative Stress. Springer, Cham, 2016. p. 133-160.
- MILLER, S. T. K. *et al.* **Sea breeze: Structure, forecasting, and impacts**. Reviews of geophysics, v. 41, n. 3, 2003.
- MISSAGIA, S. *et al.* Evaluation of peak expiratory flow in adolescents and its association with inhalable particulate in a Brazilian medium-sized city. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v. 21, p. e180009, 2018.
- MOFFET, R. C. *et al.* Characterization of aerosols containing Zn, Pb, and Cl from an industrial region of Mexico City. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 19, p. 7091-7097, 2008.

- MOHAN, M.; BHATI, S. Wind Flow Conditions as an Indicator to Assimilative Capacities of Urban Airsheds towards Atmospheric Pollution Potential. **Journal of Civil & Environmental Engineering**, v. 01, n. S1, 2013. Disponível em: <<https://www.omicsonline.org/open-access/wind-flow-conditions-as-an-indicator-to-assimilative-capacities-of-urban-airsheds-towards-atmospheric-pollution-potential-2165-784X.S1-003.php?aid=11234>>. Acesso em: 2/3/2022.
- MOHIUDDIN, K. *et al.* Characterisation of trace metals in atmospheric particles in the vicinity of iron and steelmaking industries in Australia. **Atmospheric environment**, v. 83, p. 72-79, 2014.
- MÖLLER, D. The Na/Cl ratio in rainwater and the seasalt chloride cycle. **Tellus B**, v. 42, n. 3, p. 254-262, 1990.
- MÜELLER, G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. **Geojournal**, v. 2, p. 108-118, 1969.
- MUGICA, V. *et al.* PM composition and source reconciliation in Mexico City. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 32, p. 5068-5074, 2009.
- MURTY, B. P.; TANGIRALA, R. S. An assessment of the assimilative capacity of the atmosphere at Delhi. **Atmospheric Environment**. Part A. General Topics, v. 24, n. 4, p. 845-848, 1990.
- NAIR, P. R. *et al.* Chemical composition of aerosols over peninsular India during winter. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 34, p. 6477-6493, 2006.
- NASCIMENTO, A. P. *et al.* Associação entre concentração de partículas finas na atmosfera e doenças respiratórias agudas em crianças. **Revista de Saúde Pública**, v. 51, p. 3, 2017.
- NIOSH. **NIOSH 0500** – Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition. Disponível em: <<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/method-cas0.html>>. Acesso em: 2/3/2022.
- NOAA. **Global NOAA-NCEP/NCAR reanalysis data**. Disponível em: <<ftp://arlftp.arlhq.noaa.gov/pub/archives/reanalysis/>>. .
- NOGUEIRA, M. **Estudo de brisas e depressões térmicas: aplicação à Península Ibérica**. 59 p. Tese (Doutorado em Meteorologia). Universidade de Lisboa, Lisboa, 2009.
- NORDBERG, G. F. *et al.* **Handbook on the Toxicology of Metals: Volume I: General Considerations** - 5th Edition. Elsevier, 2021.
- NORRIS, G. *et al.* **EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide**. Prepared for the US Environmental Protection Agency Office of Research and Development, Washington, DC Washington, DC, 2014.
- NSC Total, Redação. **Frota de veículos deve chegar a 5 milhões até o fim do ano em SC**. Acesso em: <<https://www.nsctotal.com.br/noticias/frota-de-veiculos-deve-chegar-a-5-milhoes-ate-o-fim-do-ano-em-sc>>. Acesso em: 08 out. 2019.

NY, M. T.; LEE, B. Size distribution of airborne particulate matter and associated metallic elements in an urban area of an industrial city in Korea. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 11, n. 6, p. 643-653, 2011.

OBERDÖRSTER, G. *et al.* Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. **Environmental health perspectives**, v. 113, n. 7, p. 823, 2005.

O'DOWD, C. D. *et al.* Marine aerosol, sea-salt, and the marine sulphur cycle: A short review. **Atmospheric Environment**, v. 31, n. 1, p. 73-80, 1997.

OEHHA. California Office of Environmental. **Health Air Toxics Hot Spots Program Risk Assessment Guidelines**. 2012. Disponível em: <<https://oehha.ca.gov/air/crnrr/notice-adoption-technical-support-document-exposure-assessment-and-stochastic-analysis-aug>>. Acesso em: 13/9/2022.

\_\_\_\_\_. **Health Hazard Assessment**. Disponível em: <<https://oehha.ca.gov/air/chemicals>>. Acesso em: 10/10/2019.

\_\_\_\_\_. **Lead and Lead Compounds**. Disponível em: <<https://oehha.ca.gov/chemicals/lead-and-lead-compounds>>. Acesso em: 13/9/2022a.

\_\_\_\_\_. **Chromium, Trivalent (Inorganic Water-Soluble Compounds) Reference Exposure Levels (RELS) Document** - Scientific Review Panel on Toxic Air Contaminants (SRP) Review Draft. Disponível em: <<https://oehha.ca.gov/air/document/chromium-trivalent-inorganic-water-soluble-compounds-reference-exposure-levels-rels>>. Acesso em: 13/9/2022b.

OLIVEIRA, A. A. F. de *et al.* Genotoxic and epigenotoxic effects in mice exposed to concentrated ambient fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) from Sao Paulo city, Brazil. **Particle and Fibre Toxicology**, 2018.

OLIVEIRA, T. M. N. *et al.* Integridade ambiental da Baía da Babitonga: características físico-químicas, microbiológicas e ecotoxicidade. **Diagnóstico ambiental da Baía da Babitonga**. p.256, 2006. Joinville: Editora da Univille.

OLIVEIRA, V. V. **Análise gravimétrica e avaliação de metais traço presentes em material particulado coletado durante abertura dos fornos de uma indústria de fundição**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental e Sanitária). Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, 2009.

OLIVEIRA-FONOFF, A. M. *et al.* The role of air pollution in myocardial remodeling. **PLoS one**, v. 12, n. 4, p. e0176084, 2017.

OMS. Organização Mundial da Saúde. **Health Relevance of Particulate Matter from Various Sources**. Copenhagen: OMS Regional Office for Europe. 2007. Disponível em: <[https://www.euro.who.int/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0007/78658/E90672.pdf](https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0007/78658/E90672.pdf)>. Acesso em: 10/4/2022.

\_\_\_\_\_. **WHO Review of evidence on health aspects of air pollution** – REVIHAAP Project. World Health Organization, Copenhagen, Denmark, 2013. Disponível em: <[https://www.euro.who.int/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0004/193108/REVIHAAP-Final-technical-report-final-version.pdf](https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0004/193108/REVIHAAP-Final-technical-report-final-version.pdf)>. Acesso em: 10/4/2022.

\_\_\_\_\_. **Evolution of OMS air quality guidelines: past, present and future.** Copenhagen: OMS Regional Office for Europe; 2017. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/handle/10665/341912>>. Acesso em: 10/4/2022.

\_\_\_\_\_. **WHO global air quality guidelines:** particulate matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. World Health Organization. World Health Organization, 2021. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/handle/10665/345329>>. Acesso em: 10/4/2022.

\_\_\_\_\_. **Billions of people still breathe unhealthy air: new WHO data.** Disponível em: <<https://www.who.int/news/item/04-04-2022-billions-of-people-still-breathe-unhealthy-air-new-who-data>>. Acesso em: 10/04/2022a.

\_\_\_\_\_. **Air Pollution.** Disponível em: <<https://www.who.int/data/gho/data/themes/air-pollution>>. Acesso em: 10/04/2022b.

\_\_\_\_\_. **Ambient Air Pollution.** Disponível em: <<https://www.who.int/data/gho/data/themes/topics/indicator-groups/indicator-group-details/GHO/ambient-air-pollution>>. Acesso em: 10/04/2022c.

OMS *et al.* **Inorganic chromium(III) compounds.** Concise international chemical assessment document; 76., 2009. World Health Organization. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/handle/10665/44090>>. Acesso em: 15/2/2022.

ORAVISJÄRVI, K. *et al.* Source contributions to PM<sub>2.5</sub> particles in the urban air of a town situated close to a steel works. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 8, p. 1013-1022, 2003.

OSHIMA, N.; KOIKE, M. Development of a parameterization of black carbon aging for use in general circulation models. **Geoscientific Model Development**, v. 6, n. 2, p. 263-282, 2013.

PAATERO, P.; TAPPER, U. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. **Environmetrics**, v. 5, n. 2, p. 111-126, 1994.

PAATERO, P.; HOPKE, P. K. Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. **Analytica Chimica Acta**, v. 490, n. 1-2, p. 277-289, 2003.

PAATERO, P. *et al.* Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions. **Atmospheric Measurement Techniques**, v. 7, n. 3, p. 781, 2014.

PAN, Y. *et al.* A one-year comprehensive characteristics of water soluble inorganic ions in PM<sub>2.5</sub> from a typical mountainous city. **Atmospheric Pollution Research**, v. 11, n. 11, p. 1883-1890, 2020.

PANDA, S.; NAGENDRA, SM S. Assimilative capacity-based emission load management in a critically polluted industrial cluster. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 67, n. 12, p. 1353-1363, 2017.

PANDIS, S. N. *et al.* The smog-fog-smog cycle and acid deposition. **Journal of Geophysical Research**, v. 95, n. D11, p. 18489, 1990.

PARASKEVOPOULOU, D. *et al.* Sources of atmospheric aerosol from long-term measurements (5 years) of chemical composition in Athens, Greece. **Science of The Total Environment**, v. 527–528, p. 165–178, 2015.

PARKER, D. J. **Mesoscale Meteorology**:| Overview. Encyclopedia of Atmospheric Sciences. p.1237–1243, 2003. Elsevier. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B0122270908004784>>. Acesso em: 20/2/2023.

PARENT, M. *et al.* Traffic-related air pollution and prostate cancer risk: a case–control study in Montreal, Canada. **Occupational and environmental medicine**, v. 70, n. 7, p. 511-518, 2013.

PASCAL, M. *et al.* A Review of the Epidemiological Methods Used to Investigate the Health Impacts of Air Pollution around Major Industrial Areas. **Journal of Environmental and Public Health**, v. 2013, p. 1–17, 2013.

PATEL, D. *et al.* Joint effect of heatwaves and air quality on emergency department attendances for vulnerable population in Perth, Western Australia, 2006 to 2015. **Environmental research**, v. 174, p. 80-87, 2019.

PATERAKI, St. *et al.* Ions species size distribution in particulate matter associated with VOCs and meteorological conditions over an urban region. **Chemosphere**, v. 72, n. 3, p. 496-503, 2008.

PATERAKI, St. *et al.* The role of meteorology on different sized aerosol fractions (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5–10</sub>). **Science of the Total Environment**, v. 419, p. 124-135, 2012.

PATHAK, R. K. *et al.* Summertime PM<sub>2.5</sub> ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, n. 5, p. 1711–1722, 2009. Copernicus GmbH.

PAULIQUEVIS, T. *et al.* O papel das partículas de aerossol no funcionamento do ecossistema amazônico. **Ciência e Cultura**, v. 59, n. 3, p. 48-50, 2007.

PAULIQUEVIS, T. *et al.* Aerosol and precipitation chemistry measurements in a remote site in Central Amazonia: the role of biogenic contribution. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, n. 11, p. 4987-5015, 2012.

PBMC. **Base científica das mudanças climáticas**. Contribuição do Grupo de Trabalho 1 do Painel Brasileiro de Mudanças Climáticas ao Primeiro Relatório da Avaliação Nacional sobre Mudanças Climáticas [Ambrizzi, T., Araujo, M. (eds.)]. COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 464 pp. 2014:

PEIXOTO, M. S. **Análise do estresse oxidativo e morte celular por material particulado da queima da Amazônia e compostos isolados**. 2016. 83 p. Dissertação (Mestrado em Bioquímica). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

PEKEY, B. *et al.* Indoor/outdoor concentrations and elemental composition of PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub> in urban/industrial areas of Kocaeli City, Turkey. **Indoor air**, v. 20, n. 2, p. 112-125, 2010.

