

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

DÉBORA CAMARGO SCREMIM

AVALIAÇÃO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA DA CIDADE DE CURITIBA  
OCACIONADA PELA FRAÇÃO FINA DO MATERIAL PARTICULADO E ANÁLISE  
DE RISCO A SAÚDE.

CURITIBA

2015

DÉBORA CAMARGO SCREMIM

AVALIAÇÃO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA DA CIDADE DE CURITIBA  
OCACIONADA PELA FRAÇÃO FINA DO MATERIAL PARTICULADO E ANÁLISE  
DE RISCO A SAÚDE.

Trabalho de Conclusão de Curso II apresentado ao curso de Engenharia Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como Requisito parcial à conclusão do curso de Engenharia Ambiental.

Orientadora: Profa. Ana Flávia Locateli Godoi

CURITIBA  
2015

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, por me ajudar a alcançar todos os objetivos pessoais que estabeleci até hoje, me dando saúde e me capacitando para enfrentar todos os obstáculos.

À minha querida mãe, por me amar tanto e me incentivar todos os dias, por ser a responsável por tudo que já conquistei, por todos os cafés da madrugada e por acreditar no meu potencial, me fazendo acreditar também.

Ao meu pai, por todo o amor e carinho, por ter orgulho de mim e por ter me ajudado todos esses anos.

À Roselaine, por aguentar minhas crises e me mostrar que tudo na vida pode ser tão mais leve, e que a felicidade diária é possível independente do que aconteça.

À minha orientadora, Professora Ana Flávia Godoi, por tudo que me ensinou durante todos os anos de faculdade, pelo apoio e confiança em mim depositada. E ao Professor Ricardo Godoi, por ter aberto as portas para este trabalho, me proporcionando uma grande oportunidade de aprendizado.

À Gabriela, pela ajuda e apoio do começo ao fim, por estar disponível a me ensinar em todos os momentos. E à Deborah, pela parceria e por ter me ajudado tanto com todas as análises.

À Anna, Sarah, Diogo e Guilherme, por todo o auxílio nos momentos de difícil execução deste estudo, e à todos os meus colegas do Lab Air.

A Isabela e a Amanda, que me mostraram como se cria rapidamente uma linda amizade, por todo o sofrimento acadêmico que passamos juntas, e por me incentivarem sempre, até mesmo estando longe.



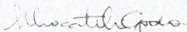
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE TECNOLOGIA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

## TERMO DE APROVAÇÃO DE PROJETO FINAL

DEBORA CAMARGO SCREMIM

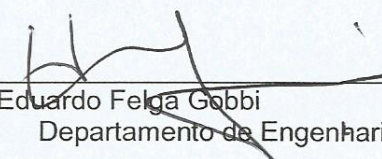
### AVALIAÇÃO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA DA CIDADE DE CURITIBA OCASIONADA PELA FRAÇÃO FINA DO MATERIAL PARTICULADO E ANÁLISE DE RISCO A SAÚDE

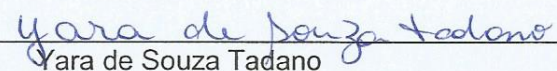
Projeto Final de Curso, aprovado como requisito parcial para a obtenção do Diploma de Bacharel em Engenharia Ambiental no Curso de Graduação em Engenharia Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, com nota 10, pela seguinte banca examinadora:

  
Prof.ª Ana Flávia L. Godoi  
Dep. de Engenharia Ambiental  
Universidade Federal do Paraná  
Matrícula: 200495

Orientador(a): \_\_\_\_\_  
Ana Flávia Locateli Godoi  
Departamento de Engenharia Ambiental / UFPR

Co-orientador(a): \_\_\_\_\_  
Nome do(a) Professor(a) Co-orientador(a)  
Departamento / Instituição do(a) Co-orientador(a)

Membro(a) 1:  \_\_\_\_\_  
Eduardo Felga Gobbi  
Departamento de Engenharia Ambiental / UFPR

Membro(a) 2:  \_\_\_\_\_  
Yara de Souza Tadano  
Departamento de Matemática / UTFPR – PONTA GROSSA

Membro(a) 3: \_\_\_\_\_  
Nome do(a) Membro(a) Examinador 3  
Departamento / Instituição do(a) Membro(a) 3

Curitiba, 04 de dezembro de 2015

## RESUMO

O material particulado (MP) é caracterizado por uma mistura complexa de partículas sólidas e líquidas suspensas no ar, que podem ter diferentes tamanhos aerodinâmicos e composição química dependendo da fonte emissora. Sua fração fina, MP<sub>2,5</sub>, cujas partículas apresentam diâmetro igual ou menor que 2,5 µm, é facilmente encontrada em ambientes urbanos, e pode causar e/ou agravar doenças cardíacas, respiratórias e alérgicas, pois tem a capacidade de penetrar profundamente no sistema respiratório. A composição do MP<sub>2,5</sub> também é de grande importância, em função da presença de determinados poluentes tais como *Black Carbon* (BC) e *Brown Carbon* (BrC), que são agentes intensificadores do efeito estufa, além de metais pesados e outros elementos. No presente estudo, foram feitas amostragens diárias de MP<sub>2,5</sub>, entre Setembro de 2014 e Outubro de 2015, utilizando um impactador dicotômico Harvard e filtros de policarbonato. O ponto de amostragem está localizado na Estação Meteorológica do INMET, dentro do campus politécnico da UFPR, Curitiba. As concentrações de MP<sub>2,5</sub> e de seus elementos foram mensuradas por Gravimetria e Fluorescência de Raios-X, respectivamente. Uma análise de risco à saúde foi feita com os resultados obtidos para avaliar o grau de exposição da população. O maior valor de concentração média anual, de 12 µg m<sup>-3</sup>, foi observado em 2014, o que representa um risco relativo de mortalidade de 1,2% para a população exposta. Os elementos de maior concentração foram Enxofre, Potássio e Silício. Já os elementos de interesse toxicológico como Cromo, Chumbo e Níquel apresentaram baixas concentrações, as quais representam risco não significativo ou aceitável na análise de risco a saúde. As emissões veiculares foram caracterizadas como principais fontes de tais elementos a partir do cálculo de Fator de Enriquecimento (FE). As concentrações de BC foram determinadas por um Transmissômetro SootScan OT21, sendo que 81,8% das amostras apresentaram concentração inferior a 3 µg m<sup>-3</sup>. Além disso, BC e BrC também foram mensurados por amostragem automática com o Aetômetro modelo AE33, o qual forneceu dados de concentração por minuto, permitindo identificar um padrão para a variação da concentração de BC ao longo do dia, com picos de concentração evidentes em horários de intenso fluxo de veículos. Em relação ao BrC, os resultados mostraram que suas fontes não são contínuas, sendo as queimadas agrícolas uma possível fonte, determinada com o auxílio da modelagem de trajetórias reversas de massas de ar para seus dias de máximo de concentração.

Palavras-Chave: Material Particulado. MP<sub>2,5</sub>. *Black Carbon*. Análise de Risco a Saúde.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: IMAGEM DE SATÉLITE DO PONTO DE AMOSTRAGEM.....	26
FIGURA 2: IMPACTADOR HARVARD (ESQUERDA) E CORPO COLETOR LOCALIZADO NO PONTO 3 (DIREITA).....	28
FIGURA 3: TRASMISSÔMETRO SOOTSCAN OT21 E COMPUTADOR ACOPLADO.....	31
FIGURA 4: AETALÔMETRO (AETHALOMETER®) MODELO AE33.....	32
FIGURA 5: REPRESENTAÇÃO DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	34
FIGURA 6: ESPECTRÔMETRO DE BANCADA EDXRF MINIPAL 4, PANALYTICAL, COM COMPUTADOR ACOPLADO PARA A ANÁLISE ELEMENTAR.....	35
FIGURA 7: GRÁFICO DAS MÉDIAS MENSAS DA CONCENTRAÇÃO DE $MP_{2,5}$ . CONCENTRAÇÕES EM $\mu g m^{-3}$ .....	41
FIGURA 8: CHUVA ACUMULADA MENSAL PARA O ANO DE 2014.....	42
FIGURA 9: CHUVA ACUMULADA MENSAL PARA O ANO DE 2015.....	43
FIGURA 10: HISTOGRAMA DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DIÁRIAS DE $MP_{2,5}$ . CONCENTRAÇÃO EM $\mu g m^{-3}$ .....	44
FIGURA 11: HISTOGRAMA DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DIÁRIAS DE BC EM $\mu g m^{-3}$ .....	47
FIGURA 12: HISTOGRAMA DAS CONCENTRAÇÕES DE $BC_{2,5}$ EM $ng m^{-3}$ .....	49
FIGURA 13: HISTOGRAMA DAS CONCENTRAÇÕES DE BC total EM $ng m^{-3}$ .....	49
FIGURA 14: HISTOGRAMA DAS CONCENTRAÇÕES DE $BrC_{2,5}$ EM $ng m^{-3}$ .....	50
FIGURA 15: HISTOGRAMA DAS CONCENTRAÇÕES DE BrC total EM $ng m^{-3}$ .....	50
FIGURA 16: GRÁFICO REPRESENTATIVO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE $BC_{2,5}$ AO LONGO DE DIAS ÚTEIS.....	51
FIGURA 17: GRÁFICO REPRESENTATIVO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BC total AO LONGO DE DIAS ÚTEIS.....	52
FIGURA 18: GRÁFICO REPRESENTATIVO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BC NOS FINAIS DE SEMANA.....	52
FIGURA 19: GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE $BrC_{2,5}$ REPRESENTANDO A ALEATORIEDADE DOS PICOS.....	53

FIGURA 20: TRAJETÓRIAS REVERSAS COM PERÍODO DE 24h, PARA AS ALTITUDES DE 10, 20 E 50 m, CHEGANDO AO PONTO DE AMOSTRAGEM EM 30/04/15 ÀS 5 HORAS.....	55
FIGURA 21: TRAJETÓRIAS REVERSAS COM PERÍODO DE 24h, PARA AS ALTITUDES DE 10, 20 E 50 m, CHEGANDO AO PONTO DE AMOSTRAGEM EM 25/04/15 ÀS 20 HORAS.....	55
FIGURA 22: TRAJETÓRIAS REVERSAS COM PERÍODO DE 24h, PARA AS ALTITUDES DE 10, 20 E 50 m, CHEGANDO AO PONTO DE AMOSTRAGEM EM 18/05/15 ÀS 12 HORAS.....	56
FIGURA 23: TRAJETÓRIAS REVERSAS COM PERÍODO DE 24h, PARA AS ALTITUDES DE 10, 20 E 50 m, CHEGANDO AO PONTO DE AMOSTRAGEM EM 25/05/15 ÀS 8 HORAS.....	56
FIGURA 24: TRAJETÓRIAS REVERSAS COM PERÍODO DE 24h, PARA AS ALTITUDES DE 10, 20 E 50 m, CHEGANDO AO PONTO DE AMOSTRAGEM EM 22/06/15 ÀS 23 HORAS.....	57
FIGURA 25: TRAJETÓRIAS REVERSAS DE MASSAS DE AR E FOCOS DE INCÊNDIO PARA O DIA 25/05/2015.....	58
FIGURA 26: TRAJETÓRIAS REVERSAS DE MASSAS DE AR E FOCOS DE INCÊNDIO PARA O DIA 22/06/2015.....	58
FIGURA 27: GRÁFICO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIANAS DOS ELEMENTOS ACIMA DE $10 \text{ ng m}^{-3}$ .....	60
FIGURA 28: GRÁFICO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIANAS DOS ELEMENTOS ABAIXO DE $10 \text{ ng m}^{-3}$ .....	60