PENG, S.; WATANABE, H. Analysis and Mapping of Sea Breeze Event Time in Coastal Cities: A Case Study of Sendai. **Atmosphere**, v. 13, n. 9, p. 1484, 2022.

PÉREZ, I. A. *et al.* Key Points in Air Pollution Meteorology. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 22, p. 8349, 2020.

PETERS, A. *et al.* Increased particulate air pollution and the triggering of myocardial infarction. **Circulation**, v. 103, n. 23, p. 2810-2815, 2001.

PIELKE, R. A. **Mesoscale Meteorological Modelling**. Orlando Academic Press, 1984.

PIRES, D. O. **Inventário de emissões atmosféricas de fontes estacionárias e sua contribuição para a poluição do ar na região metropolitana do Rio de Janeiro**. 2005. 193 p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

POLEZER, G. **Materiais antropogênicos suspensos na atmosfera de Curitiba**. 2015. 147 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

POLEZER, G. *et al.* The influence that different urban development models has on PM<sub>2.5</sub> elemental and bioaccessible profiles. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 14846, 2019.

POLEZER, G. *et al.* The new WHO air quality guidelines for PM<sub>2.5</sub>: predicament for small/medium cities. **Environmental Geochemistry and Health**, 2022. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s10653-022-01307-8>>. Acesso em: 28/9/2022.

POLISSAR, A. V. *et al.* Atmospheric aerosol over Vermont: chemical composition and sources. **Environmental science & technology**, v. 35, n. 23, p. 4604-4621, 2001.

POPE III, C. A. *et al.* Cardiovascular mortality and long-term exposure to particulate air pollution: epidemiological evidence of general pathophysiological pathways of disease. **Circulation**, v. 109, n. 1, p. 71-77, 2004.

POPE III, C. A.; DOCKERY, D. W. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 56, n. 6, p. 709-742, 2006.

PORTER, W. C. *et al.* Investigating the observed sensitivities of air-quality extremes to meteorological drivers via quantile regression. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 18, p. 10349-10366, 2015.

PÖRTNER, H. O. *et al.*, 2022. **Climate Change 2022: Impacts, Adaptation, and Vulnerability**. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, PIK: Potsdam-Institut für Klimafolgenforschung. Disponível em: <<https://policycommons.net/artifacts/2679314/climate-change-2022/3702620/>>. Acesso em: 18/11/2022.

POSSAMAI, T. Entrevista [out. 2014]; Entrevistador: Jéssica C. S. Silva. Joinville, 2014

POWER, M. C. *et al.* The relation between past exposure to fine particulate air pollution and prevalent anxiety: observational cohort study. **bmj**, v. 350, p. h1111, 2015.

PRAVIA-SARABIA, E. *et al.* On the role of aerosols in the production of orographically-induced extreme rainfall in near-maritime environments. **Atmospheric Research**, v. 268, p. 106001, 2022.

PRENNI, A. J. *et al.* Relative roles of biogenic emissions and Saharan dust as ice nuclei in the Amazon basin. **Nature Geoscience**, v. 2, p. 402-405. mai. 2009.

PRÜSS-USTÜN, A. *et al.* **Preventing Disease Through Healthy Environments: A Global Assessment of the Burden of Disease Through Environmental Risks**. OMS, Geneva, 2016. Disponível em: <<https://www.who.int/publications/i/item/9789241565196>>. Acesso em: 10/4/2022.

PUTAUD, J. P. *et al.* A European aerosol phenomenology–3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 10, p. 1308-1320, 2010.

QI, L. *et al.* Seasonal variations and sources of 17 aerosol metal elements in suburban Nanjing, China. **Atmosphere**, v. 7, n. 12, p. 153, 2016.

R CORE TEAM. **R: a Language and Environment for Statistical Computing**. R Foundation for Statistical Computing, 2022. Disponível em: <<https://www.r-project.org/>>.

RAASCHOU-NIELSEN, O. *et al.* Air pollution from traffic and cancer incidence: a Danish cohort study. **Environmental health**, v. 10, n. 1, p. 67, 2011.

RAMA KRISHNA, T. V. B. P. S.; REDDY, M. K.; REDDY, R. C.; SINGH, R. N. Assimilative capacity and dispersion of pollutants due to industrial sources in Visakhapatnam bowl area. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 39, p. 6775–6787, 2004.

RAMANATHAN, V. *et al.* Atmospheric brown clouds: Impacts on South Asian climate and hydrological cycle. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 102, n. 15, p. 5326-5333, 2005.

RAZ, R. *et al.* Autism spectrum disorder and particulate matter air pollution before, during, and after pregnancy: a nested case–control analysis within the Nurses' Health Study II cohort. **Environmental health perspectives**, v. 123, n. 3, p. 264-270, 2014.

REDING, K. W. *et al.* Breast cancer risk in relation to ambient air pollution exposure at residences in the Sister Study Cohort. **Cancer Epidemiology and Prevention Biomarkers**, v. 24, n. 12, p. 1907-1909, 2015.

REIS, C. R. G.; NARDOTO, G. B.; OLIVEIRA, R. S. Global overview on nitrogen dynamics in mangroves and consequences of increasing nitrogen availability for these systems. **Plant and Soil**, v. 410, n. 1–2, p. 1–19, 2017.

REQUIA, W. J. *et al.* Health impacts of wildfire-related air pollution in Brazil: a nationwide study of more than 2 million hospital admissions between 2008 and 2018. **Nature communications**, v. 12, n. 1, p. 6555, 2021.

RIEMER, N. *et al.* Estimating black carbon aging time-scales with a particle-resolved aerosol model. **Journal of Aerosol Science**, v. 41, n. 1, p. 143-158, 2010.

RIFFAULT, V. *et al.* Fine and ultrafine particles in the vicinity of industrial activities: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 21, p. 2305-2356, 2015.

RIZZO, M. J.; SCHEFF, P. A. Fine particulate source apportionment using data from the USEPA speciation trends network in Chicago, Illinois: comparison of two source apportionment models. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 29, p. 6276-6288, 2007.

RIZZOLO, J. A. *et al.* Soluble iron nutrients in Saharan dust over the central Amazon rainforest. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 17, n. 4, p. 2673-2687, 2017.

RÖCKSTROM, J., *et al.* 2009. A safe operating space for humanity. **Nature**, v. 461, n. 7263, p. 472-475.

ROSENFELD, D.; GIVATI, A. Evidence of orographic precipitation suppression by air pollution-induced aerosols in the western United States. **Journal of applied meteorology and climatology**, v. 45, n. 7, p. 893-911, 2006.

ROLPH, G. *et al.* Real-time Environmental Applications and Display sYstem: READY. **Environmental Modelling & Software**, v. 95, p. 210–228, 2017.

ROY, D. *et al.* Carcinogenic and non-carcinogenic risks from PM<sub>10</sub>-and PM<sub>2.5</sub>-Bound metals in a critically polluted coal mining area. **Atmospheric Pollution Research**, v. 10, n. 6, p. 1964–1975, 2019.

RÜCKERL, R. *et al.* Health effects of particulate air pollution: a review of epidemiological evidence. **Inhalation toxicology**, v. 23, n. 10, p. 555-592, 2011.

RÜCKERL, R. *et al.* Association of novel metrics of particulate matter with vascular markers of inflammation and coagulation in susceptible populations—results from a panel study. **Environmental research**, v. 150, p. 337-347, 2016.

RUSSO, A. *et al.* The unprecedented 2014 Legionnaires' disease outbreak in Portugal: atmospheric driving mechanisms. **International Journal of Biometeorology**, v. 62, n. 7, p. 1167–1179, 2018.

RUSSO, A. *et al.* Coastal recirculation potential affecting air pollutants in Portugal: The role of circulation weather types. **Atmospheric Environment**, v. 135, p. 9–19, 2016.

RYU, J. *et al.* The impact of heavy metal pollution gradients in sediments on benthic macrofauna at population and community levels. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 10, p. 2622–2629, 2011.

SAFETY & CHEMICALS **Inorganic chromium(VI) compounds**. Concise international chemical assessment document ; 78., 2013. World Health Organization. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/handle/10665/90560>>. Acesso em: 10/10/2022.

SAH, D. *et al.* Pollution characteristics, human health risk through multiple exposure pathways, and source apportionment of heavy metals in PM<sub>10</sub> at Indo-Gangetic site. **Urban Climate**, v. 27, p. 149–162, 2019.

SALAMEH, D. *et al.* PM<sub>2.5</sub> chemical composition in five European Mediterranean cities: a 1-year study. **Atmospheric Research**, v. 155, p. 102-117, 2015.

SALDANHA, R. F.; BASTOS, R. R.; BARCELLOS, C. Pacote para download e pré-processamento de microdados do Departamento de Informática do SUS (DATASUS). **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro , v. 35, n. 9, e00032419, 2019 .

SALDIVA, P. H. N. *et al.* 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.

SALDIVA, S. *et al.* Small-Scale Variations in Urban Air Pollution Levels Are Significantly Associated with Premature Births: A Case Study in São Paulo, Brazil. **International journal of environmental research and public health**, v. 15, n. 10, p. 2236, 2018.

SAMEK, L. *et al.* Chemical content and estimated sources of fine fraction of particulate matter collected in Krakow. **Air Quality, Atmosphere & Health**, v. 10, n. 1, p. 47–52, 2017.

SANTOS-SILVA, J. C. **jessicajcss/air-pollution-environmental-constraints**: original script. , 6. abr. 2022. Zenodo. Disponível em: <<https://zenodo.org/record/6416324>>. Acesso em: 6/4/2022.

SANTOS-SILVA, J. C. *et al.* **Diagnóstico ambiental da dinâmica atmosférica atuante sobre o município de Joinville/SC**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental e Sanitária): Universidade da Região de Joinville (Univille), Santa Catarina. 2014.

SANTOS-SILVA, J. C. *et al.* A new strategy for risk assessment of PM<sub>2.5</sub>-bound elements by considering the influence of wind regimes [dataset]. **Mendeley Data**. Disponível em: <<https://doi.org/10.17632/szgtbzwpy8.3>>. Acesso em: 29/9/2022.

SCHAUER, J. J. *et al.* **Characterization of metals emitted from motor vehicles**. Research report (Health Effects Institute), n. 133, p. 1-76; discussion 77-88, 2006.

SCHULZ, M. *et al.* Atmospheric transport and deposition of mineral dust to the ocean: implications for research needs. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 19, p. 10390-10404, 2012.

SCHWARTZ, J.; FONG, K.; ZANOBBETTI, A. A national multicity analysis of the causal effect of local pollution, NO<sub>2</sub>, and PM<sub>2.5</sub> on mortality. **Environmental health perspectives**, v. 126, n. 8, p. 087004, 2018.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. John Wiley & Sons, 2016.

SEO, H. J. *et al.* Study on Chemical Removal of Nitric Oxide (NO) as a Main Cause of Fine Dust (Air Pollution) and Acid Rain. **Applied Science and Convergence Technology**, v. 26, n. 6, p. 218-222, 2017.

SEPUD. Secretaria de Planejamento Urbano e Desenvolvimento Sustentável. **Joinville Cidade em Dados 2017**. Prefeitura Municipal de Joinville. 2017, 73 p. Disponível em: <<https://www.joinville.sc.gov.br/wp-content/uploads/2016/01/Joinville-Cidade-em-Dados-2017.pdf>>. Acesso em: 10/5/2021.

\_\_\_\_\_. **Joinville Cidade em Dados 2020**. Disponível em: <<https://www.joinville.sc.gov.br/publicacoes/joinville-cidade-em-dados-2020/>>. Acesso em: 10/5/2021.

SHAIR, F. H. *et al.* Transport and dispersion of airborne pollutants associated with the land breeze-sea breeze system. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 16, n. 9, p. 2043-2053, 1982.

SHALTOUT, A. A. *et al.* Elemental composition of PM<sub>2.5</sub> particles sampled in industrial and residential areas of Taif, Saudi Arabia. **Aerosol Air Quality Research**, v. 13, n. 4, p. 1356-1364, 2013.

SHEN, J.-S.; WANG, Q.; SHEN, H.-P. Does Industrial Air Pollution Increase Health Care Expenditure? Evidence From China. **Frontiers in Public Health**, v. 9, p. 695664, 2021.

SHI, L. *et al.* Low-concentration PM<sub>2.5</sub> and mortality: estimating acute and chronic effects in a population-based study. **Environmental health perspectives**, v. 124, n. 1, p. 46, 2016.

SHON, Z.-H. *et al.* Relationship between water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> and their precursor gases in Seoul megacity. **Atmospheric Environment**, v. 59, p. 540–550, 2012.

SIDDIKA, N. *et al.* Prenatal ambient air pollution exposure and the risk of stillbirth: systematic review and meta-analysis of the empirical evidence. **Occupational and environmental medicine**, v. 73, n. 9, p. 573-581, 2016.

SIDDIQUI, Z. *et al.* Pollution characteristics and human health risk from trace metals in roadside soil and road dust around major urban parks in Delhi city. **Air Quality, Atmosphere & Health**, v. 13, n. 11, p. 1271-1286, 2020.

SIGMAALDRICH, 2020. **Whatman® Nuclepore™ Track-Etched Membranes**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/wha10417309?lang=pt&region=BR>>. Acesso em: 13/11/2020.

SIMGEO. **Sistema de Informações Municipais Georreferenciadas**. Prefeitura Municipal de Joinville. Disponível em: <<https://simgeo.joinville.sc.gov.br/>>. Acesso em: 13/11/2021.

SIROIS, A.; BOTTENHEIM, J. W. Use of backward trajectories to interpret the 5-year record of PAN and O<sub>3</sub> ambient air concentrations at Kejimikujik National Park, Nova Scotia. **Journal of Geophysical Research**, v. 100, n. D2, p. 2867, 1995.

SLAMA, A. *et al.* Impact of air pollution on hospital admissions with a focus on respiratory diseases: a time-series multi-city analysis. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-12, 2019.

SMICHOWSKI, P. *et al.* Traffic-Related Elements in Airborne Particulate Matter. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, n. 1, p. 23–49, 2007.

SOKHI, R. S. (Ed.). **World atlas of atmospheric pollution**. Anthem Press, 2011.

SOLMON, F. *et al.* Dust aerosol impact on regional precipitation over western Africa, mechanisms and sensitivity to absorption properties. **Geophysical Research Letters**, v. 35, n. 24, 2008.

SÖRME, L. *et al.* Goods in the Anthroposphere as a Metal Emission Source A Case Study of Stockholm. **Water, Air and Soil Pollution: Focus**, v. 1, n. 3/4, p. 213–227, 2001.

SPECIEUROPE: **Source profiles for Europe database**. Disponível em: <<https://source-apportionment.jrc.ec.europa.eu/Specieurope/profiles.aspx?size=PM2.5>>. Acesso em: 13/10/2020.

SRIMURUGANANDAM, B.; JOSE, J. Air Quality Management through Receptor Modelling. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 9, n. 32, 2016.

SRIVASTAVA, D. *et al.* Insight into PM<sub>2.5</sub> sources by applying positive matrix factorization (PMF) at urban and rural sites of Beijing. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 21, n. 19, p. 14703-14724, 2021.

STAHLHOFEN, W. G. A. C.; RUDOLF, G.; JAMES, A. C. Intercomparison of experimental regional aerosol deposition data. **Journal of Aerosol Medicine**, v. 2, n. 3, p. 285-308, 1989.

STEIN, A. F. *et al.* NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System. **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 96, n. 12, p. 2059–2077, 2015.

STOHL, A. *et al.* On the pathways and timescales of intercontinental air pollution transport. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 107, n. D23, 2002.

SUN, X. *et al.* The associations between birth weight and exposure to fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) and its chemical constituents during pregnancy: A meta-analysis. **Environmental Pollution**, v. 211, p. 38–47, 2016.

SUNGUR, Ş.; GÜLMEZ, F. Determination of metal contents of various fibers used in textile industry by MP-AES. **Journal of Spectroscopy**, v. 2015, 2015.

SUNYER, J.; BASAGAÑA, X. Particles, and not gases, are associated with the risk of death in patients with chronic obstructive pulmonary disease. **International journal of epidemiology**, v. 30, n. 5, p. 1138-1140, 2001.

ŚWIETLIK, R. *et al.* Chromium(III/VI) speciation in urban aerosol. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 6, p. 1364–1368, 2011.

TADANO, Y. S. **Simulação da dispersão dos poluentes atmosféricos para aplicação em análise de impacto**. 2012. 196 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

TADANO, Y. S. *et al.* Dynamic model to predict the association between air quality, COVID-19 cases, and level of lockdown. **Environmental Pollution**, p. 115920, 2020.

TAIWO, A. M.; HARRISON, R. M.; SHI, Z. A review of receptor modelling of industrially emitted particulate matter. **Atmospheric environment**, v. 97, p. 109-120, 2014.

TARGINO, A. C. **Regional studies of the optical, chemical and microphysical properties of atmospheric aerosols: Radiative impacts and cloud formation**. 2005. 55 f. Tese (Doutorado) - Meteorologiska institutionen (MISU), Stockholm University, Stockholm, 2005.

TCHOUNWOU, P. B. *et al.* Heavy Metal Toxicity and the Environment. In: A. Luch (Org.); **Molecular, Clinical and Environmental Toxicology, Experientia Supplementum**. v. 101, p.133–164, 2012. Basel: Springer Basel. Disponível em: <[http://link.springer.com/10.1007/978-3-7643-8340-4\\_6](http://link.springer.com/10.1007/978-3-7643-8340-4_6)>. Acesso em: 7/3/2022.

TENG, C. *et al.* Fine particle-induced birth defects: Impacts of size, payload, and beyond. **Birth Defects Research Part C: Embryo Today: Reviews**, v. 108, n. 3, p. 196-206, 2016.

TIAN, X. *et al.* Effects of Rain and Snow on the Air Quality Index, PM<sub>2.5</sub> Levels, and Dry Deposition Flux of PCDD/Fs. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 21, n. 8, p. 210158, 2021.

TOPRAK, T.; ANIS, P. Textile industry's environmental effects and approaching cleaner production and sustainability, an overview. **Journal of Textile Engineering & Fashion Technology**, v. 2, n. 4, p. 429-442, 2017.

TORGAL, J. **Vigilância global, prevenção e controlo das doenças respiratórias crónicas: uma abordagem integradora**. World Health Organization (OMS). Lisboa: Direção-Geral da Saúde, 2008.

TSAL, D. *et al.* Short-term effects of particulate matters on pulse pressure in two general population studies. **Journal of hypertension**, v. 33, n. 6, p. 1144-1152, 2015.

TURNER, M. C. *et al.* Long-term ozone exposure and mortality in a large prospective study. **American journal of respiratory and critical care medicine**, v. 193, n. 10, p. 1134-1142, 2016.

TURNER, M. C. *et al.* Ambient air pollution and cancer mortality in the cancer prevention study II. **Environmental health perspectives**, v. 125, n. 8, p. 087013, 2017.

UN DESA. Departamento das Nações Unidas para Assuntos Econômicos e Sociais. **2014 revision of the World Urbanization Prospects** | Latest Major Publications. Disponível em: <<https://www.un.org/en/development/desa/publications/2014-revision-world-urbanization-prospects.html>>. Acesso em: 2/3/2022.

\_\_\_\_\_. **68% of the world population projected to live in urban areas by 2050, says UN**. Disponível em: <<https://www.un.org/development/desa/en/news/population/2018-revision-of-world-urbanization-prospects.html>>. Acesso em: 2/3/2022.

UN. United Nations. **World Population Prospects: The 2017 Revision, Key Findings and Advance Tables**. Working Paper No. ESA/P/WP/248. 2017. Disponível em: <[https://population.un.org/wpp/publications/files/wpp2017\\_keyfindings.pdf](https://population.un.org/wpp/publications/files/wpp2017_keyfindings.pdf)>. Acesso em: 30/11/2022.

\_\_\_\_\_. **População mundial chegará a 9,7 bilhões em 2050, prevê ONU**. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/populacao-mundial-deve-chegar-a-97-bilhoes-de-pessoas-em-2050-diz-relatorio-da-onu/>>. Acesso em: 17/9/2020.

\_\_\_\_\_. **World population hits 8 billion people**. Disponível em: <<https://www.un.org/en/desa/world-population-hits-8-billion-people>>. Acesso em: 30/11/2022.

UNENVIRONMENT. 2017. **With resource use expected to double by 2050, better natural resource use essential for a pollution-free planet.** Disponível em: <<https://www.unenvironment.org/news-and-stories/press-release/resource-use-expected-double-2050-better-natural-resource-use>>. Acesso em: 18/3/2018.

UNFPA. United Nations Population Fund, 2017. **World population trends.** Disponível em: <<http://www.unfpa.org/world-population-trends>>. Acesso em: 15/3/2018.

URIA-TELLAETXE, I.; CARSLAW, D. C. Conditional bivariate probability function for source identification. **Environmental Modelling & Software**, v. 59, p. 1–9, 2014.

US EPA. **Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS): Part A. Reports and Assessments**, 1989.

\_\_\_\_\_. **APTI 435: Atmospheric Sampling Course. Chapter 4: Particulate Matter Sampling.** Environmental Protection Agency, 2008. Disponível em: <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockkey=2000MAFA.TXT>>. Acesso em: 19/03/2018.

\_\_\_\_\_. **Recommended Default Exposure Factors.** OSWER Directive 9200.1-120. 2014. Disponível em: <[https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-11/documents/oswer\\_directive\\_9200.1-120\\_exposurefactors\\_corrected2.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-11/documents/oswer_directive_9200.1-120_exposurefactors_corrected2.pdf)>. Acesso em: 19/03/2018.

\_\_\_\_\_. **Receptor Modeling.** 2014. Disponível em: <<https://www3.epa.gov/scram001/receptorindex.htm>>. Acesso em: 19/03/2018.

\_\_\_\_\_. 2015a. **Exposure Assessment Tools by Routes.** Disponível em: <<https://www.epa.gov/expobox/exposure-assessment-tools-routes>>. Acesso em: 3/3/2022.

\_\_\_\_\_. 2015b. **ProUCL Software.** Disponível em: <<https://www.epa.gov/land-research/proucl-software>>. Acesso em: 15/3/2022.

\_\_\_\_\_. 2016. **Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit,** Revision 2. Disponível em: <[https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-12/documents/mdl-procedure\\_rev2\\_12-13-2016.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-12/documents/mdl-procedure_rev2_12-13-2016.pdf)>. Acesso em: 10/11/2021.

\_\_\_\_\_. **Update for chapter 5 of the Exposure Factors Handbook: Soil and Dust Ingestion.** 2017. United States Environmental Protection Agency Washington.

\_\_\_\_\_. **Particulate Matter (PM) Basics.** Disponível em: <<https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics>>. Acesso em: 10/9/2019.

\_\_\_\_\_. 2020a. **National Ambient Air Quality Standards (NAAQS) for PM.** <<https://www.epa.gov/pm-pollution/national-ambient-air-quality-standards-naaqs-pm>>. Acesso em: 10 set. 2020.