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1: PADRÕES DE QUALIDADE DO AR CONAMA 03/1990.....	22
TABELA 2: PADRÕES DE QUALIDADE DO AR USEPA.....	23
TABELA 3: PADRÕES DE QUALIDADE DO AR OMS.....	24
TABELA 4: ESTUDOS QUE RELACIONAM O MATERIAL PARTICULADO COM DANOS A SAÚDE.....	25
TABELA 5: VALORES CRUSTAIS PARA O CÁLCULO DO FATOR DE ENRIQUECIMENTO.....	36
TABELA 6: MÉDIAS ANUAIS DA CONCENTRAÇÃO DE MP <sub>2,5</sub> .....	40
TABELA 7: CONCENTRAÇÕES DIÁRIAS QUE EXCEDERAM O LIMITE DE 25 µg m <sup>-3</sup> ESTABELECIDO PELA OMS.....	41
TABELA 8: DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIAS DA CONCENTRAÇÃO MÉDIA DIÁRIA DE MP <sub>2,5</sub> . INTERVALOS EM µg m <sup>-3</sup> .....	43
TABELA 9: CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE <i>BLACK CARBON</i> E RELAÇÃO COM A CONCENTRAÇÃO DE MP <sub>2,5</sub> .....	45
TABELA 10: MAIORES CONCENTRAÇÕES DIÁRIAS DE BC.....	46
TABELA 11: DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIAS DA CONCENTRAÇÃO MÉDIA DIÁRIA DE <i>BLACK CARBON</i> . INTERVALOS EM µg m <sup>-3</sup> .....	46
TABELA 12: CONCENTRAÇÕES DE BC E BrC E PORCENTAGEM DE BrC ASSOCIADAS A MP <sub>2,5</sub> E MP TOTAL.....	47
TABELA 13: FREQUÊNCIA RELATIVA (%) DAS CONCENTRAÇÕES DE BC <sub>2,5</sub> E BC total.....	48
TABELA 14: FREQUÊNCIA RELATIVA (%) DAS CONCENTRAÇÕES DE BrC <sub>2,5</sub> E BrC total.....	50
TABELA 15: DIAS E HORAS DE OCORRÊNCIA DE MÁXIMOS DE CONCENTRAÇÃO DE BrC.....	54
TABELA 16: MEDIANAS, MÁXIMOS (Máx) E MÍNIMOS (Mín) DAS CONCENTRAÇÕES ELEMENTAIS (ng m <sup>-3</sup> ) OBTIDAS ATRAVÉS DA ANÁLISE COM FRX.....	59
TABELA 17: MÉDIAS DO FATOR DE ENRIQUECIMENTO PARA AS CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS OBTIDAS NA ANÁLISE POR FRX.....	62

TABELA 18: RISCO RELATIVO (RR) PARA OS PERÍODOS QUE TIVERAM CONCENTRAÇÃO ANUAL DE MP <sub>2,5</sub> ACIMA DO LIMITE ESTABELECIDO DE 10 µg m <sup>-3</sup> .....	64
TABELA 19: CONCENTRAÇÕES MÉDIAS ELEMENTAIS (ng m <sup>-3</sup> ) UTILIZADAS NA ANÁLISE DE RISCO A SAÚDE PARA A DETERMINAÇÃO DO HQ E CR.....	65
TABELA 20: RISCO NÃO CARCINOGENICO PARA AS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS ELEMENTAIS.....	66
TABELA 21: RISCO CARCINOGENICO PARA AS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS ELEMENTAIS.....	67

## LISTA DE ABREVIATURAS E/OU SIGLAS

ARL - *Air Resources Laboratory* (Laboratório de Recursos do Ar)  
ATN – Atenuação  
AVC – Acidente Vascular Cerebral  
BC – *Black Carbon* (Carbono Negro)  
BrC – *Brown Carbon* (Carbono Marrom)  
CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo  
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente  
CR – *Carcinogenic Risk* (Risco Carcinogênico)  
EUA – Estados Unidos da América  
FE – Fator de Enriquecimento  
FRX – Fluorescência de Raios-X  
HPAs – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos  
HQ – *Hazard Quotient* (Risco não carcinogênico)  
HYSPLIT – *Hybrid Single-Particle Lagrangian Intregated Trajectory*  
IARC – *International Agency for Research on Cancer* (Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer)  
IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente  
INMET – Instituto Nacional de Meteorologia  
lpm – Litros por minuto  
MP – Material Particulado  
MP<sub>10</sub> - Material Particulado de tamanho aerodinâmico menor que 10 µm  
MP<sub>2,5</sub> – Material Particulado de tamanho aerodinâmico menor que 2,5 µm  
OMS – Organização Mundial da Saúde  
READY - *Real-time Environmental Applications and Display sYstem*  
RR – Risco Relativo  
USEPA – *United States Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)  
UFPR – Universidade Federal do Paraná

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2. OBJETIVO GERAL .....</b>	<b>15</b>
2.1 Objetivos específicos .....	15
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>16</b>
3.1 Material Particulado.....	16
3.2 Deposição de Material Particulado no sistema respiratório.....	17
3.3 Fontes de Material Particulado Atmosférico.....	18
3.4 Carbono Negro ( <i>Black Carbon</i> ).....	19
3.5 Diretrizes de qualidade do ar .....	20
3.5.1 Brasil .....	21
3.5.2 Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA).....	22
3.5.3 Organização Mundial da Saúde.....	23
3.6 Efeitos da poluição atmosférica na saúde.....	24
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>26</b>
4.1 Local de Amostragem .....	26
4.2 Preparo das amostras e amostragem de MP <sub>2,5</sub> .....	27
4.3 Análise Gravimétrica .....	28
4.4 Determinação de <i>Black Carbon</i> e <i>Brown Carbon</i> .....	29
4.4.1 Transmissômetro .....	29
4.4.1 Aetalômetro.....	31
4.5 Determinação das Trajetórias das Massas de Ar.....	32
4.6 Análise Elementar por Fluorescência de Raios-X.....	33
4.7 Fator de Enriquecimento (FE) .....	36
4.8 Avaliação de Risco a Saúde .....	37
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>40</b>
5.1 Concentração de MP <sub>2,5</sub> .....	40
5.2 <i>Black Carbon</i> e <i>Brown Carbon</i> .....	45
5.2.1 Determinação de <i>Black Carbon</i> .....	45
5.2.2 Determinação de <i>Black Carbon</i> e <i>Brown Carbon</i> por amostragem automática .....	47

5.2.3	Análise de Trajetórias Reversas para identificação de possíveis fontes de <i>Brown Carbon</i> .....	53
5.3	Concentração Elementar .....	59
5.4	Fator de Enriquecimento .....	62
5.5	Análise de Risco a Saúde .....	64
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>68</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>70</b>
<b>APÊNDICE A</b>	.....	<b>75</b>
<b>APÊNDICE B</b>	.....	<b>76</b>
<b>APÊNDICE C</b>	.....	<b>84</b>
<b>APÊNDICE D</b>	.....	<b>93</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Poluição do ar é a contaminação do ambiente exterior ou interior por qualquer agente químico, físico ou biológico que modifica as características naturais da atmosfera. Os poluentes mais preocupantes atualmente são Material Particulado (MP), Monóxido de Carbono (CO), Ozônio troposférico (O<sub>3</sub>), Dióxido de Nitrogênio (NO<sub>2</sub>) e Dióxido de Enxofre (SO<sub>2</sub>), os quais podem causar ou agravar problemas de saúde e ambientais, além de danificar edificações (OMS, 2015; USEPA, 2015).

O MP é caracterizado por uma mistura complexa de partículas sólidas e líquidas no ar, o qual pode ter diferentes tamanhos aerodinâmicos e composição química (USEPA, 2015; OMS, 2013). E, dentre os poluentes citados, a fração fina do MP, formada por partículas de diâmetro igual ou menor que 2,5 µm (MP<sub>2,5</sub>), é a que mais causa danos à saúde humana (OMS, 2015).

O MP<sub>2,5</sub> é associado com uma grande variedade de doenças crônicas e agudas. Estima-se que a exposição a esse poluente cause 16% das mortes associadas ao câncer de pulmão e 11% das mortes por doença pulmonar obstrutiva crônica (DPOC), além de ocasionar mais de 20% dos casos de doença isquêmica do coração e derrames (OMS, 2015). Outro dado preocupante, publicado pela Organização Mundial da Saúde, é que 3,7 milhões de pessoas morreram no ano de 2012 devido à exposição ao MP<sub>2,5</sub> presente no ar, representando 6,7% do número total de mortes no mundo. Ainda de acordo com a OMS, a população mais afetada está nos países em desenvolvimento.

Além da concentração de material particulado no ar, pesquisadores têm estudado a composição química do MP<sub>2,5</sub> e quais as consequências ambientais e à saúde associadas a essa fração do material particulado (PIPAL, SATISANGI 2014; OWOADE *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2015). Os metais pesados geralmente encontrados na análise da composição elementar são: Zinco (Zn), Chumbo (Pb), Cádmio (Cd), Níquel (Ni), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Cromo (Cr) e Cobre (Cu). Uma vez determinadas, as concentrações desses elementos podem ser inseridas em um cálculo de avaliação de risco à saúde, que visa quantificar o risco carcinogênico e potencial causador de outras doenças associados aos metais (USEPA, 2010; LI *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2015).

Além de ser composto por diferentes elementos, incluindo metais pesados, o  $MP_{2,5}$  também é formado por partículas de alto potencial de absorção de radiação solar. Essa fração é representada principalmente pelo *Black Carbon* (BC - carbono negro) e *Brown Carbon* (BrC - carbono orgânico), gerados no processo de queima incompleta de combustíveis fósseis e biomassa, respectivamente. Esses poluentes, além de também ocasionarem efeitos adversos a saúde, estão relacionados a problemas ambientais como: a diminuição do Efeito Albedo da superfície terrestre, influência no regime de chuvas, interferência nas reações fotoquímicas da atmosfera e redução da visibilidade no ambiente (USEPA, 2015; ANL, 2015; FENG, RAMANATHAN, KOTAMARTHI, 2013).

Nesse contexto, percebe-se a importância de um estudo relacionado a concentração de  $MP_{2,5}$  e seus constituintes no ar, especialmente no ambiente urbano, buscando correlação com os efeitos na saúde da população. Além disso, como tais poluentes ainda não são legislados e/ou fiscalizados, fazer o monitoramento dos mesmos torna-se uma atividade importante, com o objetivo de gerar dados que mostrem a magnitude do problema e incite a busca por soluções.

## 2 OBJETIVO GERAL

Determinar a concentração e a composição química do material particulado fino (MP<sub>2,5</sub>) em um ponto da cidade de Curitiba, além de avaliar seu potencial risco à saúde, e identificar as possíveis fontes de tais poluentes.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a concentração de MP<sub>2,5</sub> a partir da análise gravimétrica de amostras coletadas diariamente no período entre 01/09/2014 e 01/10/2015, buscando a comparação com padrões internacionais estabelecidos;
- Quantificar as concentrações de *Black Carbon* (BC) e *Brown Carbon* (BrC), utilizando métodos ópticos de análise (transmissômetro e aetalômetro);
- Determinar e analisar as trajetórias reversas de massas de ar para a identificação de possíveis fontes de *Brown Carbon*;
- Analisar a composição e a concentração elementar das partículas utilizando o método de Fluorescência de Raios-X (FRX);
- Conduzir uma avaliação de risco à saúde considerando as concentrações do MP<sub>2,5</sub> e seus componentes, utilizando a abordagem do Risco Relativo (RR) e a metodologia proposta pela Agência de Proteção Ambiental Americana (*United States Environmental Protection Agency* – USEPA).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 MATERIAL PARTICULADO

Material Particulado (MP) é um poluente global, que consiste numa mistura complexa de partículas sólidas e líquidas suspensas no ar. Essas partículas podem carregar compostos orgânicos e inorgânicos como: sulfatos, nitratos, amônio, íons de sódio, potássio, cálcio e magnésio, bem como metais, HPAs e até mesmo componentes biológicos como alérgenos e micróbios (OMS, 2015; USEPA, 2015).