\_\_\_\_\_. 2020c. **SPECIATE: Air Emissions Modeling.** Disponível em: <<https://www.epa.gov/air-emissions-modeling/speciate-0>>. Acesso em: 13/10/2020.

\_\_\_\_\_. 2022a. **CompTox Chemicals Dashboard.** Disponível em: <<https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical/>> Acesso em: 24/03/2022.

\_\_\_\_\_. 2022b. **Lead (Pb) National Ambient Air Quality Standards (NAAQS) Implementation Guidance Documents**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/lead-air-pollution/lead-pb-national-ambient-air-quality-standards-naaqs-implementation-guidance>>. Acesso em: 13/9/2022.

\_\_\_\_\_. 2022c. **Regional Screening Levels (RSLs) - Generic Tables**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables>>. Acesso em: 3/9/2022.

USHER, C. R. *et al.* Reactions on mineral dust. **Chemical reviews**, v. 103, n. 12, p. 4883-4940, 2003.

VAN PINXTEREN, D. *et al.* A GIS based approach to back trajectory analysis for the source apportionment of aerosol constituents and its first application. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 67, n. 1, p. 1, 2010.

VANNUCI-SILVA, M. *et al.* Spatial trends of trace elements bioaccumulation in the most endangered dolphin from the Southwestern Atlantic Ocean: The franciscana (*Pontoporia blainvillei*). **Environmental Pollution**, v. 308, p. 119655, 2022.

VASILAKOS, C. *et al.* Temporal determination of heavy metals in PM<sub>2.5</sub> aerosols in a suburban site of Athens, Greece. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 57, n. 1, p. 1-17, 2007.

VATTANASIT, U. *et al.* Oxidative DNA damage and inflammatory responses in cultured human cells and in humans exposed to traffic-related particles. **International journal of hygiene and environmental health**, v. 217, n. 1, p. 23-33, 2014.

VAZ, C. *et al.* Assessment of chronic toxicity in water samples from the Babitonga Bay - south of Brazil - using transgenerational testing with *Mysidopsis juniae*. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 22, n. 7A, p. 1967-1976, 2013.

VENTURA, L. M. B. *et al.* Chemical composition of fine particles (PM<sub>2.5</sub>): water-soluble organic fraction and trace metals. **Air Quality, Atmosphere & Health**, v. 10, n. 7, p. 845-852, 2017.

VERAS, M. M. *et al.* Before the first breath: prenatal exposures to air pollution and lung development. **Cell and tissue research**, v. 367, n. 3, p. 445-455, 2017.

VIANA, M. *et al.* Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results. **Journal of aerosol science**, v. 39, n. 10, p. 827-849, 2008.

VIEIRA, S. E. The health burden of pollution: the impact of prenatal exposure to air pollutants. **International journal of chronic obstructive pulmonary disease**, v. 10, p. 1111, 2015.

VIGNATI, E. *et al.* Global scale emission and distribution of sea-spray aerosol: Sea-salt and organic enrichment. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 5, p. 670-677, 2010.

VILAS BOAS, D. S. *et al.* Workers of São Paulo city, Brazil, exposed to air pollution: Assessment of genotoxicity. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 834, p. 18-24, 2018.

- VILLALOBOS, A. M. *et al.* Chemical speciation and source apportionment of fine particulate matter in Santiago, Chile, 2013. **Science of the Total Environment**, v. 512, p. 133-142, 2015.
- VINOJ, V. *et al.* Short-term modulation of Indian summer monsoon rainfall by West Asian dust. **Nature Geoscience**, v. 7, n. 4, p. 308-313, 2014.
- VOLK, H. E. *et al.* Autism spectrum disorder: interaction of air pollution with the MET receptor tyrosine kinase gene. **Epidemiology** (Cambridge, Mass.), v. 25, n. 1, p. 44-47, 2014.
- VOSSLER, T. *et al.* Source apportionment with uncertainty estimates of fine particulate matter in Ostrava, Czech Republic using Positive Matrix Factorization. **Atmospheric Pollution Research**, v. 7, n. 3, p. 503-512, 2016.
- WANG, J. *et al.* Research on Organic Carbon and Elemental Carbon Distribution Characteristics and Their Influence on Fine Particulate Matter (PM<sub>2.5</sub>) in Changchun City. **Environments**, v. 6, n. 2, p. 21, 2019a.
- WANG, N. *et al.* Calculation and application of Sb toxicity coefficient for potential ecological risk assessment. **Science of The Total Environment**, v. 610–611, p. 167–174, 2018.
- WANG, T. *et al.* Mortality burdens in California due to air pollution attributable to local and nonlocal emissions. **Environment international**, v. 133, p. 105232, 2019b.
- WANG, T. *et al.* The impact of potential recirculation on the air quality of Bohai Bay in China. **Atmospheric Pollution Research**, v. 13, n. 1, p. 101268, 2022.
- WANG, Y. S. *et al.* Explore Regional PM<sub>2.5</sub> Features and Compositions Causing Health Effects in Taiwan. **Environmental Management**, v. 67, n. 1, p. 176–191, 2021.
- WATSON, J. G. *et al.* Filter processing and gravimetric analysis for suspended particulate matter samples. **Aerosol Science and Engineering**, v. 1, n. 2, p. 93-105, 2017.
- WATSON, J. G. *et al.* PM<sub>2.5</sub> source apportionment with organic markers in the Southeastern Aerosol Research and Characterization (SEARCH) study. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 65, n. 9, p. 1104-1118, 2015.
- WEI, H. *et al.* Effects of simulated acid rain on soil fauna community composition and their ecological niches. **Environmental Pollution**, v. 220, p. 460-468, 2017.
- WEI, X. *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in street dusts from different functional areas in Beijing, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 112, p. 186–192, 2015.
- WEISENBERG, H.; ZHAO, T.; HEINRICH, J. Combinations of Epidemiological and Experimental Studies in Air Pollution Research: A Narrative Review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 2, p. 385, 2020.
- WENTZEL, M. *et al.* Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols. **Journal of aerosol science**, v. 34, n. 10, p. 1347-1370, 2003.
- WESTERVELT, D. M. *et al.* Quantifying PM<sub>2.5</sub> - meteorology sensitivities in a global climate model. **Atmospheric Environment**, v. 142, p. 43-56, 2016.

- WHITEMAN, C. D. **Mountain meteorology: fundamentals and applications**. 1946.
- WILLIAM-JOHNSON, M.; ORGANIZATION, W. H.; SAFETY, I. P. ON C. **Manganese and its compounds**. Concise international chemical assessment document; 12., 1999. World Health Organization. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/handle/10665/42184>>. Acesso em: 15/2/2022.
- WILLIAMS, J. A.; ANTOINE, J. Evaluation of the elemental pollution status of Jamaican surface sediments using enrichment factor, geoaccumulation index, ecological risk and potential ecological risk index. **Marine Pollution Bulletin**, v. 157, p. 111288, 2020.
- WINDHAM, G. C. *et al.* Autism spectrum disorders in relation to distribution of hazardous air pollutants in the San Francisco Bay area. **Environmental health perspectives**, v. 114, n. 9, p. 1438-1444, 2006.
- WMO. World Meteorological Organization. **Climate data homogenization**. Disponível em: <<https://community.wmo.int/climate-data-homogenization>>. Acesso em: 27/03/2021.
- WOLFF, H. Keep Your Clunker in the Suburb: Low-emission Zones and Adoption of Green Vehicles. **The Economic Journal**, v. 124, n. 578, 2014.
- WU, S. P. *et al.* Source Apportionment of PM<sub>2.5</sub> at Urban and Suburban Sites in a Port City of Southeastern China. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 19, n. 9, p. 2017–2031, 2019
- WU, Y.; LI, S.; GUO, Y. Space-Time-Stratified Case-Crossover Design in Environmental Epidemiology Study. **Health Data Science**, v. 2021, p. 1–3, 2021.
- XING, Y. *et al.* The impact of PM<sub>2.5</sub> on the human respiratory system. **Journal of thoracic disease**, v. 8, n. 1, p. E69, 2016.
- XU, D.-M. *et al.* Contamination characteristics and potential environmental implications of heavy metals in road dusts in typical industrial and agricultural cities, southeastern Hubei Province, Central China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 36, p. 36223–36238, 2018.
- XU, X. *et al.* Environmental pollution and kidney diseases. **Nature Reviews Nephrology**, 2018.
- XU, X. *et al.* Exposure—Response Relationships between Occupational Exposures and Chronic Respiratory Illness: A Community-based Study. **American Review of Respiratory Disease**, v. 146, n. 2, p. 413-418, 1992.
- YAN, R.-H. *et al.* Trends and challenges regarding the source-specific health risk of PM<sub>2.5</sub>-bound metals in a Chinese megacity from 2014 to 2020. **Environmental Science & Technology**, v. 56, n. 11, p. 6996-7005, 2022.
- YANG, W. *et al.* An evidence-based appraisal of global association between air pollution and risk of stroke. **International journal of cardiology**, v. 175, n. 2, p. 307-313, 2014.
- YOUOGO, L. M.-A. K. *et al.* Ambient air pollution and prostate cancer risk in a population-based Canadian case-control study. **Environmental Epidemiology**, v. 6, n. 4, 2022.

YU, J. *et al.* Potassium: A Tracer for Biomass Burning in Beijing? **Aerosol and Air Quality Research**, v. 18, n. 9, p. 2447–2459, 2018.

YUAN, Y. *et al.* In vitro toxicity evaluation of heavy metals in urban air particulate matter on human lung epithelial cells. **Science of The Total Environment**, v. 678, p. 301–308, 2019.

ZANOBBETTI, A. *et al.* A national case-crossover analysis of the short-term effect of PM<sub>2.5</sub> on hospitalizations and mortality in subjects with diabetes and neurological disorders. **Environmental Health**, v. 13, n. 1, p. 38, 2014.

ZHOU, Z. *et al.* Chemical composition and sources of particle pollution in affluent and poor neighborhoods of Accra, Ghana. **Environmental Research Letters**, v. 8, n. 4, p. 044025, 2013.

ZHANG, J. *et al.* Long-range transport of black carbon to the Pacific Ocean and its dependence on aging timescale. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 20, p. 11521–11535, 2015.

ZHANG, G. *et al.* Chemical Compositions and Sources Contribution of Atmospheric Particles at a Typical Steel Industrial Urban Site. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 7654, 2020.

ZHANG, M. *et al.* Neurodevelopmental toxicity induced by maternal PM<sub>2.5</sub> exposure and protective effects of quercetin and Vitamin C. **Chemosphere**, v. 213, p. 182–196, 2018.

ZHANG, X. *et al.* Risk assessment and management of PM<sub>2.5</sub>-bound heavy metals in the urban area of Kitakyushu, Japan. **Science of The Total Environment**, v. 795, p. 148748, 2021b.

ZHANG, Y. *et al.* Size-specific particulate air pollution and hospitalization for cardiovascular diseases: a case-crossover study in Shenzhen, China. **Atmospheric Environment**, v. 251, p. 118271, 2021a.

ZHANG, Z.; FRIEDLANDER, S. K. A comparative study of chemical databases for fine particle Chinese aerosols. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 22, p. 4687–4694, 2000.

ZHAO, C. LIU, X.; LEUNG, L. R. Impact of the Desert dust on the summer monsoon system over Southwestern North America. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, n. 8, p. 3717–3731, 2012.

ZHI, M. *et al.* The characteristics of atmospheric particles and metal elements during winter in Beijing: Size distribution, source analysis, and environmental risk assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 211, p. 111937, 2021.

ZHOU, C. *et al.* Effects of potential recirculation on air quality in coastal cities in the Yangtze River Delta. **Science of The Total Environment**, v. 651, p. 12–23, 2019.

ZHOU, J. *et al.* Characterizing and sourcing ambient PM<sub>2.5</sub> over key emission regions in China I: Water-soluble ions and carbonaceous fractions. **Atmospheric Environment**, v. 135, p. 20–30, 2016.

ZHOU, S. *et al.* Trace metals in atmospheric fine particles in one industrial urban city: Spatial variations, sources, and health implications. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, n. 1, p. 205–213, 2014.

ZHOU, Y.; SAVIJÄRVI, H. The effect of aerosols on long wave radiation and global warming. **Atmospheric Research**, v. 135–136, p. 102–111, 2014.

ZHU, Z. *et al.* Identification of trace metal pollution in urban dust from kindergartens using magnetic, geochemical and lead isotopic analyses. **Atmospheric Environment**, v. 77, p. 9–15, 2013

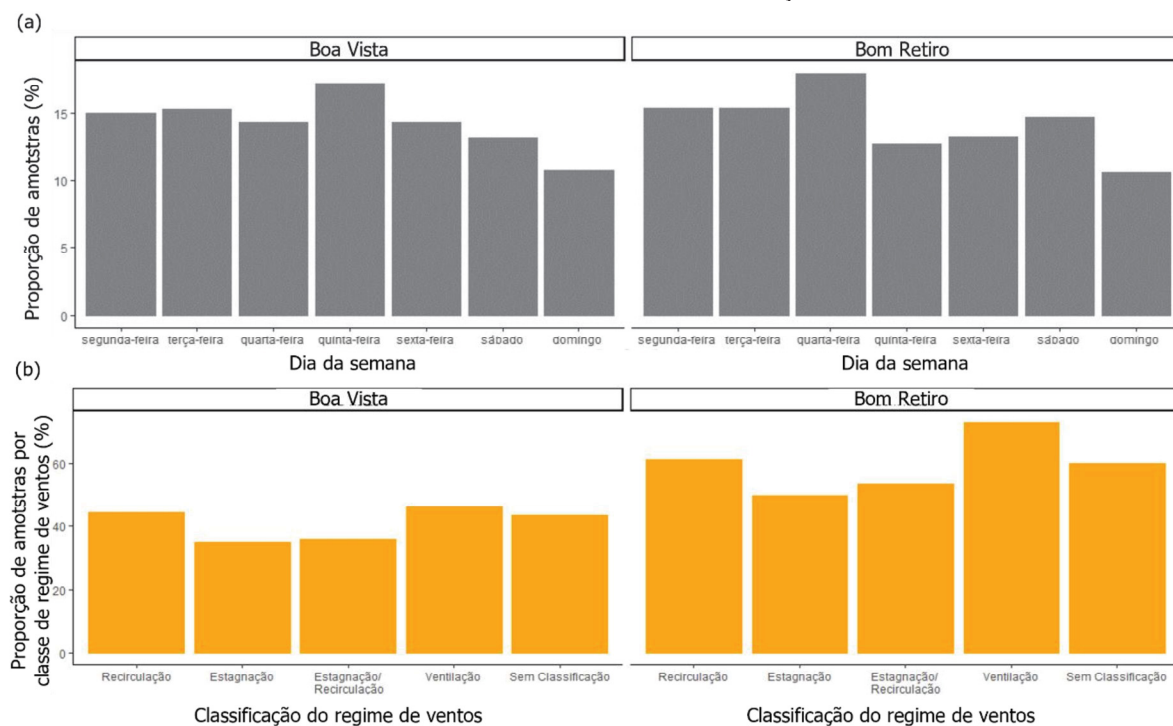
ZHU, X. *et al.* Spatio-temporal distribution and source identification of heavy metals in particle size fractions of road dust from a typical industrial district. **Science of The Total Environment**, v. 780, p. 146357, 2021.

## APÊNDICE 1 – DETALHAMENTO DO BANCO DE DADOS

TABELA A – Descrição dos bancos de dados das estações meteorológicas e pluviômetros usados neste estudo. ID – Código de identificação da estação. T: intervalo de registro entre as medidas

<b>ID</b>	<b>Estação</b>	<b>T</b>	<b>Data inicial</b>	<b>Data final</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>
#1	IateClube	5 min	18/04/2012	21/01/2021	26°17'33,0"S	48°46'48,6"W
#2	Cubatao	5 min	18/04/2012	01/10/2020	26°11'41,7"S	48°54'41,1"W
#3	Flotflux	5 min	18/04/2012	20/05/2021	26°16'31,2"S	48°50'57,1"W
#4	Águas de Joinville	5 min	18/04/2012	10/09/2020	26°19'18,5"S	48°50'17,0"W
#5	SBJV Airport	1 h	01/01/2012	20/05/2021	26°12'53,3"S	48°47'51,0"W
#6	Rodovia do Arroz	5 min	18/04/2012	09/09/2013	26°22'25,7"S	48°57'08,7"W
#7	Itaum	5 min	01/01/2012	14/08/2019	26°20'42,5"S	48°48'57,9"W
#8	Ceasa	5 min	18/04/2012	06/12/2018	26°15'13,6"S	48°54'39,8"W
#9	Aventureiro	10 min	01/01/2015	31/12/2020	26°14'56,4"S	48°47'49,2"W
#10	Centro	10 min	01/01/2015	31/12/2020	26°18'03,6"S	48°50'27,6"W
#11	Costa e Silva	10 min	01/01/2015	31/12/2020	26°16'44,4"S	48°51'54,0"W
#12	Estação da Cidadania	10 min	01/01/2015	31/12/2020	26°19'51,6"S	48°52'30,0"W
#13	Estrada Geral do Salto	10 min	01/01/2015	31/12/2020	26°17'45,6"S	48°59'16,8"W
#14	Iririú	10 min	01/01/2015	31/12/2020	26°16'22,8"S	48°49'40,8"W
#15	Paranaguamirim	10 min	01/01/2015	31/12/2020	26°20'49,2"S	48°46'51,6"W
#16	Itinga	10 min	01/01/2015	31/12/2020	26°22'58,8"S	48°49'12,0"W

FIGURA A – Distribuição das amostras selecionadas aleatoriamente para análise química em termos de número de amostras (a) por dia da semana em relação ao período total de amostragem e (b) por classificação de regime de vento em relação ao total de amostras observadas durante cada classificação

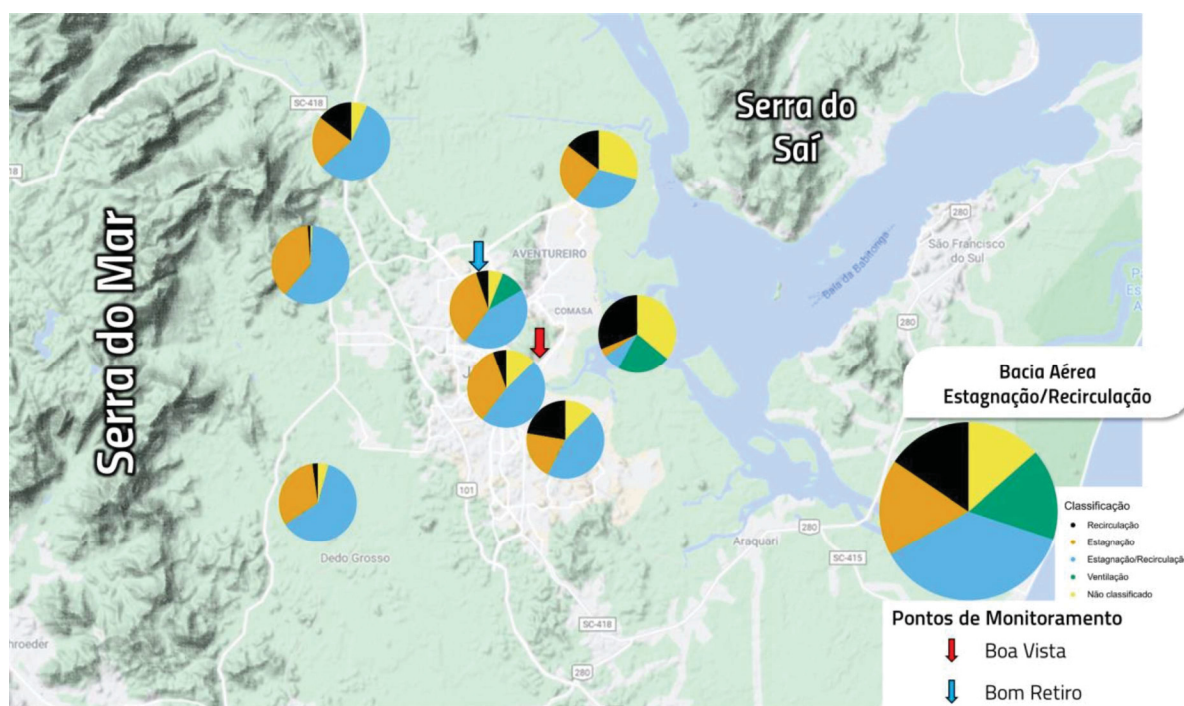


## APÊNDICE 2 – RESULTADOS COMPLEMENTARES SOBRE A CLASSIFICAÇÃO DO REGIME HORIZONTAL DE VENTOS

TABELA A – Classificação do regime horizontal de ventos, de acordo com os valores de CTIs obtidos para a bacia aérea de Joinville, por estação meteorológica e respectivos valores integrais discretos (médio diário) do fator de recirculação,  $R_{avg}$ , e do percurso de vento,  $S_{avg}$ .  
ID: Código de identificação da estação meteorológica; n: número de observações discretas dos dados de vento em cada estação meteorológica

ID	Estação meteorológica	n	$R_{avg}$	$S_{avg}$	Classificação
#1	IateClube	2597	0,48	180	Recirculação
#2	Cubatao	1557	0,61	112	Estagnação/Recirculação
#3	Flotflux	2541	0,54	103	Estagnação/Recirculação
#4	Águas de Joinville	1563	0,52	107	Estagnação/Recirculação
#5	SBJV Airport	1328	0,47	132	Recirculação
#6	Rodovia do Arroz	510	0,59	91	Estagnação/Recirculação
#7	Itaum	1395	0,57	122	Estagnação/Recirculação
#8	Ceasa	1853	0,59	80	Estagnação/Recirculação

FIGURA A – Porcentagem sazonal de ocorrência de cada classe de regime de ventos em cada estação meteorológica. Em destaque, à esquerda, valores médios de ocorrência na bacia aérea



**APÊNDICE 3 – ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA DA COMPOSIÇÃO  
QUÍMICA DO MP<sub>2,5</sub>**

TABELA A – Valores de média, desvio padrão, mínimo, distribuição de percentis (25% e 75%) e máximo das concentrações de MP<sub>2,5</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), BC ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), iônica e de elementos traço ( $\text{ng m}^{-3}$ ) obtidas na análise das (N, dentre as quais “n” resultados foram acima do limite de detecção, LD) amostras do monitoramento no Boa Vista