Parâmetros relevantes a serem estudados a respeito do material particulado são seu tamanho aerodinâmico, o qual tem relação direta com o seu transporte atmosférico, deposição no sistema respiratório e potencial de causar danos à saúde (KIM, KABIR, KABIR, 2014); suas fontes, locais ou fenômeno de origem, que determinarão sua composição física e química (USEPA, 2015).

Com relação ao tamanho das partículas, elas são classificadas como partículas grossas inaláveis ( $MP_{10}$ ), com diâmetro aerodinâmico igual ou menor do que 10  $\mu\text{m}$ ; partículas finas, com diâmetro igual ou menor do que 2,5  $\mu\text{m}$ , e partículas ultrafinas, com diâmetro aerodinâmico igual ou menor que 0,1  $\mu\text{m}$ . Em geral, quanto menor o tamanho da partícula, maior é a sua permanência na atmosfera (podendo chegar a grandeza de dias), e a distância a que pode ser transportada (OMS, 2015; USEPA, 2015). Além disso, são hipoteticamente mais ácidas, com maior capacidade de penetrar profundamente no sistema respiratório (KIM, KABIR, KABIR, 2014).

As partículas podem ser diretamente emitidas para o ar, sendo dessa forma classificadas como partículas primárias. Já as partículas secundárias, encontradas principalmente na fração fina, são as que sofrem transformação ou são formadas na atmosfera por meio de reações químicas de poluentes gasosos, em especial  $\text{NO}_x$  (óxidos de nitrogênio:  $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) e  $\text{SO}_2$  (dióxido de enxofre) (OMS, 2015).

Muitos estudos têm avaliado os efeitos da exposição ao material particulado sobre a saúde humana, e vários apontam esses poluentes como agravantes de doenças respiratórias, cardíacas e alérgicas (LEE *et al.*, 2014; KIM, KABIR, KABIR 2014; SHIN *et al.*, 2014; ATKINSON *et al.*, 2014). Além disso, uma correlação

consistente entre a diabetes em adultos e a poluição do ar causada por partículas já foi observada (BALTI *et al.*, 2014; CHIEN, ALAMGIR, 2014). A Agência de Proteção Ambiental Americana também descreve uma lista de efeitos na saúde, na qual destaca a morte prematura de pessoas que apresentam doenças cardíacas e respiratórias, ataques cardíacos não-fatais, batimentos irregulares do coração, agravamento de sintomas relacionados à asma, decréscimo nas funções do pulmão, irritação de vias respiratórias, tosse, e dificuldade para respirar (USEPA, 2015).

### 3.2 DEPOSIÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO NO SISTEMA RESPIRATÓRIO

A modelagem da dinâmica de deposição de material particulado no sistema respiratório tem se desenvolvido rapidamente nas últimas décadas. Essa é uma demanda bastante relevante, já que as partículas, uma vez inaladas, podem chegar a diferentes níveis do organismo acarretando riscos à saúde (HSIEH, LIAO, 2014)

O depósito das partículas em diferentes profundidades do sistema respiratório está condicionado: ao tamanho das partículas, sendo que a fração grossa sofre deposição principalmente nas vias extratorácicas e a fração fina tem potencial de atingir os pulmões, podendo alcançar os bronquíolos e alvéolos; à fatores biológicos como morfologia do pulmão e padrões de respiração; à fatores fisiológicos como frequência da respiração (número de inspirações por unidade de tempo) e volume inalado em uma única inspiração (ambas dependentes da atividade física do indivíduo); à fatores físicos como dinâmica dos fluidos, propriedades da partícula e mecanismos de deposição; e, em destaque, à rota de respiração (HSIEH, LIAO, 2014; HOFMANN, 2011). Brown (2013) concluiu em seu estudo que a rota de respiração teve o maior efeito sobre a penetração de partículas nos diferentes níveis do sistema respiratório. O autor afirma que quando a respiração é feita pela boca, a passagem de partículas para as regiões torácica e inferior é maior, uma vez que a deposição é muito superior nas passagens nasais.

Os principais mecanismos físicos de deposição de partículas no sistema respiratório são: impactação, sedimentação, e difusão. O primeiro é mais efetivo nas vias aéreas superiores, onde as velocidades do ar e das partículas são maiores, e é

favorecido quando o indivíduo está executando uma respiração mais rápida (na prática de esportes, por exemplo); os dois últimos têm maior eficiência nas vias aéreas inferiores, devido à velocidade mais baixa e tempo de permanência mais longo, sendo que o mecanismo da difusão se aplica especialmente em partículas de diâmetro menor que 0.5  $\mu\text{m}$  nos alvéolos (HOFMANN, 2011).

### 3.3 FONTES DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

Com relação a suas fontes, as partículas podem ser classificadas como primárias - diretamente emitidas para o ar e dispersadas na atmosfera sem sofrer alterações químicas - e secundárias, as quais são formadas por meio de reações químicas envolvendo poluentes gasosos na atmosfera.

O MP primário pode ter fontes antrópicas representadas pela queima de combustíveis fósseis, principalmente carvão e diesel, emissões veiculares, queima de biomassa para geração de energia, atividades industriais (construção, mineração), erosão da pavimentação devido a circulação de carros, desgaste de freios e pneus, queimadas na agricultura e aquecimento doméstico (OMS, 2013; AWE *et al.*, 2015). Grigoratos e Martini (2014) analisaram a geração de material particulado no desgaste de freios, e afirmam que 50% da abrasão total é emitida na forma de partículas com diâmetro aerodinâmico igual ou menor a 10  $\mu\text{m}$  (PM<sub>10</sub>), sendo que essas partículas já são consideradas potencialmente perigosas a saúde. Hulskotte *et al.* (2014) também pesquisaram a composição elementar destas partículas, e concluíram que com a redução das emissões de exaustão, a principal fonte do transporte rodoviário deve ser a emissão de desgaste.

As fontes naturais de partículas primárias incluem vulcões, tempestade de areia, incêndios florestais, vegetação viva, pólen, poeiras e spray marinho, e tais partículas geralmente estão na fração grossa (AWE *et al.*, 2015; SALGADO, 2002).

Outros emissores podem estar localizados em ambientes fechados. Aquecedores, principalmente aqueles que têm como combustível o querosene, a queima de incenso e de velas são fontes expressivas de partículas finas. Além disso, o pavio de algumas velas pode conter chumbo, o qual é liberado para o ar no

processo da queima, podendo chegar a uma concentração prejudicial à saúde dependendo da quantidade velas acesas e do fluxo de troca com o ar exterior (EOEARTH, 2010). Tran *et al.* (2014) analisaram o ar interior de algumas escolas da França buscando fontes internas de partículas, e concluíram que as atividades realizadas durante as aulas e o processo de limpeza das salas no fim do dia causaram a ressuspensão de MP, principalmente da fração grossa.

### 3.4 CARBONO NEGRO (*BLACK CARBON*)

*Black Carbon* (BC), ou carbono negro, é o termo genérico utilizado para designar as partículas formadas por carbono elementar produzido pela pirólise em fase de vapor e combustão parcial de hidrocarbonetos, ou seja, combustão incompleta de combustíveis fósseis, biocombustível e biomassa. Grande parte das partículas de BC contém quantidades pequenas (<1%) de compostos orgânicos, incluindo hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, adsorvidos em sua superfície. O *Black Carbon* também é o componente principal do *soot* (fuligem), que é uma mistura complexa de elementos absorvedores de luz e que pode conter carbono orgânico. Ele é emitido diretamente para a atmosfera na forma de partículas finas e dentre os poluentes do ar é um dos que mais absorve a radiação solar - um milhão de vezes mais que o CO<sub>2</sub> (USEPA, 2015; OMS, 2010; IARC, 2006).

Devido ao seu grande potencial de absorção de radiação solar, o BC influencia no clima e diminui o albedo da superfície da Terra através da deposição sobre o gelo. Também está relacionado a mudanças nos padrões e intensidade de chuvas, e com a formação da *Atmospheric Brown Cloud* (“nuvem atmosférica marrom”), uma camada de poluição do ar formada por poeira e *soot*, que absorve e dispersa os raios solares (USEPA, 2015).

Outro componente importante do *soot* é o *Brown Carbon* (BrC), carbono orgânico que também absorve luz, atuando juntamente com o BC como agente de mudança climática. Essa espécie de carbono orgânico absorve fortemente na faixa do ultravioleta, o que pode causar impactos em taxas de reações por fotólise, e de forma menos significativa os comprimentos de onda visíveis (ANL, 2015; FENG,

RAMANATHAN, KOTAMARTHI, 2013). O BC é o maior absorvedor de luz, porém, em algumas localidades, a participação do BrC pode ser muito significativa, principalmente em regiões de queima sazonal de biomassa e grande utilização de biocombustível, as quais são fontes significativas do poluente (FENG, RAMANATHAN, KOTAMARTHI, 2013).

Além dos efeitos adversos ambientais, o carbono negro também produz impactos negativos na saúde. A Organização Mundial da Saúde (OMS, 2010) publicou uma pesquisa indicando que a exposição crônica e aguda ao *Black Carbon* causa piora nos quadros de doenças respiratórias e principalmente cardiovasculares, e a USEPA (2012) também relaciona o componente com mortes prematuras. Ademais, no ano de 2006, uma nova pesquisa da IARC apontou o BC como substância possivelmente carcinogênica para humanos (IARC, 2006).

Cao *et al.* (2009) monitoraram a concentração de BC na cidade de Xi'an, China. Eles concluíram que há uma diferença significativa entre as concentrações do composto no inverno e no verão. Eles atribuíram ao fato de haver mais fontes no inverno devido ao aumento de aquecimento doméstico através da queima de carvão; outro fator foram as condições meteorológicas, atribuindo maior peso à velocidade reduzida do vento. Os maiores picos aconteceram sempre nos horários de maior trânsito de carros e nas noites frias devido ao aquecimento das casas.

### 3.5 DIRETRIZES DE QUALIDADE DO AR

Muitos países, bem como a Organização Mundial da Saúde, têm estabelecido padrões de qualidade do ar, que impõem limites de concentração de alguns poluentes que não devem ser ultrapassados com o objetivo de proteger a saúde humana, a natureza e edificações.

Os limites estabelecidos geralmente variam de acordo com a abordagem utilizada para estabelecê-los, englobando riscos à saúde, viabilidade técnica, considerações econômicas, fatores políticos e sociais, os quais tem relação direta com a capacidade da nação de gerenciar sua qualidade do ar (OMS, 2005).

A seguir, um resumo dos padrões estabelecidos para poluentes mais relevantes para estudo.

### 3.5.1 Brasil

No Brasil, os padrões de qualidade do ar são estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução CONAMA Nº003/1990, para poluentes considerados passíveis de monitoramento e controle no país. Dentro da resolução têm-se os Padrões Primários de Qualidade do Ar - concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população – e Padrões Secundários de Qualidade do Ar - concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Esses padrões são estabelecidos para Partículas Totais em Suspensão, Fumaça, Partículas Inaláveis, Dióxido de Enxofre, Monóxido de Carbono, Ozônio e Dióxido de Nitrogênio. Em concordância com o CONAMA, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA) também estabeleceu a portaria nº 348/1990 com os mesmos poluentes e padrões (CONAMA, 1990).

Os limites estabelecidos para os poluentes de interesse estão na TABELA 1, porém no Brasil ainda não há um limite específico estabelecido para  $MP_{2,5}$  (CONAMA, 1990).

A resolução também explica que os padrões primários ou secundários devem ser aplicados de acordo com a classificação da região que pode ser I, II ou III, e que na ausência dessa classificação para alguma localidade do território nacional os padrões primários devem prevalecer (CONAMA, 1990).

TABELA 1: PADRÕES DE QUALIDADE DO AR CONAMA 03/1990

Poluente	Primário/ Secundário	Tempo médio	Concentração média
Partículas totais em suspensão	Primário	Anual	80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
		Diário	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	Secundário	Anual	60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
		Diário	150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Partículas Inaláveis (MP <sub>10</sub> )	Primário/Secundário	Anual	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
		Diário	150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

FONTE: Adaptado de CONAMA (1990).

No Paraná os padrões de qualidade do ar são os nacionais, não tendo uma lei mais restritiva.

Já a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) é a pioneira no Brasil a incluir o MP<sub>2,5</sub> nos Padrões de Qualidade do Ar. A companhia estabeleceu como limites iniciais 60  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para a média de 24 horas e 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para a média aritmética anual, valores bem acima dos padrões internacionais. Porém, pretende-se diminuir gradativamente esses valores até que seja possível estabelecer o limite de 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  diário e 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  anual, os quais são compatíveis com os valores estipulados pela OMS.

O CONAMA também está num processo de revisão da Lei N°003/1990, e a proposta mais recente inclui o MP<sub>2,5</sub>, estabelecendo os limites em concordância com os valores da CETESB. Em relação as concentrações de MP<sub>10</sub>, pretende-se diminuir a média diária para 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  e a média aritmética anual para 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (CONAMA, 2014).

### 3.5.2 Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA)

A lei do ar limpo exigiu que a Agência de Proteção ao Meio Ambiente dos Estados Unidos (USEPA) estabelecesse limites para poluentes considerados nocivos à saúde humana e ao meio ambiente. Foram geradas então duas classificações diferentes de limites de concentração de determinado poluente, que são: limites primários, que proporcionam proteção da saúde pública, incluindo a

proteção da população mais suscetível como asmáticos, crianças e idosos; e limites secundários, que promovem a proteção pública social, incluindo proteção contra diminuição da visibilidade e danos a animais, plantações, vegetação e edificações (USEPA, 2014).

PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub> estão na lista dos principais componentes considerados pela agência, bem como chumbo, ozônio, dióxido de enxofre, monóxido de carbono e dióxido de nitrogênio. A TABELA 2 mostra os limites para os elementos de interesse nesse estudo:

TABELA 2: PADRÕES DE QUALIDADE DO AR USEPA

Poluente	Primário/ Secundário	Tempo médio	Concentração média
MP <sub>2,5</sub> (2012)	Primário	Anual	12 µg/m <sup>3</sup>
	Secundário	Anual	15 µg/m <sup>3</sup>
	Primário/Secundário	Diário	35 µg/m <sup>3</sup>
MP <sub>10</sub> (2012)	Primário/Secundário	Diário	150 µg/m <sup>3</sup>
Chumbo (2008)	Primário/Secundário	Média 3 meses	0,15 µg/m <sup>3</sup>

FONTE: Adaptado de USEPA (2014)

### 3.5.3 Organização Mundial da Saúde

De acordo com a OMS, os padrões de qualidade do ar devem ser estabelecidos com o objetivo principal de reduzir os impactos na saúde. Limites para MP, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> foram revisados no ano de 2005, devido a grande preocupação em relação aos danos que esses poluentes causam à saúde, com uma atenção ainda maior ao MP (OMS, 2005).

Os limites estabelecidos constam na TABELA 3.

TABELA 3: PADRÕES DE QUALIDADE DO AR OMS

Poluente	Tempo Médio	Concentrações médias
MP <sub>10</sub>	Diário	50 µg/m <sup>3</sup>
	Anual	20 µg/m <sup>3</sup>
MP <sub>2,5</sub>	Diário	25 µg/m <sup>3</sup>
	Anual	10 µg/m <sup>3</sup>

FONTE: Adaptado de OMS (2005).

Comparando com os padrões americanos e brasileiros, percebe-se que os limites estabelecidos pela OMS são muito mais restritivos.

### 3.6 EFEITOS DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA NA SAÚDE

A exposição, tanto aguda quanto crônica, ao MP<sub>2,5</sub> tem sido alvo de preocupação mundial, já que muitos estudos têm comprovado os graves efeitos adversos relacionados à saúde, tais como morte prematura de pacientes com problemas cardiorrespiratórios, ataques cardíacos, batimentos irregulares do coração, agravamento de sintomas relacionados à asma, decréscimo das funções do pulmão, entre outros (USEPA, 2015; OMS, 2013).

Existem explicações médicas para a associação entre a exposição aguda ao MP<sub>2,5</sub> e impactos negativos na saúde. Hipoteticamente, acredita-se que pequenos efeitos adversos causem eventos clínicos quando os indivíduos expostos já possuem alguma doença crônica ou aguda, aumentando sua vulnerabilidade. Além disso, mesmo que as estimativas de correlação sejam pequenas em alguns casos, o impacto é substancial, já que praticamente toda a população mundial está exposta ao poluente (ATKINSON *et al.*, 2014).

Alguns estudos que correlacionam a exposição ao MP com diversos problemas de saúde estão resumidos na TABELA 4.

TABELA 4: ESTUDOS QUE RELACIONAM O MATERIAL PARTICULADO COM DANOS A SAÚDE

Autor	Efeito Adverso
Lee <i>et al.</i> (2014)	Relaciona a exposição de crianças ao MP <sub>2.5</sub> com o agravamento dos sintomas da asma, bronquite, dermatite, respiração carregada e tosse seca durante a noite.
Lu <i>et al.</i> (2014)	Para cada acréscimo de 10 µg/m <sup>3</sup> na concentração de MP <sub>2.5</sub> há um aumento de 0,63% em casos de mortalidade devido a doenças cardiovasculares, e 0,75% em mortalidade relacionadas a doenças respiratórias.
Guaita <i>et al.</i> (2011)	Relata uma associação positiva entre a concentração de MP <sub>2.5</sub> e mortalidade devido a doenças respiratórias, como falência respiratória e, especialmente, pneumonia.
Fang <i>et al.</i> (2013)	Associa o aumento da concentração de MP <sub>2.5</sub> , devido a maior emissão industrial, com o aumento de mortes devido a doenças cardiopulmonares e câncer pulmonar em todo o mundo, com destaque para o continente asiático.
Gao <i>et al.</i> (2015)	Através de uma avaliação de impactos adversos na saúde devido a exposição a concentrações acima de 10 µg/m <sup>3</sup> de MP <sub>2.5</sub> concluíram que a maior concentração do poluente está relacionada a mortes prematuras, bronquite aguda e asma.
Shin <i>et al.</i> (2014)	Concluíram que há uma relação causal entre exposição a MP <sub>2.5</sub> e acidentes vasculares cerebrais, especialmente AVCs isquêmicos associados a uma exposição aguda ao poluente em questão.
Balti <i>et al.</i> (2014)	Associação de MP <sub>2.5</sub> (efeito por 10 µg/m <sup>3</sup> ) com o aumento em 11% nos riscos de diabetes tipo 2.
Shah <i>et al.</i> (2013)	Incrementos de 10µg/m <sup>3</sup> na concentração de MP <sub>2.5</sub> foram associados a hospitalização por insuficiência cardíaca, com associações mais consistentes para exposições agudas. O estudo conduzido no EUA estimou que uma redução na concentração de MP <sub>2.5</sub> de 3-9 µg/m <sup>3</sup> poderia prevenir 7978 casos de admissão hospitalar por insuficiência cardíaca, gerando uma economia de trezentos milhões de dólares por ano.
Atkinson <i>et al.</i> (2014)	Para um acréscimo de 10 µg/m <sup>3</sup> na concentração de MP <sub>2.5</sub> há um aumento de 1,51% na mortalidade devido a doenças respiratórias e de 0,84% relacionado a problemas cardiovasculares. Também há relação positiva com o aumento de admissões hospitalares.
Cesaroni <i>et al.</i> (2014)	Concluíram que acréscimo de 5 µg/m <sup>3</sup> na média anual de 25 µg/m <sup>3</sup> aumenta em 13% o risco de eventos coronarianos como enfarte do miocárdio e angina instável.
Chien e Alamgir (2014)	Concluíram que a elevação na concentração de MP <sub>2.5</sub> em 1µg/m <sup>3</sup> já aumenta a porcentagem de risco relativo para diabetes.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 LOCAL DE AMOSTRAGEM

O amostrador foi instalado na Estação Meteorológica do INMET, dentro do Campus Politécnico da UFPR, em Curitiba. O ponto tem latitude de 25° 26' 93'', longitude de 49° 13' 85'' e altitude de 924 m. A FIGURA 1 mostra uma imagem de satélite do local, sendo o marcador em amarelo o indicativo do ponto de amostragem dentro da universidade.

No entorno do ponto estão as ruas do próprio campus e duas rodovias. Uma delas é a BR 277, que interliga Curitiba ao litoral do Paraná, e a outra é a BR 116, chamada de Linha Verde no trecho que corta a capital de norte a sul. Essas vias possuem tráfego diário intenso de automóveis e de caminhões, sendo estes principalmente na BR 277, pois é utilizada para o transporte de cargas até o porto de Paranaguá.

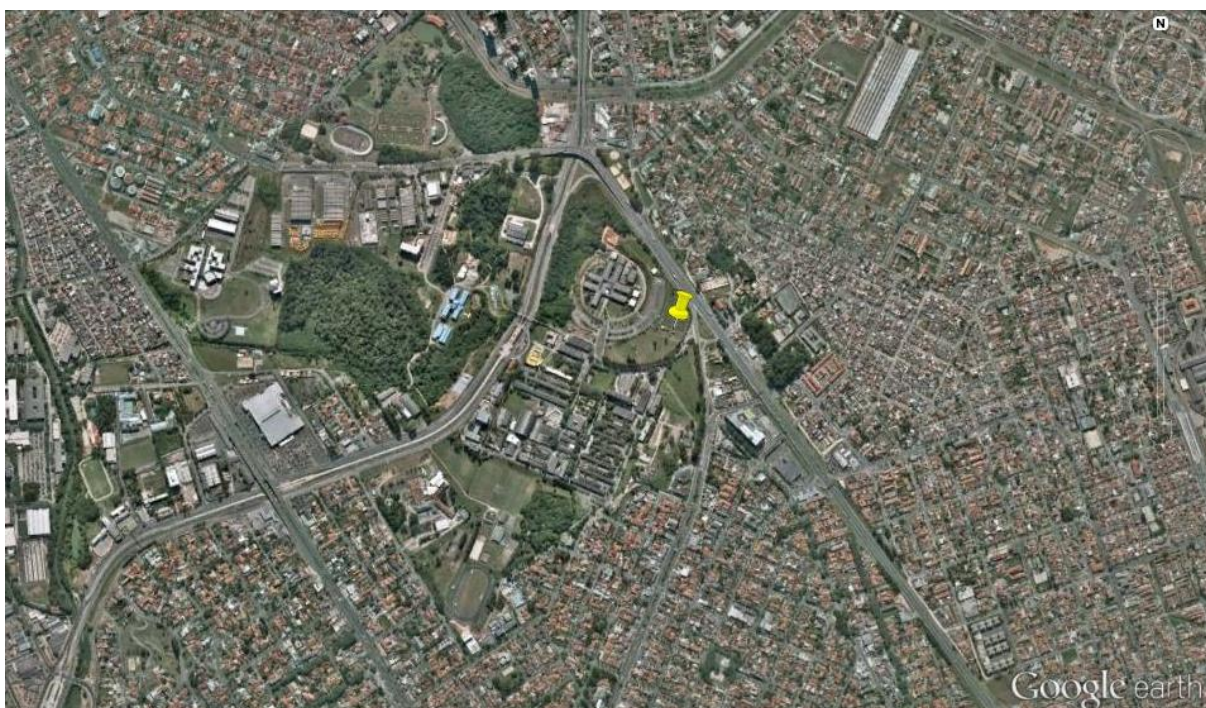


FIGURA 1: IMAGEM DE SATÉLITE DO PONTO DE AMOSTRAGEM.  
FONTE: GOOGLE EARTH (2015).