Variável	n/N	Média	Desvio padrão	Mín	Pctl(25)	Pctl(75)	Máx
MP <sub>2,5</sub>	667/667	6,1	3,8	0,18	3,4	7,6	31
BC	667/667	1,0	0,59	0,02	0,61	1,3	4,6
%BC	667/667	18	9,3	1,3	13	21	88
Al	300/300	64	40	1,5	37	82	308
Si	300/300	114	72	8,7	62	147	517
Cr	270/300	0,62	0,72	0,00	0,00	0,98	4,6
Cu	257/300	8,0	12	0,00	2,0	8,7	85
Pb	271/300	5,4	4,2	0,02	2,5	7,2	26
Fe	300/300	117	78	3,6	64	150	482
Co	90/300	0,32	0,5	0,00	0,00	0,49	3,0
Ti	300/300	5,7	3,9	0,10	3,1	7,5	24
Mn	297/300	7,3	4,6	0,00	4,1	9,6	34
Se	201/300	1,9	1,3	0,005	0,87	2,7	9,6
Pt	286/300	78	49	0,00	43	108	323
S	300/300	386	329	1,5	149	505	2282
Sr	232/300	68	39	0,00	40	94	221
Br	248/300	81	50	0,00	44	117	266
P	135/300	21	11	0,16	15	28	74
Na	282/300	154	102	0,00	76	222	593
Mg	281/300	51	32	0,23	28	70	225
Cl	187/300	72	81	0,00	22	94	549
K	265/300	110	71	0,00	61	144	444
Ca	252/300	128	117	0,01	26	220	917
Zn	299/300	114	122	0,24	30	157	867
Ni	89/300	2,0	2,9	0,02	0,46	2,5	24
V	115/300	1,5	1,5	0,00	0,42	2,3	8,8
F <sup>-</sup>	189/208	5,0	10	0,00	0,79	4,6	98
Cl <sup>-</sup>	208/208	95	105	0,00	19	130	689
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	22/208	5,6	3,1	0,00	2,4	7,7	11
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	211/208	117	96	3,9	51	148	712
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	207/208	819	844	13	290	1028	6623
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	38/208	91	65	15	35	146	253
Na <sup>+</sup>	208/208	192	140	18	108	239	1334
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	166/208	179	163	0,00	51	259	784
K <sup>+</sup>	208/208	136	95	2,1	75	176	821
Mg <sup>2+</sup>	208/208	19	13	1,7	9,8	23	85
Ca <sup>2+</sup>	208/208	75	63	6,1	43	85	680

TABELA B – Valores de média, desvio padrão, mínimo, distribuição de percentis (25% e 75%) e máximo das concentrações de MP<sub>2,5</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), BC ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), iônica e de elementos traço ( $\text{ng m}^{-3}$ ) obtidas na análise das (N, dentre as quais “n” resultados foram acima do limite de detecção, LD) amostras do monitoramento no Bom Retiro

Variável	n/N	Média	Desvio padrão	Mín	Pctl(25)	Pctl(75)	Máx
MP <sub>2,5</sub>	333/333	5,2	4,1	0,10	2,8	6,4	35
BC	333/333	0,82	0,54	0,00	0,46	1,1	3,7
%BC	333/333	18	8,2	1,0	12	22	71
Al	185/189	53	53	0,00	22	64	575
Si	188/189	84	97	0,00	30	102	1065
Cr	169/189	0,61	1,0	0,00	0,00	0,80	10
Cu	149/189	15	36	0,00	2,1	12	350
Pb	167/189	5,8	5,5	0,08	2,3	7,3	35
Fe	188/189	79	74	0,04	36	98	698
Co	62/189	0,59	1,01	0,00	0,00	0,72	6,8
Ti	189/189	5,0	5,3	0,00	1,8	6,1	53
Mn	183/189	7,4	5,5	0,00	3,2	9,8	32
Se	77/189	1,5	1,0	0,01	0,69	2,0	5,9
Pt	173/189	81	61	0,00	33	115	316
S	189/189	398	289	0,00	191	533	1846
Sr	125/189	63	43	0,00	28	90	246
Br	133/189	76	53	0,00	28	111	286
P	115/189	22	8,7	0,33	15	28	45
Na	168/189	148	121	0,00	42	227	613
Mg	176/189	48	38	1,9	23	64	344
Cl	142/189	86	101	0,00	23	106	658
K	177/189	110	83	0,00	46	151	424
Ca	156/189	157	109	0,16	54	243	696
Zn	187/189	151	139	0,55	53	192	693
Ni	49/189	3,2	5,8	0,02	0,45	3,1	33
V	77/189	1,6	2,1	0,01	0,32	2,1	14
F <sup>-</sup>	108/125	6,1	11	0,00	1,2	6,3	70
Cl <sup>-</sup>	122/125	126	139	0,48	24	174	625
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	19/125	5,7	3,4	0,00	3,8	7,7	13
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	125/125	134	130	8,1	54	185	1043
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	121/125	918	730	6,4	446	1188	4576
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	37/125	150	546	3,1	26	168	5714
Na <sup>+</sup>	121/121	261	284	13	103	316	2734
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	100/121	160	151	0,00	48	227	774
K <sup>+</sup>	121/121	173	121	11	88	222	662
Mg <sup>2+</sup>	121/121	23	20	0,31	10	28	167
Ca <sup>2+</sup>	121/121	81	68	7,9	43	104	660

FIGURA A – Comparação dos boxplots das concentrações dos elementos traço entre os locais de amostragem

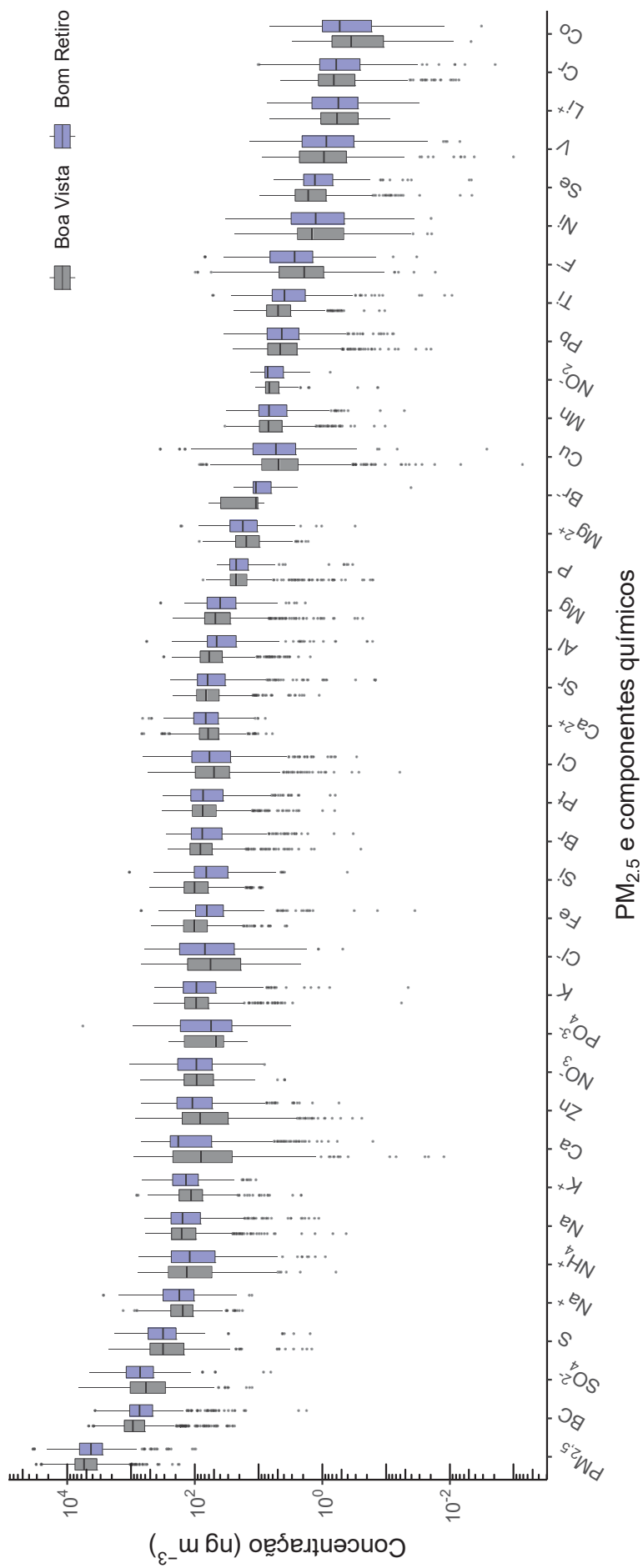
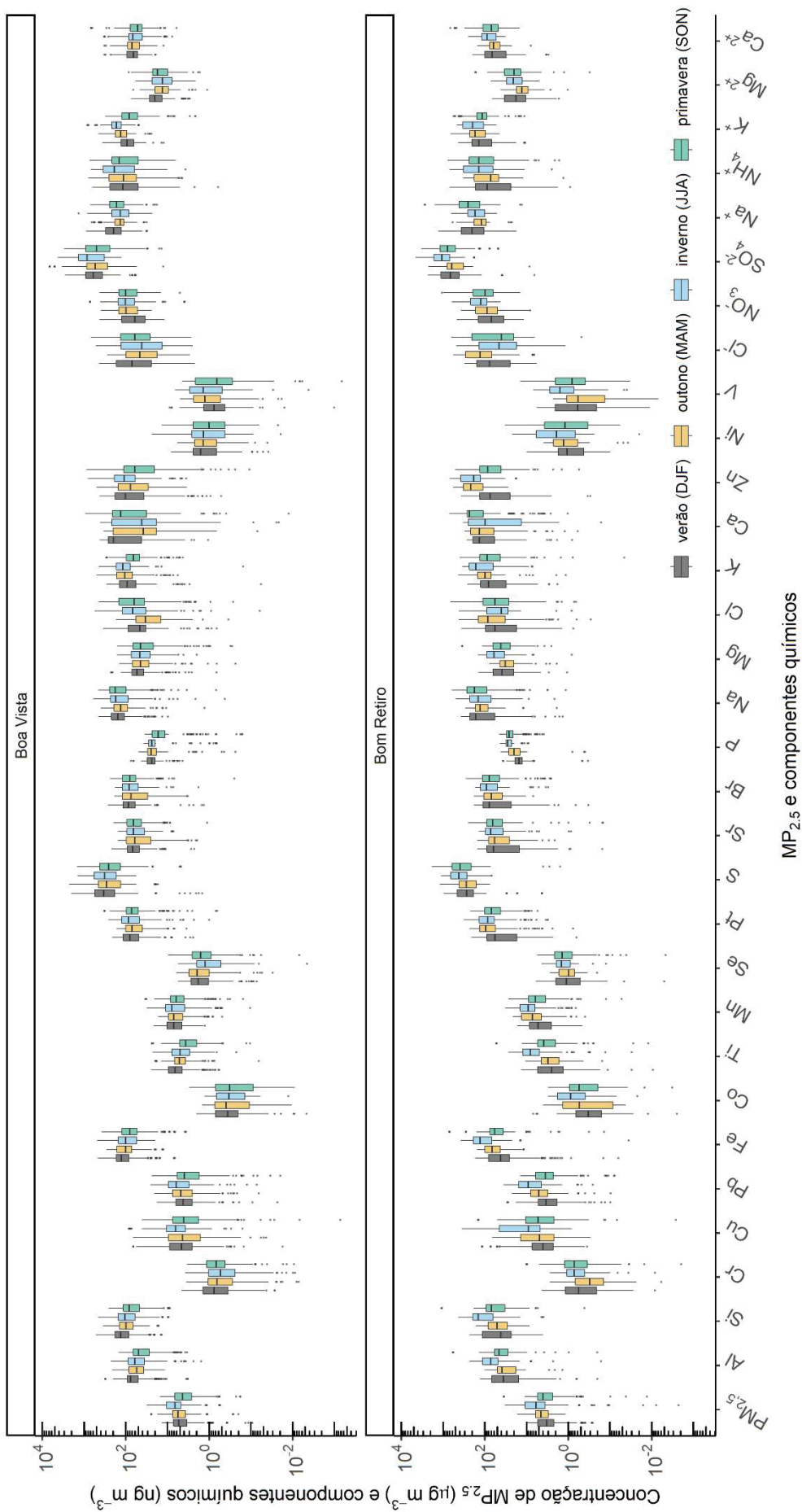
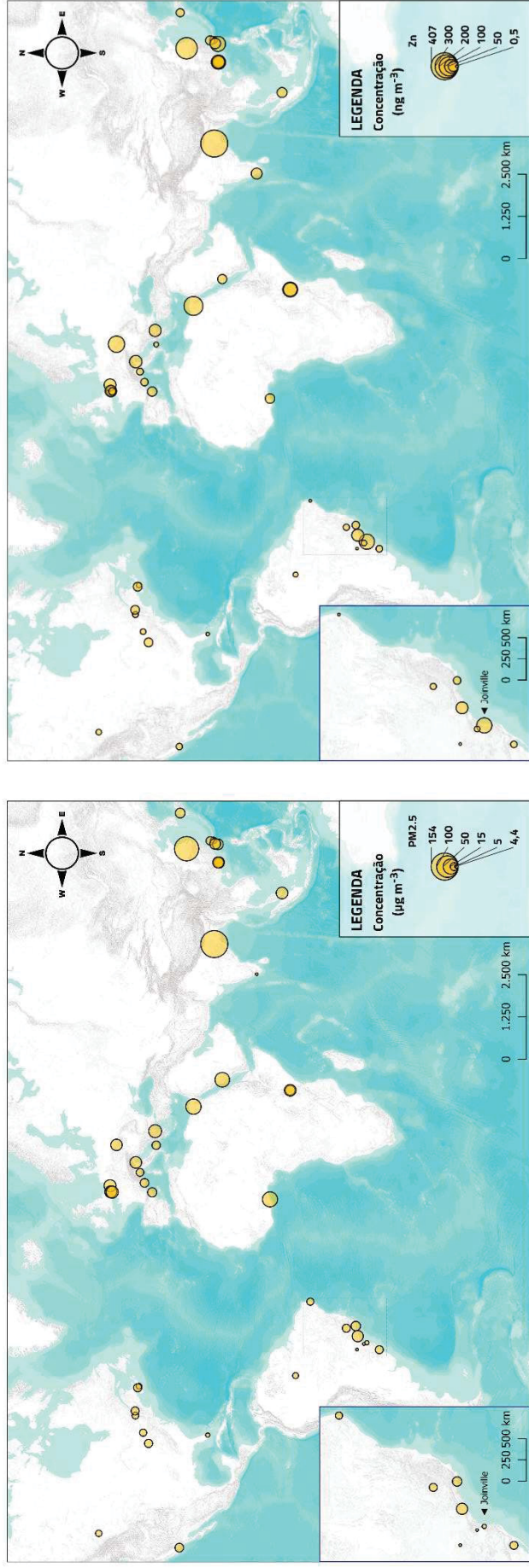