## 4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS E AMOSTRAGEM DE MP<sub>2,5</sub>

Para a amostragem diária do MP<sub>2,5</sub> foi utilizado o impactador Harvard, que é seletivo para as partículas de diâmetro igual ou menor a 2,5 µm. O amostrador foi instalado a uma altura de 2m e conectado a uma bomba de vácuo com vazão de 10 L.min<sup>-1</sup>.

O amostrador, também chamado de impactador inercial, apresentado na FIGURA 2, admite o ar por aberturas na parte superior (Ponto 1) e o fluxo é acelerado em direção ao disco impactador, feito de material poroso, localizado no Ponto 2. Quando aceleradas, as partículas de diâmetro aerodinâmico igual ou menor do que 2,5 µm conseguem desviar do disco e prosseguem até o Ponto 3, porém, as partículas de tamanho aerodinâmico superior possuem maior inércia e acabam ficando retidas no disco por impactação.

No Ponto 3 é colocado o filtro coletor da amostra preso por um anel compatível com o equipamento (FIGURA 2, DIREITA), no qual as partículas de interesse (MP<sub>2,5</sub>), que desviaram do disco impactador, são impactadas e coletadas.

Foram utilizados filtros de policarbonato nucleopore<sup>®</sup>, da marca Whatman, com 37 mm de diâmetro, previamente pesados e armazenados em placas de Petri limpas e identificadas.

Os filtros foram trocados diariamente, e o período de amostragem foi de 01 de Setembro de 2014 a 01 de outubro de 2015. As trocas foram realizadas no período da manhã, com intervalo de 24 ± 2h, caracterizando o tempo de exposição de cada filtro. Um filtro branco foi incorporado para cada conjunto de dez filtros amostrados, servindo como referência nos métodos de análise.

Interrupções na continuidade das amostragens aconteceram por pequenos períodos devido, principalmente, à problemas com a bomba de vácuo.

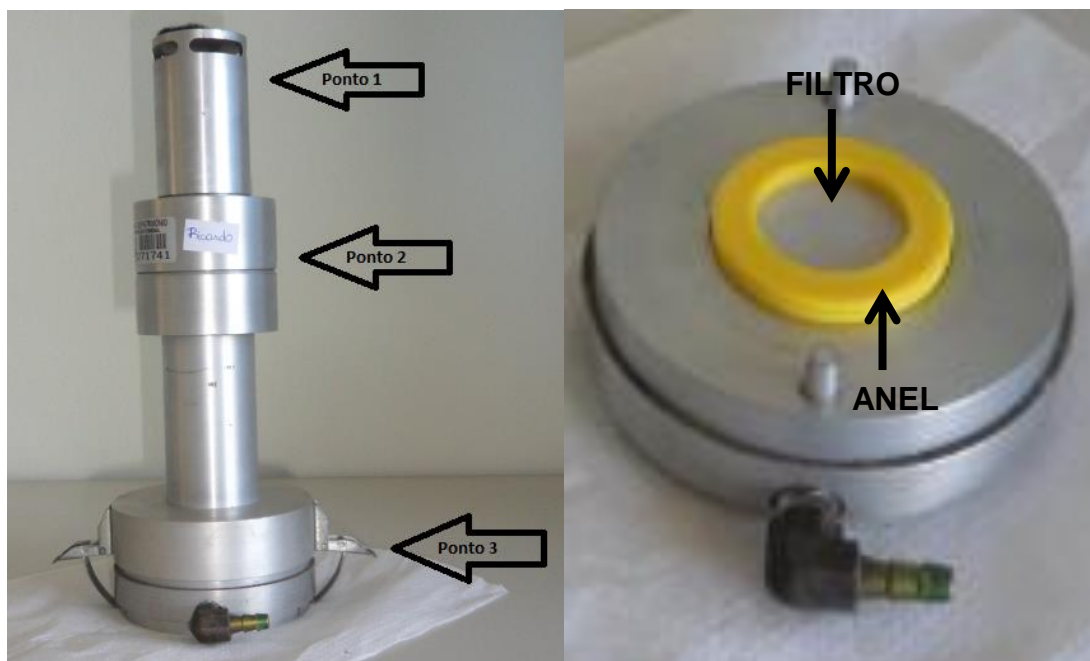


FIGURA 2: IMPACTADOR HARVARD (ESQUERDA) E CORPO COLETOR LOCALIZADO NO PONTO 3 (DIREITA).

FONTE: Adaptado de GABRIELA POLEZER (2015).

Na troca diária utilizou-se uma folha de campo com a identificação de cada filtro, e os dados de data, hora, vazão ( $L \cdot \text{min}^{-1}$ ) e volume ( $m^3$ ) foram anotados para o início e término de cada coleta. Além disso, informações adicionais e relevantes como problemas com a bomba e precipitação intensa também foram registrados. Calculando a diferença entre o horário inicial e final e entre o volume inicial e final, foi possível extrair os dados de tempo de exposição do filtro e volume coletado, respectivamente.

#### 4.3 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

A concentração mássica do  $MP_{2,5}$  foi obtida pela técnica da gravimetria, que consiste na pesagem do filtro antes e após a amostragem. Para realizar esse procedimento utilizou-se uma balança da marca Sartorius, Modelo MSA2.7S-000-DF, com resolução de  $0,1 \mu g$ . Para diminuir interferências e permitir uma pesagem mais confiável, utilizou-se um dispositivo anti-estática, o qual estabiliza as cargas

estáticas na superfície do filtro. As massas foram registradas pelo software SartoColect®.

O protocolo para pesagem dos filtros estabelece que a temperatura e umidade do local de pesagem sejam controladas. Por essa razão, a temperatura da sala foi mantida em 20°C e a umidade em 50%, com o auxílio de aparelho de ar condicionado e aferição com um termo-higrômetro digital. Ademais, as placas de Petri que armazenam os filtros foram abertas e mantidas dentro de um dessecador vinte e quatro horas antes de cada pesagem, para que os filtros estivessem estáveis nas mesmas condições da sala (NIOSH, 1994). Cada filtro foi pesado em triplicata, com variação máxima de 8 µg entre as medidas registradas.

Antes da pesagem final, os filtros passaram por uma inspeção visual para detectar possíveis avarias que tenham sofrido no processo de amostragem, como presença de insetos ou folhas e homogeneidade da impactação das partículas. Esse procedimento foi realizado com o intuito de garantir que apenas o MP<sub>2,5</sub> seja pesado.

A concentração do MP<sub>2,5</sub> no ar em µg.m<sup>-3</sup> foi calculada pela equação (1):

$$MP_{2,5} = \frac{\text{Massa depositada} \times 1000}{\text{Vazão} \times \text{Período de coleta}} \quad (1)$$

onde:

Massa depositada (em µg) = resultado da gravimetria;

Vazão = 10 L.min<sup>-1</sup> (bomba de vácuo);

Período de coleta = obtido das anotações da folha de campo (multiplica-se por 1000 para converter litros em metros cúbicos).

#### 4.4 DETERMINAÇÃO DE BLACK CARBON E BROWN CARBON

##### 4.4.1 Transmissômetro

As partículas de Black Carbon e Brown Carbon tem alta capacidade de absorção de ondas eletromagnéticas, sendo que a maior absorbância do BC

acontece na faixa do infravermelho e do BrC no ultravioleta (FENG, RAMANATHAN, KOTAMARTHI, 2013). Assim, para a determinação da concentração de BC nas amostras, utilizou-se o transmissômetro SootScan OT21 (FIGURA 3) , que possui duas fontes de comprimento de onda operando em 880 nm (infravermelho) e 370 nm (ultravioleta). O equipamento mede a absorção óptica das partículas e se caracteriza como uma técnica não destrutiva.

A atenuação sofrida pelo comprimento de onda de 880 nm, quando incidido sobre a amostra, proporciona o dado para a determinação quantitativa do BC através da equação (2):

$$BC = \frac{\text{Área} \times ATN}{\sigma \times Vol} \quad (2)$$

onde:

Área (cm<sup>2</sup>) = determinada pela circunferência interna do anel que envolve o filtro, pois apenas nessa região há o depósito das partículas (30 mm de diâmetro);

ATN = atenuação da radiação do infravermelho;

$\sigma$  = constante que depende do material do filtro e indica sua capacidade de transmitância, sendo que para o policarbonato o valor é 8,3;

Vol (m<sup>3</sup>) = volume de ar de cada coleta.

O resultado da equação (2) é a concentração de *Black Carbon* em  $\mu\text{g.m}^{-3}$ .



FIGURA 3: TRASMISSÔMETRO SOOTSCAN OT21 E COMPUTADOR ACOPLADO.  
FONTE: POLEZER (2013)

#### 4.4.2 Aetalômetro

O transmissômetro descrito no item anterior não fornece a concentração diferenciada de Black Carbon e Brown Carbon. Para essa finalidade, o Aetalômetro (Aethalometer®) modelo AE33, da Magee Scientific (FIGURA 4), foi instalado ao lado do impactador Harvard no local de coleta.

O AE33 faz uma amostragem contínua de material particulado através do depósito em filtro com formato de fita, constituído de fibra de vidro revestida de Teflon. O equipamento mensura continuamente a atenuação sofrida por comprimentos de onda incidentes de 370, 470, 520, 590, 660, 880 e 950 nm. A bomba, própria do equipamento, opera em vazões entre 2 e 5 L.min<sup>-1</sup>, e sua resolução chega a 0,001 µg/m<sup>3</sup> (MAGEE SCIENTIFIC, 2013).

O AE33 fornece dados de concentração de partículas carbonáceas (BC mais BrC) e a fração de BrC, por minuto, a partir dos quais é possível calcular as concentrações individuais de BC e BrC.



FIGURA 4: AETALÔMETRO (AETHALOMETER®) MODELO AE33.  
FONTE: MAGEE SCIENTIFIC (2013)

O período de coleta de dados com o equipamento foi de 17 de Abril de 2015 a 1 de Julho de 2015, sendo que a amostragem foi realizada com o objetivo de determinar as frações do material carbonáceo (BC e BrC) tanto no  $MP_{2,5}$ , quanto no material particulado total (MP total). Então, primeiramente, entre 17 de Abril e 14 de Maio um separador de partículas foi utilizado para amostrar apenas  $MP_{2,5}$ ; depois, entre 15 de Maio a 1 de Julho, o separador foi retirado para que fosse coletado o MP total.

#### 4.5 DETERMINAÇÃO DAS TRAJETÓRIAS DAS MASSAS DE AR

A avaliação do impacto de emissões de poluentes em determinadas áreas é um dos grandes desafios no monitoramento e na previsão da poluição do ar, pois se trata de uma questão muito complexa, que envolve a localização das fontes, as condições atmosféricas e do vento (GODLOWSKA *et al.*, 2015).

As regiões de origem de determinadas massas de ar podem ser determinadas por uma análise de trajetória reversa. A trajetória reversa é obtida

resolvendo uma equação diferencial de trajetória, usando dados sobre o vento. Com o avanço das ferramentas computacionais, foi possível desenvolver vários métodos de determinação de trajetórias reversas, sendo um deles o HYSPLIT (GODLOWSKA *et al.*, 2015).

O modelo HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory), desenvolvido pelo laboratório ARL (Air Resources Laboratory), é um sistema completo que permite computar trajetórias simples de parcelas de ar e simular dispersão na atmosfera e deposição. Se a dispersão não for considerada no modelo, é possível estimar a advecção de uma partícula de poluente no ar, ou simplesmente sua trajetória (ARL, 2015).

O modelo pode ser executado interativamente na Web através do sistema READY (Real-time Environmental Applications and Display sYstem), e tem como saídas o código de execução, os dados meteorológicos utilizados e imagens com as trajetórias calculadas. Esse sistema foi utilizado no presente estudo por se tratar de uma ferramenta de simples manipulação, e por fornecer resultados confiáveis (ARL, 2011).

As trajetórias reversas foram obtidas para as altitudes de 10, 20 e 50 m, considerando apenas um local de origem (no caso das trajetórias reversas, local de chegada), para os dias de máximo de BrC obtidos na amostragem com o AE33, com o objetivo de identificar possíveis fontes do composto.

Além da altitude, outras variáveis estabelecidas foram:

- Data e hora de chegada das massas de ar no ponto de amostragem (Start time) de acordo com os dias e horários de máximo de BrC;
- Tempo de duração do cálculo das trajetórias de 24 horas, que fornece a trajetória de um dia anterior ao Start time.

#### 4.6 ANÁLISE ELEMENTAR POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Os raios-X formam parte do espectro eletromagnético, com comprimentos de onda que variam da ordem de 10 nm a 0,01 nm, tendo sua origem em dois processos físicos distintos: ou pela desaceleração de um feixe de elétrons de alta

energia, em tubos de raios-X (tubos de raios catódicos), ou pela transição de elétrons entre as camadas mais internas dos átomos. Os raios-X produzidos pela desaceleração de um feixe de elétrons formam um espectro contínuo de distribuição de energia, que está diretamente associada com a alta tensão aplicada ao tubo, ao passo que os raios-X originados pela transição de elétrons formam um espectro discreto de distribuição de energia e está diretamente associada ao número atômico do elemento (raios X-característicos) (PARREIRA, 2006).

Na técnica analítica de FRX a amostra é irradiada com raios-X e os elétrons na amostra passam para o estado excitado, ao passo que emitem raios-X com comprimentos de onda característicos quando retornam ao estado normal, como no segundo processo acima citado. Os comprimentos de onda que chegam ao detector indicam quais elementos estão presentes, e a quantidade de cada elemento é determinada pela intensidade de energia (fótons) em cada comprimento de onda característico (USEPA, 1999). Dessa forma, um sistema de fluorescência de raios-X é constituído basicamente de uma fonte para a excitação das amostras e um detector que identifica, separa os raios-X característicos e faz a “contagem” dos fótons (quantifica a energia) (PARREIRA, 2006). Um esquema está representado na FIGURA 5.

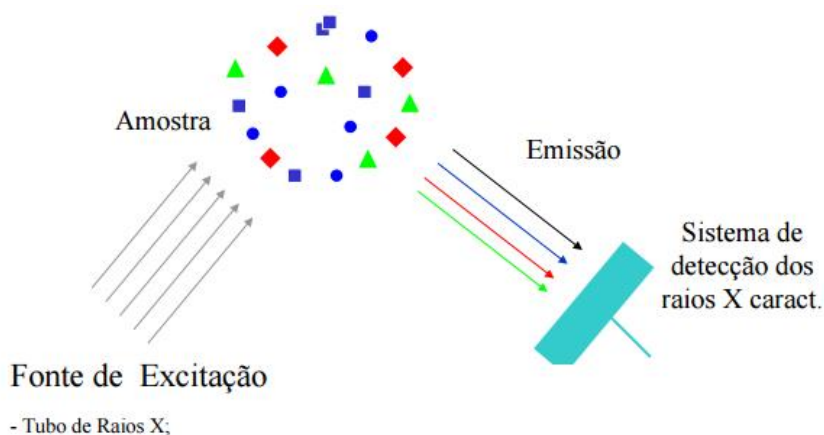


FIGURA 5: REPRESENTAÇÃO DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.  
FONTE: Adaptado PARREIRA (2006)

Análise com o FRX tem a vantagem de permitir que um grande número de amostras sejam analisadas sem um trabalho excessivo e sem a destruição das

amostras. Pode-se dizer que a parte mais dispendiosa é a etapa de calibração do equipamento para os elementos de interesse, já que não há praticamente nenhum preparo prévio das amostras antes de inseri-las no analisador (HULSKOTTE, ROSKAM, DENIER VAN DER GON, 2014; EPA, 1999).

Então, para a determinação da concentração elementar do MP<sub>2,5</sub> por Fluorescência de Raios-X, foi utilizado o Espectrômetro de Bancada EDXRF MiniPal 4, PANalytical (FIGURA 6), que permitiu uma análise não destrutiva dos elementos (CENTRE FOR NON EQUILIBRIUM PROCESSES, 2012). O equipamento permite a análise simultânea de 12 amostras, e as medidas foram ser feitas em triplicata.



FIGURA 6: ESPECTRÔMETRO DE BANCADA EDXRF MINIPAL 4, PANALYTICAL, COM COMPUTADOR ACOPLADO PARA A ANÁLISE ELEMENTAR  
FONTE: GABRIELA POLEZER (2015)

#### 4.7 FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE)

O fator de enriquecimento pode ser usado na determinação das fontes dos componentes do material particulado, indicando se determinado elemento foi gerado por fontes naturais ou antrópicas. O FE pode ser calculado através da equação (3):

$$FE = \frac{\frac{X_{ar}}{R_{ar}}}{\frac{X_{crust}}{R_{crust}}} \quad \text{equação (3)}$$

onde  $X_{ar}$  e  $R_{ar}$  são as concentrações de um elemento encontrado e do elemento de referência na amostra, respectivamente; e  $X_{crust}$  e  $R_{crust}$  são as concentrações determinadas na natureza. Não há regras para escolha do material de referência, porém Si, Al e Fe são os elementos mais comumente utilizados para esse propósito. Além disso, se o fator de enriquecimento for menor do que um ( $FE < 1$ ) significa que as fontes naturais foram predominantes; se for maior do que 10 ( $FE > 10$ ), o elemento é relativamente enriquecido no ambiente indicando que suas fontes são antrópicas (ENAMORADO-BÁEZ *et al.*, 2014).

O FE foi calculado para as concentrações dos elementos obtidas na análise com o FRX, e os valores crustais utilizados na equação (3) estão na TABELA 5. O material de referência escolhido foi o Silício, por estar presente em todas as amostras.

TABELA 5: VALORES CRUSTAIS PARA O CÁLCULO DO FATOR DE ENRIQUECIMENTO

Elemento	Concentração (g ton <sup>-1</sup> )	Elemento	Concentração (g ton <sup>-1</sup> )
Mg	20.900	Cr	100
Al	81.300	Mn	950
Fe	50.000	Si	277.200
S	260	Ni	75
Cl	130	Cu	55
K	25.900	Zn	70
Ca	36.300	Se	0,05
Ti	4.400	Br	2,5
V	135	Pb	13

FONTE: MASON (1966).

#### 4.8 AVALIAÇÃO DE RISCO A SAÚDE

Para analisar os riscos do material particulado sobre a saúde da população foram utilizadas duas abordagens: avaliação do risco relativo a mortalidade - que considera apenas a concentração média anual de material particulado - e análise de risco relacionada a composição e concentração elementar das partículas (USEPA, 2010; OMS, 2010; SALDIVA *et al.*, 2009).

Para calcular a estimativa do impacto na mortalidade utilizou-se a equação (4) que fornece o Risco Relativo (RR) (OMS, 2010; SALDIVA *et al.*, 2009):

$$RR = (C_{da} - 10) \times 0,6 \quad \text{equação (4)}$$

Na equação (4),  $C_{da}$  é a concentração diária média anual conhecida para o ambiente de interesse e dela se subtrai  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , que é o valor limite recomendável pela OMS para o  $\text{MP}_{2,5}$ . Essa diferença, que caracteriza um excesso de concentração, é então multiplicada pelo risco relativo de 6% para o incremento adicional de  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (coeficiente 0,6). O RR resultante indica, na forma de porcentagem, o risco relativo de morte para um acréscimo na concentração média diária anual de  $10\mu\text{g}/\text{m}^3$  de material particulado no ar (OMS, 2010; SALDIVA *et al.*, 2009).

Já os efeitos ao corpo humano devido a exposição aos elementos presentes no material particulado foram avaliados pelo método da USEPA, que considera três vias de exposição: ingestão, contato dermal e inalação. Essa análise de exposição avalia o tipo e a magnitude de potenciais exposições à poluentes. Os riscos são classificados em carcinogênicos (CR) e não carcinogênicos com probabilidade de desenvolvimento de outras doenças (HQ), os quais são calculados pelas equações (5) e (6), respectivamente (USEPA, 2013; USEPA, 2010).

$$HQ = \frac{(C \times ET \times EF \times ED) / (ED \times 365 \text{ dias} \times 24 \text{ horas/dia})}{RfCi \times 1000} \quad (5)$$

$$CR = IUR \times \frac{(C \times ET \times EF \times ED)}{LT \times 365 \text{ dias} \times 24 \text{ h}} \quad (6)$$

Onde:

C: Concentração dos elementos encontrados no ar ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ );

ET: Tempo de exposição (horas/dia);

EF: Frequência de exposição (dias/ano);

ED: Duração da exposição (anos);

RfCi: Concentração de referência de inalação ( $\text{mg}/\text{m}^3$ );

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

LT: Expectativa de vida (anos);

A concentração de referência (RfCi) é a estimativa de uma dose diária de inalação que não causa risco de efeitos adversos à saúde do indivíduo durante seu período de vida. Já o risco unitário de inalação (IUR) é usado para avaliar o risco de desenvolvimento de câncer, resultante da exposição contínua a uma determinada concentração de um determinado poluente. Os valores de RfCi e IUR são estimados pela USEPA (USEPA, 2010).

Yang, Chen e Li (2014), Liu *et al.* (2015) e Li *et al.* (2014) são alguns autores que utilizaram a metodologia da USEPA para avaliar o risco da presença de metais no material particulado. A partir desses estudos, foi possível estabelecer três níveis de classificação para os valores de CR, que são: insignificante ( $\text{CR} < 10^{-6}$ ), aceitável ( $10^{-6} < \text{CR} < 10^{-4}$ ) e necessitando remediação ( $\text{CR} > 10^{-4}$ ). O risco carcinogênico (CR) é expresso como uma fração que representa a probabilidade de uma pessoa de determinada população desenvolver câncer ( $10^{-2}$  significa uma a cada cem pessoas, por exemplo) (USEPA, 2013).

O HQ é considerado fora do nível seguro quando ultrapassa a unidade ( $\text{HQ} > 1$ ) (YANG, CHEN, LI, 2014; LI *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2015).

CR e HQ foram calculados através do calculador disponível na página eletrônica criada pela Universidade do Tennessee. Os parâmetros inseridos, considerando uma exposição extrema de populações de áreas urbanas, foram: média de concentração dos elementos obtidas através da análise por FRX em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , duração de exposição à poluição (40 anos), expectativa de vida (73,9 anos), frequência de exposição (350 dias por ano) e o tempo de exposição (24h por dia) (POLEZER, 2013; IBGE, 2015).