FIGURA B – Comparação dos boxplots das concentrações dos elementos traço entre os locais de amostragem durante as estações do ano



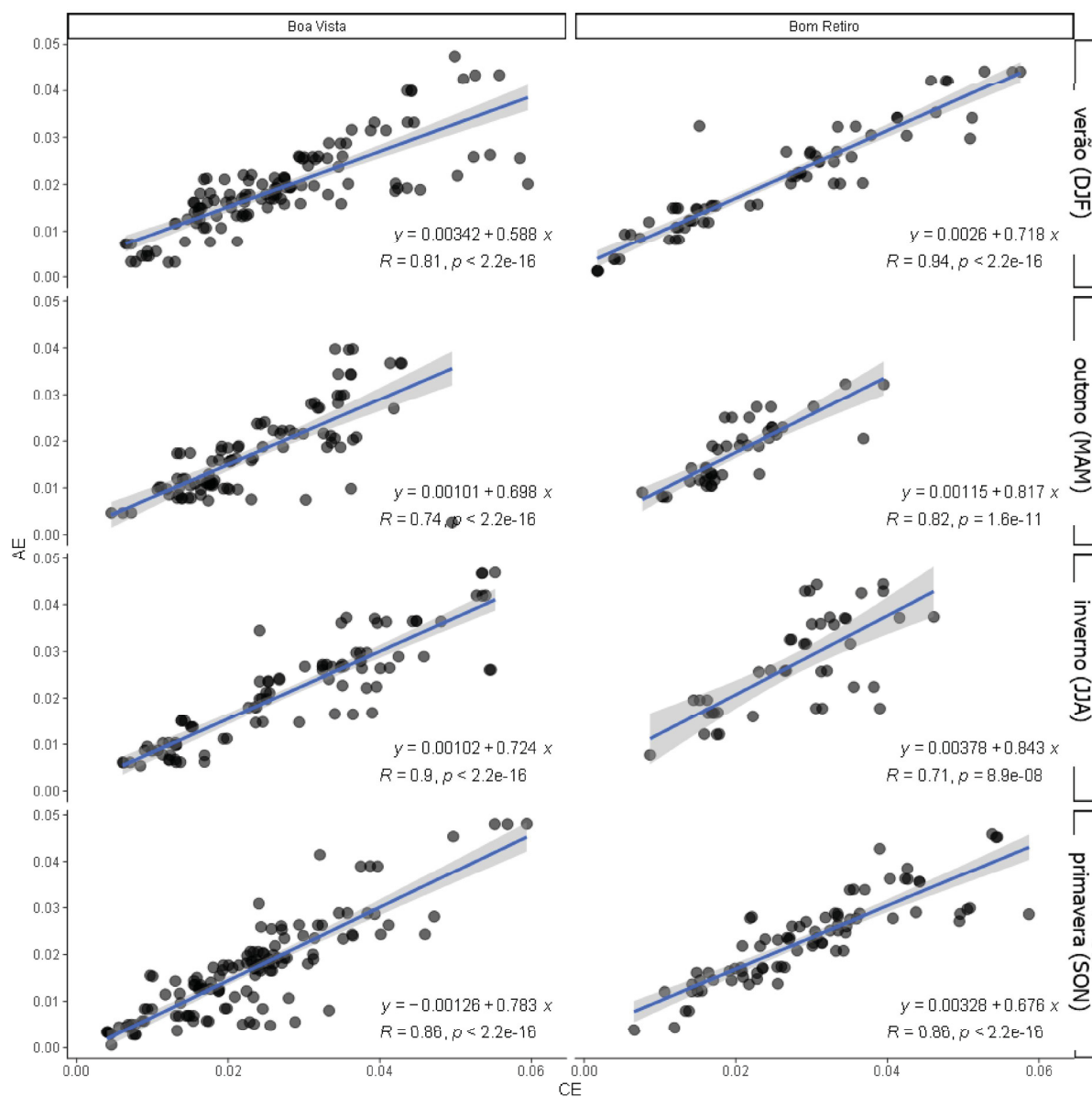
MP<sub>2.5</sub> e componentes químicos

FIGURA C – Mapa de concentrações de MP<sub>2.5</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) e conteúdo de Zn ( $\text{ng m}^{-3}$ ) amostrado em outras cidades industriais do mundo



Fonte: Antwerp - Bélgica (BENCIS *et al.*, 2010); Recife, Rio de Janeiro, São Paulo - Brasil (ANDRADE *et al.*, 2012); Manaus - Brasil (BARBOSA, 2014); Porto Alegre, Belo Horizonte - Brasil (BRUM, 2010); Joimville - Brasil (POLEZER, 2015); Londrina - Brasil (POLEZER *et al.*, 2022); diversas cidades - Canadá (JEONG *et al.*, 2010); diversas cidades - China (QI *et al.*, 2016; CHOW *et al.*, 2022; YAN *et al.*, 2022); Ostrava - República Tcheca (VOSSLER *et al.*, 2016); Cairo - Egito (BOMAN *et al.*, 2013); diversas cidades - França (SALAMEH *et al.*, 2015; KFOURY *et al.*, 2016; LEDOUX *et al.*, 2017; MBENGUE *et al.*, 2017); Accra - Gana (ZHOU *et al.*, 2013); Thessaloniki - Grécia (SALAMEH *et al.*, 2015); Kochi, Jharia - Índia (ROY *et al.*, 2019; BOREDDY; HEDGE, ASWINI, 2021); diversas cidades - Itália (SALAMEH *et al.*, 2015; CESARI *et al.*, 2020); Kitakyushu - Japão (ZHANG *et al.*, 2021b); Nairobi - Quênia (GAITA *et al.*, 2014; GATARI; BOMAN; WAGNER, 2019); Johor Bahru - Malásia (ALIAS *et al.*, 2020); Taif - Arábia Saudita (SHALTOUT *et al.*, 2013); Barcelona - Espanha (SALAMEH *et al.*, 2015); diversas cidades - Taiwan (HSU *et al.*, 2021); Miami, Los Angeles - EUA (HASHEMINASSAB *et al.*, 2014; CORRAL *et al.*, 2020).

FIGURA D – Gráficos de dispersão entre os valores de cátions equivalente versus ânions equivalentes ( $\mu\text{eq m}^{-3}$ ) nas amostras de  $\text{MP}_{2.5}$  do Boa Vista e Bom Retiro durante as estações do ano.



## APÊNDICE 4 – DETALHES DE APLICAÇÃO DO MODELO PMF

TABELA A – Estatística descritiva dos dados de entrada do Boa Vista, conforme calculado no programa PMF5.0. Concentrações em  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

<b>Espécie</b>	<b>Categoria*</b>	<b>S/N</b>	<b>Mín</b>	<b>25th</b>	<b>Mediana</b>	<b>75th</b>	<b>Máx</b>
BC	<i>Strong</i>	8,95	-0,01	0,67	0,91	1,27	4,63
Al	<i>Strong</i>	4,58	0,01	0,04	0,06	0,08	0,23
Si	<i>Strong</i>	7,21	0,01	0,06	0,10	0,14	0,47
Cr	<i>Bad</i>	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	<i>Bad</i>	0,42	0,00	0,00	0,01	0,01	0,08
Pb	<i>Weak</i>	0,25	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02
Fe	<i>Strong</i>	8,16	0,00	0,06	0,09	0,13	0,44
Co	<i>Bad</i>	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	<i>Strong</i>	3,44	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02
Mn	<i>Strong</i>	1,99	0,00	0,01	0,01	0,01	0,03
Se	<i>Bad</i>	0,06	-0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
Pt	<i>Weak</i>	3,90	-0,06	0,05	0,08	0,12	0,27
S	<i>Bad</i>	7,88	0,01	0,14	0,25	0,37	1,05
Sr	<i>Bad</i>	1,06	-0,14	0,01	0,06	0,09	0,22
Br	<i>Bad</i>	2,05	-0,14	0,03	0,08	0,13	0,28
P	<i>Bad</i>	9,38	-0,01	-0,01	0,00	0,00	0,03
Na	<i>Bad</i>	1,25	-0,13	0,11	0,20	0,27	0,65
Mg	<i>Bad</i>	0,78	-0,02	0,02	0,04	0,06	0,15
Cl	<i>Bad</i>	1,65	-0,07	-0,03	0,00	0,05	0,56
K	<i>Bad</i>	5,44	-0,09	0,04	0,08	0,12	0,33
Ca	<i>Bad</i>	5,05	-0,02	0,00	0,03	0,08	0,33
Zn	<i>Strong</i>	7,75	0,00	0,03	0,07	0,14	0,81
Ni	<i>Bad</i>	0,14	-0,01	0,00	0,00	0,00	0,02
V	<i>Bad</i>	4,81	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
F <sup>-</sup>	<i>Bad</i>	0,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09
Cl <sup>-</sup>	<i>Strong</i>	7,48	0,00	0,02	0,06	0,13	0,43
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<i>Bad</i>	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Br <sup>-</sup>	<i>Bad</i>	9,00	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<i>Strong</i>	5,73	0,00	0,06	0,10	0,16	0,72
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<i>Strong</i>	7,44	0,03	0,30	0,57	0,94	2,52
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	<i>Bad</i>	1,15	0,03	0,04	0,05	0,16	0,17
Li <sup>+</sup>	<i>Bad</i>	3,42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na <sup>+</sup>	<i>Strong</i>	3,31	0,02	0,10	0,15	0,24	0,67
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<i>Strong</i>	2,55	-0,04	0,04	0,11	0,25	0,71
K <sup>+</sup>	<i>Strong</i>	3,26	0,01	0,08	0,11	0,16	0,81
Mg <sup>2+</sup>	<i>Strong</i>	4,55	0,00	0,01	0,02	0,02	0,08
Ca <sup>2+</sup>	<i>Weak</i>	4,27	0,01	0,05	0,07	0,09	0,29

\*Categoria expressa conforme descrição usada no modelo.