As concentrações médias obtidas para o elemento Cromo foram discriminadas em Cromo (VI) e Cromo Total, pois o primeiro tem efeitos carcinogênicos e tóxicos, diferente do Cromo (III), por exemplo, que é reconhecido como essencial para humanos e animais (OMS, 2000). Polezer (2013) utilizou, nesta mesma metodologia de análise de risco, a concentração de Cr (VI) como 40% da concentração do Cr total, com base em num estudo realizado por SWIETLIK *et al.* (2011), que determinou a especiação química do elemento no material particulado. Portanto, tal associação também foi utilizada neste trabalho para determinar a concentração de Cr (VI).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CONCENTRAÇÃO DE MP<sub>2,5</sub>

As concentrações mássicas anuais de material particulado constam na TABELA 6, na qual a média é dada em  $\mu\text{g m}^{-3}$ ,  $\sigma$  é o desvio padrão e N é o número total de amostras consideradas em cada período. Como o intervalo de amostragem teve início em 2014 e encerramento em 2015, as amostras de cada ano foram utilizadas para calcular uma média representativa de cada período, além da média do período total.

TABELA 6: MÉDIAS ANUAIS DA CONCENTRAÇÃO DE MP<sub>2,5</sub>.

Período	Média ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$\sigma$	N
2014	12,0	6,0	73
2015	9,7	6,2	218
2014 – 2015	10,3	6,3	291

Comparando as médias de concentração de MP<sub>2,5</sub> com o limite anual estabelecido pela Organização Mundial da Saúde de  $10 \mu\text{g m}^{-3}$ , percebe-se que em 2014 e no ano de amostragem (2014-2015) as concentrações médias excederam o limite, e esteve muito próxima ao mesmo no período de 2015. Porém, os valores encontrados não apresentaram grande diferença em relação aos obtidos em anos anteriores. POLEZER (2013) executou um estudo muito semelhante, utilizando o mesmo ponto de amostragem e metodologia, e encontrou uma média de concentração de  $9,4 \mu\text{g m}^{-3}$  para um período de cinco anos, de 2008 a 2012, valor este apenas  $0,9 \mu\text{g m}^{-3}$  abaixo da concentração de  $10,3 \mu\text{g m}^{-3}$  referente ao período 2014-2015.

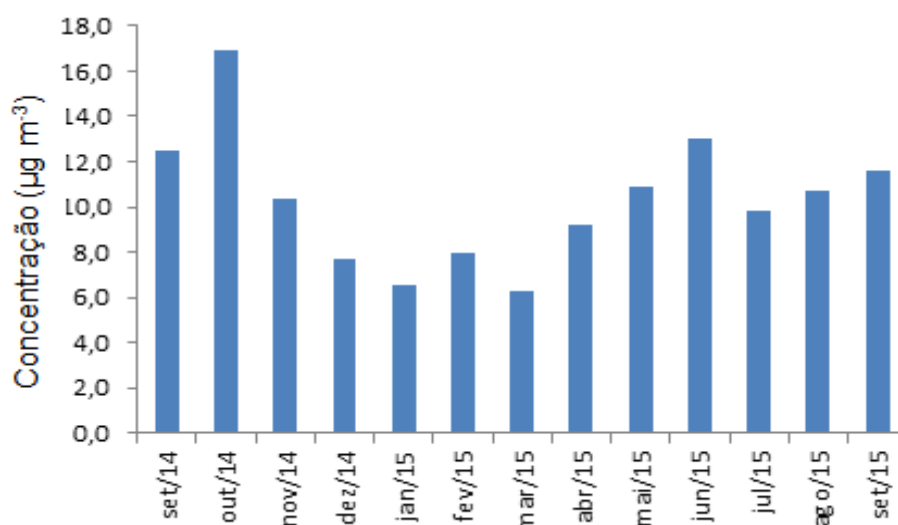


FIGURA 7: GRÁFICO DAS MÉDIAS MENSAIS DA CONCENTRAÇÃO DE MP<sub>2,5</sub>. CONCENTRAÇÕES EM µg m<sup>-3</sup>.

A FIGURA 7 representa a média mensal da concentração de MP<sub>2,5</sub>, de setembro de 2014 a setembro de 2015. A média do mês de outubro/2014 (16,9 µg m<sup>-3</sup>) foi a mais elevada, seguida pelos meses de junho/2015 (13,0 µg m<sup>-3</sup>) e setembro/2014 (12,5 µg m<sup>-3</sup>). No mês de outubro/2014, ocorreu o maior número de dias de máximo de concentração acima do limite estabelecido pela OMS de 25 µg m<sup>-3</sup>, o que explica a maior média. Estes e outros dias que excederam o limite de concentração constam na TABELA 7. No total, o limiar de 25 µg m<sup>-3</sup> foi ultrapassado em 10 dias.

TABELA 7: CONCENTRAÇÕES DIÁRIAS QUE EXCEDERAM O LIMITE DE 25 µg m<sup>-3</sup> ESTABELECIDO PELA OMS.

Data	Concentração MP <sub>2,5</sub> (µg m <sup>-3</sup> )
08/10/14, quarta-feira	31,1
29/10/14, quarta-feira	25,2
31/10/14, sexta-feira	26,7
04/06/15 (feriado),	26,4
22/06/15, segunda-feira	30,6
28/07/15, terça-feira	26,1
30/07/15, quinta-feira	36,3
01/09/15, quinta-feira	27,7
23/09/15, sexta-feira	36,9

Observando-se a TABELA 7, nota-se que não houve similaridade entre os dias da semana. No dia 04/06/15 é possível afirmar que o máximo de concentração aconteceu devido a intensificação no fluxo de veículos na BR 277. Segundo a Concessionária ECOVIA, mais de 13 mil automóveis circularam pela rodovia nesta data, por marcar o dia inicial de um feriado prolongado, sendo a rodovia o acesso principal às praias paranaenses. Além disso, POLEZER (2013) concluiu que a principal fonte do material particulado coletado no local é veicular.

Na maioria dos estudos relacionados ao  $MP_{2,5}$ , pesquisadores têm encontrado uma relação estreita entre estações do ano mais secas e de menores temperaturas com concentrações mais elevadas do poluente. Porém, observando as FIGURAS 8 e 9, juntamente com a FIGURA 7 e a TABELA 7, percebe-se que tanto os meses quanto os dias de máximas concentrações aconteceram também em períodos chuvosos. POLEZER (2013) explica tal fato alegando que mesmo durante a chuva, as emissões de fontes antrópicas continuam, como por exemplo as veiculares, sendo diminuída drasticamente apenas a ressuspensão de poeira do solo.

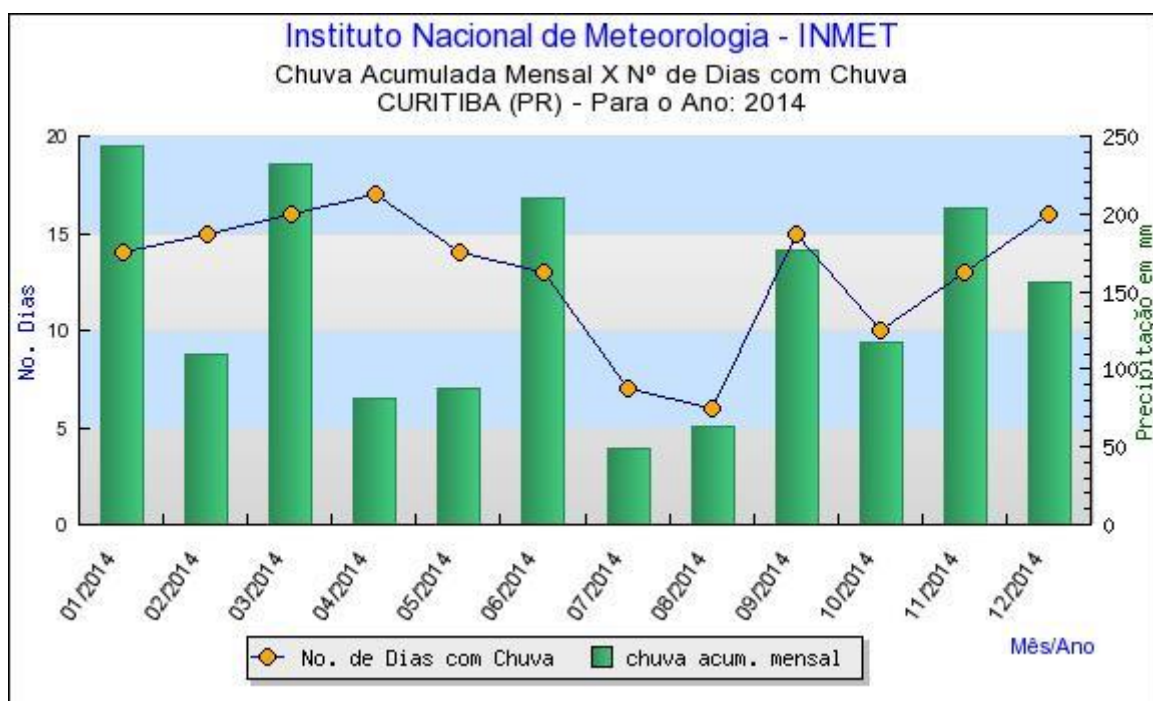


FIGURA 8: CHUVA ACUMULADA MENSAL PARA O ANO DE 2014.

FUNTE: INMET, ESTAÇÃO CURITIBA.

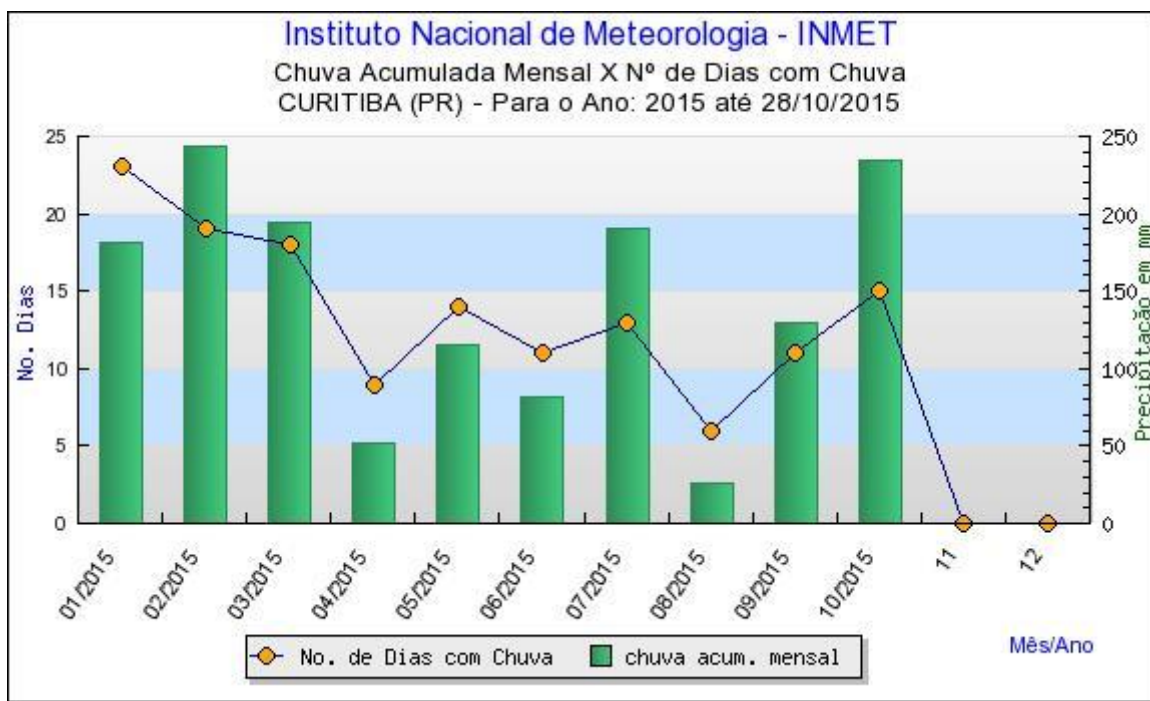


FIGURA 9: CHUVA ACUMULADA MENSAL PARA O ANO DE 2015.