TABELA B – Estatística descritiva dos dados de entrada do Bom Retiro, conforme calculado no programa PMF5.0. Concentrações em  $\mu\text{g m}^{-3}$ 

<b>Espécie</b>	<b>Categoria*</b>	<b>S/N</b>	<b>Min</b>	<b>25th</b>	<b>Mediana</b>	<b>75th</b>	<b>Máx</b>
BC	<i>Strong</i>	9,00	0,11	0,57	0,82	1,21	2,85
Al	<i>Strong</i>	4,03	0,00	0,03	0,05	0,07	0,23
Si	<i>Strong</i>	6,37	0,01	0,04	0,08	0,11	0,44
Cr	<i>Bad</i>	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Cu	<i>Bad</i>	0,90	0,00	0,00	0,01	0,01	0,35
Pb	<i>Weak</i>	0,41	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03
Fe	<i>Strong</i>	7,72	0,00	0,04	0,07	0,10	0,37
Co	<i>Bad</i>	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Ti	<i>Strong</i>	3,09	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03
Mn	<i>Strong</i>	2,29	0,00	0,01	0,01	0,01	0,03
Se	<i>Bad</i>	0,00	-0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Pt	<i>Strong</i>	4,13	-0,03	0,05	0,09	0,13	0,32
S	<i>Bad</i>	8,30	0,01	0,20	0,32	0,49	0,96
Sr	<i>Bad</i>	0,76	-0,16	0,00	0,04	0,08	0,24
Br	<i>Strong</i>	1,59	-0,16	0,01	0,07	0,12	0,30
P	<i>Bad</i>	9,42	-0,01	-0,01	0,00	0,02	0,04
Na	<i>Bad</i>	1,27	-0,13	0,09	0,21	0,30	0,57
Mg	<i>Bad</i>	0,72	-0,02	0,02	0,04	0,06	0,12
Cl	<i>Bad</i>	2,57	-0,09	-0,02	0,04	0,10	0,44
K	<i>Bad</i>	5,90	-0,09	0,05	0,10	0,16	0,42
Ca	<i>Bad</i>	6,10	-0,02	0,00	0,04	0,22	0,31
Zn	<i>Strong</i>	8,40	0,00	0,06	0,12	0,23	0,69
Ni	<i>Bad</i>	0,17	-0,01	0,00	0,00	0,00	0,02
V	<i>Bad</i>	3,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
F <sup>-</sup>	<i>Bad</i>	0,61	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
Cl <sup>-</sup>	<i>Strong</i>	7,78	0,01	0,02	0,07	0,18	0,62
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<i>Bad</i>	0,31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Br <sup>-</sup>	<i>Bad</i>	9,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<i>Strong</i>	5,66	0,02	0,06	0,09	0,17	0,51
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<i>Strong</i>	8,01	0,06	0,45	0,76	1,16	2,48
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	<i>Bad</i>	1,18	0,00	0,03	0,06	0,19	0,22
Li <sup>+</sup>	<i>Bad</i>	3,31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na <sup>+</sup>	<i>Strong</i>	3,81	0,03	0,11	0,18	0,32	0,71
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<i>Strong</i>	2,22	-0,02	0,05	0,11	0,19	0,75
K <sup>+</sup>	<i>Weak</i>	4,01	0,02	0,09	0,14	0,22	0,55
Mg <sup>2+</sup>	<i>Strong</i>	4,90	0,00	0,01	0,02	0,03	0,08
Ca <sup>2+</sup>	<i>Weak</i>	4,30	0,01	0,05	0,07	0,10	0,21

\*Categoria expressa conforme descrição usada no modelo,

TABELA C -Sumário das configurações do modelo PMF

<b>Parâmetro</b>	<b>Boa Vista</b>	<b>Bom Retiro</b>
Tipo de dado; tempo médio de amostragem	PM <sub>2,5</sub> ; 24h	PM <sub>2,5</sub> ; 24h
N espécies	17	18
N amostras	274 (-54)	159 (-31)
N fatores	5 a 8	5 a 8
<i>Extra modeling uncertainty (%)</i>	5	10
Tratamento de dados faltantes	Excluídos	Excluídos
Tratamento de medidas abaixo do limite de detecção	Dados usados como registrados, sem modificação ou censura	Dados usados como registrados, sem modificação ou censura
Tratamento de concentrações iguais ou menores do que zero	Dados usados como registrados, sem modificação ou censura	Dados usados como registrados, sem modificação ou censura
Tratamento de “massa total”	Não incluída	Não incluída
Medidas duplicadas	Espécies redundantes não incluídas, Optou-se por espécies na forma iônica,	Espécies redundantes não incluídas, Optou-se por espécies na forma iônica,
Limite inferior do fator de contribuição $g_{ik}$	-0,2	-0,2
Robust mode	Sim	Sim
Constraints	Nenhuma	Nenhuma
Seed value	Random	Random
N bootstraps in BS	100	100
$r^2$ for BS	0,6	0,6
BS block size	6	5
DISP $dQ^{\max}$	4; 8; 15; 25	4; 8; 15; 25
DISP active species	Todas, exceto “weak”	Todas, exceto “weak”
N bootstraps; $r^2$ for BS in BS-DISP	100; 0,6	100; 0,6
BS-DISP active species	BC, Si, Mn, Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	BC, Si, Pt, Zn, Na <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
BS-DISP $dQ^{\max}$	0,5; 1; 2; 4	0,5; 1; 2; 4

TABELA D -Sumário do diagnóstico dos erros estimados do melhor output de PMF

<b>Diagnóstico</b>	Boa Vista	Bom Retiro
N fatores	7	7
Qexpected	2081	1282
Qtrue	851,158	281,79
Qrobust	851,166	281,803
Qrobust/Qexpected	0,4	0,2
Espécies com Q/Qexp > 3	0	0
DISP %dQ	-0,0002054	0
DISP swaps	0	0
Fatores com BS mapping < 100%	0	0
BS-DISP %dQ	-0,0437054	-0,296306277
BS-DISP % casos com swaps	0	0

**APÊNDICE 5 – PARÂMETROS E VALORES DE REFERÊNCIA PARA  
AVALIAÇÃO DOS RISCOS À SAÚDE**

TABELA A – Parâmetros de entrada para avaliação de riscos da exposição a elementos carcinogênicos e não carcinogênicos

PARÂMETRO	Abreviação	Unidade	Valor	
			Crianças	Adultos
Taxa de Ingestão	IngR	mg·dia <sup>-1</sup>	80	30
Frequência de exposição	EF	dias·ano <sup>-1</sup>	350	350
Duração da exposição	ED	ano	6	40
Fator de conversão de unidade	CF	kg·mg <sup>-1</sup>	1.0×10 <sup>-6</sup>	1.0×10 <sup>-6</sup>
Peso corporal	BW	kg	15	80
Expectativa de vida	AT	dias	ED × 365 (para não-carcinogênico)	ED × 365 (para não-carcinogênico)
			70 × 365 (para carcinogênico)	70 × 365 (para carcinogênico)
Tempo de Exposição	ET	h·dia <sup>-1</sup>	24	24
Expectativa de vida	AT <sub>n</sub>	horas	ED × 365 × 24 (para não-carcinogênico)	ED × 365 × 24 (para não-carcinogênico)
			70 × 365 × 24 (carcinogênicos)	70 × 365 × 24 (carcinogênicos)
Área de superfície de pele	SA	cm <sup>2</sup>	2373	6032
Fator de aderência na pele	AF	mg·cm <sup>-2</sup>	0,2	0,07

Fonte: US EPA (2017, 2014, 2015b); Zhang *et al.* (2021b); Zhi *et al.* (2021).

TABELA B– Os valores de  $T_r$ ,  $RfD_o$ ,  $RfCi$ , REL, ABS, GIABS,  $SF_o$ , e IUR são apresentados, em que  $\epsilon$  é o fator de resposta tóxica ao  $i^{th}$  metal, e  $RfD_o$ , REL,  $RfCi$ , ABS, GIABS,  $SF_o$ , e IUR são *oral Reference Doses* [ $mg \cdot (kg \cdot dia)^{-1}$ ], *Chronic Reference Exposure Level* ( $mg \cdot m^{-3}$ ), *Inhalation Reference Concentration* ( $mg \cdot m^{-3}$ ), *Chronic Reference Exposure Level* ( $mg \cdot m^{-3}$ ), *Dermal absorption factor*, *Gastrointestinal Absorption Factor*, *oral Slope Factor* [ $(mg \cdot (kg \cdot dia)^{-1})^{-1}$ ], e *Inhalation Unit Risk* [ $(\mu g \cdot m^{-3})^{-1}$ ], respectivamente.

Parâmetro	$T_r^a$	$RfD_o$	$RfCi/REL$	ABS <sup>i</sup>	GIABS	$SF_o$	IUR
Al		1 <sup>b</sup>	$5 \cdot 10^{-3b}$	0,01	1 <sup>b</sup>		
Br			$1,7 \cdot 10^{-3d}$	0,01			
Co	5	$3 \cdot 10^{-4b}$	$6 \cdot 10^{-6b}$	0,01	1 <sup>b</sup>		$9 \cdot 10^{-3b}$
Cr (III)	2	1,5 <sup>b</sup>	$5,8 \cdot 10^{-5c}$	0,01	0,013 <sup>b</sup>		
Cr (VI)	2	$3 \cdot 10^{-3b}$	$1 \cdot 10^{-4b}$	0,02	0,025 <sup>b</sup>	$5 \cdot 10^{-1b}$	$8,4 \cdot 10^{-2b}$
Cu	5	$4 \cdot 10^{-2b}$	$2 \cdot 10^{-3e}$	0,01	1 <sup>b</sup>		
Fe		$7 \cdot 10^{-1b}$	46 <sup>g</sup>	0,01	1 <sup>b</sup>		
Mg		11 <sup>e</sup>	0,1 <sup>e</sup>	0,01			
Mn	1	$2,4 \cdot 10^{-2b}$	$5 \cdot 10^{-5b}$	0,01	0,04 <sup>b</sup>		
Ni	5	$1,1 \cdot 10^{-2b}$	$1,4 \cdot 10^{-5b}$	0,02	0,04 <sup>b</sup>		$2,4 \cdot 10^{-4b}$
P		11 <sup>e</sup>	$1 \cdot 10^{-3e}$	0,01	1 <sup>b</sup>		
Pb	5	$3,5 \cdot 10^{-3h}$	$1,5 \cdot 10^{-4f}$	0,1 <sup>a</sup>	1 <sup>b</sup>	$8,5 \cdot 10^{-3c}$	$1,2 \cdot 10^{-5c}$
Se		$5 \cdot 10^{-3b}$	$2 \cdot 10^{-2b}$	0,03	1 <sup>b</sup>		
Ti	1			0,01			
V	2	$5 \cdot 10^{-3b}$	$1 \cdot 10^{-4b}$	0,01	0,026 <sup>b</sup>		
Zn	1	$3 \cdot 10^{-1b}$	$3,5 \cdot 10^{-2d}$	0,01	1 <sup>b</sup>		

Fonte: <sup>a</sup>Douay *et al.* (2013), Egbueri (2020), Zhang *et al.* (2021b), Zhi *et al.* (2021). <sup>b</sup>US EPA (2022c); <sup>c</sup>OEHHA (2022a, 2022b); <sup>d</sup>Cal/EPA (1996), <sup>e</sup>MICHIGAN (2013); <sup>f</sup>US EPA (2022b), <sup>g</sup>Buranatrevedh (2013); <sup>h</sup>Zhang *et al.* (2021b); <sup>e</sup>OEHHA (2012); US EPA (2022c).