FONTE: INMET, ESTAÇÃO CURITIBA.

TABELA 8: DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIAS DA CONCENTRAÇÃO MÉDIA DIÁRIA DE  $MP_{2,5}$ . INTERVALOS EM  $\mu g m^{-3}$

Concentração $MP_{2,5}$	Frequência	Porcentagem (%)
0 F 5	47	16,2
5 F 10	131	45,0
10 F 15	55	18,9
15 F 20	34	11,7
20 F 25	14	4,8
25 F 30	6	2,1
30 F 40	4	1,4

Na TABELA 8 tem-se a distribuição de frequências das concentrações médias diárias, representada também no histograma da FIGURA 10. As concentrações foram divididas em sete intervalos, e 61,2% das amostras tiveram concentração inferior a  $10 \mu g m^{-3}$ , bem abaixo do limite estabelecido de  $25 \mu g m^{-3}$ . Além disso, apenas 3,4% das concentrações diárias encontradas ultrapassaram o limite, que são referentes aos dias citados na TABELA 7. Porém, mesmo sendo uma

porcentagem pequena, em quatro dias as concentrações estiveram entre 30 e 40  $\mu\text{g m}^{-3}$ , valores consideravelmente acima do limite, o que aumenta a preocupação sobre os efeitos desses dias sobre a saúde da população.

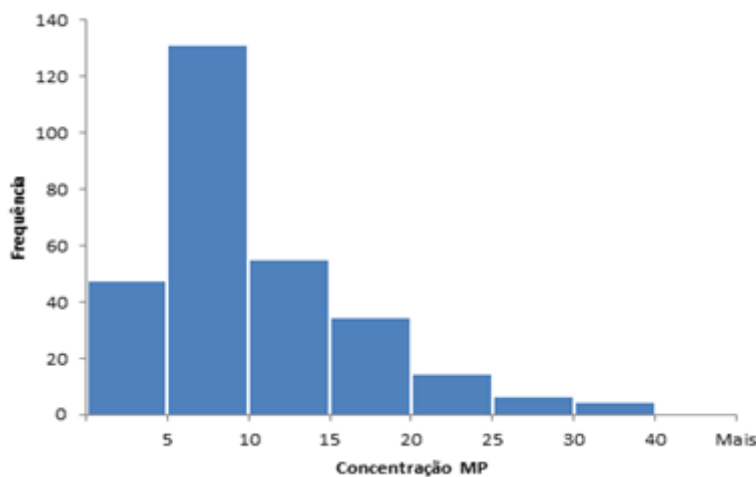


FIGURA 10: HISTOGRAMA DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DIÁRIAS DE  $\text{MP}_{2,5}$ . CONCENTRAÇÃO EM  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

Mesmo apresentando médias acima do limite para a concentração de  $\text{MP}_{2,5}$ , os valores obtidos para a cidade de Curitiba ainda são muito inferiores aos reportados em alguns estudos semelhantes em outros países. Na China, por exemplo, a preocupação com a crescente poluição por material particulado é acentuada, já que médias anuais acima de  $100 \mu\text{g m}^{-3}$  têm sido comumente encontradas em várias cidades como Pequim, Xunquim, Tianjin, Shijiazhuang e Nanquim. Concentrações médias diárias extremamente elevadas já foram registradas na cidade de Shijiazhuang, com um máximo de concentração de  $759,6 \mu\text{g m}^{-3}$  (ZHAO *et al*, 2013; WU *et al*, 2015).

## 5.2 BLACK CARBON E BROWN CARBON

### 5.2.1 DETERMINAÇÃO DE BLACK CARBON

Os resultados das medidas de *Black Carbon* obtidas por meio da análise com o transmissômetro foram divididos em três períodos e estão apresentados na TABELA 9, onde constam a média de concentração em  $\mu\text{g m}^{-3}$ , o desvio padrão, a quantidade de amostras consideradas para cada período (N) e a razão entre as concentrações médias de BC e  $\text{MP}_{2,5}$ .

TABELA 9: CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE BLACK CARBON E RELAÇÃO COM A CONCENTRAÇÃO DE  $\text{MP}_{2,5}$

PERÍODO	MÉDIA ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$\sigma$	N	[BC]/[ $\text{MP}_{2,5}$ ]
2014	2,66	1,09	66	0,22
2015	2,09	0,99	221	0,22
2014-2015	2,22	1,04	287	0,22

Nos três períodos, percebe-se que 22% da concentração de  $\text{MP}_{2,5}$  é composta por BC, e as médias encontradas têm valores próximos. Como ainda não foi estabelecido um limite de concentração para tal poluente, os resultados encontrados apenas podem ser comparados com aqueles obtidos em estudos semelhantes.

Num estudo realizado em Malé, maior cidade e capital das Maldivas, a média anual de BC foi de  $0,29 \pm 0,2 \mu\text{g m}^{-3}$ , bem inferior a encontrada neste estudo, sendo as principais fontes as emissões veiculares e de geração de energia. Tal concentração representou 18% da concentração de  $\text{MP}_{2,5}$  (BUDHAVANT *et al*, 2015). Já na região metropolitana da Costa Rica, numa área comercial caracterizada pelo intenso tráfego de veículos, a concentração média de BC encontrada foi maior, com  $3,74 \pm 1,25 \mu\text{g m}^{-3}$ , representando 11% da composição do  $\text{MP}_{2,5}$  (HERRERA *et al*, 2013). Além destes, na cidade de Xangai, uma das maiores áreas metropolitanas da China e do mundo, a concentração de BC foi mensurada para os anos de 2009 e

2012, sendo encontradas concentrações médias anuais de  $4,14 \pm 2,24 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $1,95 \pm 1,21 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente. (ZHAO *et al*, 2015).

A TABELA 10 mostra os cinco dias com as maiores concentrações de BC obtidas na análise com o transmissômetro, sendo que três dos cinco dias também tiveram máximos de concentração de  $\text{MP}_{2,5}$ . Dentre todas as amostras analisadas, nenhuma apresentou concentração de BC abaixo do limite de detecção do equipamento, o que indica a fonte contínua do composto no entorno do ponto de amostragem. Então, sabendo que o BC é formado a partir da combustão incompleta de combustíveis fósseis (USEPA, 2012) e que, no ponto, a principal fonte de material particulado é a veicular (POLEZER, 2013), é possível afirmar que o BC tenha origem principal no tráfego de automóveis e caminhões nas rodovias do entorno.

TABELA 10: MAIORES CONCENTRAÇÕES DIÁRIAS DE BC

Concentração BC ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Data
7,73	22/06/15
5,78	29/09/14
5,39	02/02/15
5,39	23/09/15
5,18	30/07/15

A TABELA 11 apresenta a distribuição de frequências da concentração diária de BC, onde a concentração, em  $\mu\text{g m}^{-3}$ , também foi dividida em sete classes. Juntamente com a observação do histograma da FIGURA 11, percebe-se que 81,8% das amostras tiveram concentração de BC inferior a  $3 \mu\text{g m}^{-3}$ .

TABELA 11: DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIAS DA CONCENTRAÇÃO MÉDIA DIÁRIA DE *BLACK CARBON*. INTERVALOS EM  $\mu\text{g m}^{-3}$

Concentração BC	Frequência	%
0 F 1	15	5,2
1 F 2	124	43,2
2 F 3	96	33,4
3 F 4	31	10,8
4 F 5	16	5,6
5 F 6	4	1,4
$\geq 6$	1	0,3

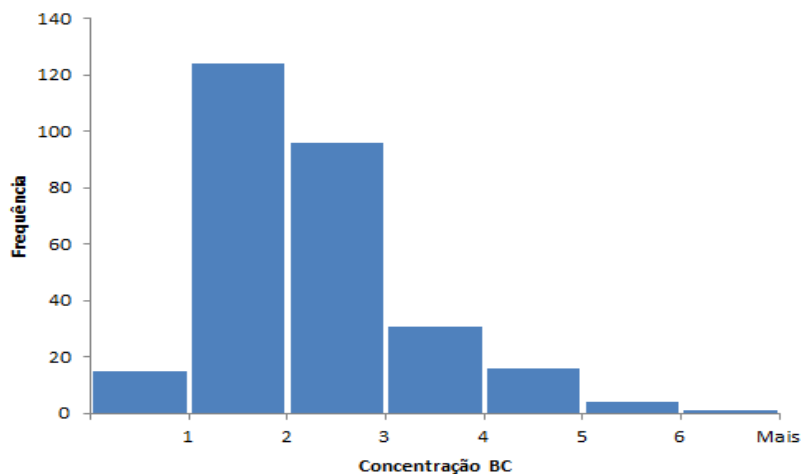


FIGURA 11: HISTOGRAMA DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DIÁRIAS DE BC EM  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

## 5.2.2 DETERMINAÇÃO DE *BLACK CARBON* E *BROWN CARBON* POR AMOSTRAGEM AUTOMÁTICA.

Os resultados obtidos por amostragem automática, utilizando o Aetalometro AE33, estão resumidos na TABELA 12, onde  $\text{BC}_{2,5}$ - $\text{BrC}_{2,5}$  e BC total-BrC total são partículas de *Black Carbon* e *Brown Carbon* coletadas com e sem o separador de  $\text{MP}_{2,5}$ , respectivamente. Além disso,  $\text{BrC}_{2,5}$  (%) e BrC total (%) representam a fração de BrC, que é fornecida pelo equipamento juntamente com a concentração de partículas carbonáceas (BC e BrC) por minuto, sendo que é a partir destes dados que são calculadas as concentrações individuais dos compostos.

TABELA 12: CONCENTRAÇÕES DE BC E BrC E PORCENTAGEM DE BrC ASSOCIADAS A  $\text{MP}_{2,5}$  E MP TOTAL.

	Média	Desvio Padrão	Mediana	Máximo	Mínimo
$\text{BC}_{2,5}$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	2,287	2,116	1,644	41,092	0,0005
BC total ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	4,049	4,842	2,395	104,395	0,0014
$\text{BrC}_{2,5}$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	0,170	0,333	0,070	12,735	0
BrC total ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	0,400	0,780	0,134	10,890	0
$\text{BrC}_{2,5}$ (%)	7,6	10,0	4,6	100,0	0
BrC total (%)	8,4	9,0	5,9	89,0	0

Comparando as concentrações médias de BC e BrC, percebe-se que o primeiro apresenta valores muito mais elevados para ambos os tamanhos do material particulado, o que já era esperado, pois as emissões veiculares têm muita influência no ponto de amostragem e a formação de BC acontece justamente na combustão incompleta de combustíveis fósseis (USEPA, 2015) . Além disso, o mínimo de concentração tanto para BrC<sub>2,5</sub>, quando para BrC total ser zero (ou abaixo do limite de detecção) indica que a fonte do poluente não é contínua.

Os máximos de concentração são muito discrepantes em relação as médias obtidas, por isso surgiu a necessidade da determinação da mediana, que é uma medida estatística menos sensível a grandes variações nos dados. Analisando, então, as medianas em comparação com as médias, é possível afirmar que mais de 50% das concentrações obtidas estão bem abaixo do valor médio determinado, mostrando que apenas a média não representa satisfatoriamente os dados. Então, classes de concentração foram determinadas e nas TABELAS 13 e 14 constam as frequências relativas de BC<sub>2,5</sub>-BC total e BrC<sub>2,5</sub>-BrC total, respectivamente. Além disso, os histogramas das FIGURAS 12, 13, 14 e 15 fornecem uma melhor visualização da distribuição das concentrações.

TABELA 13: FREQUÊNCIA RELATIVA (%) DAS CONCENTRAÇÕES DE BC<sub>2,5</sub> E BC total.

Concentração (ng m <sup>-3</sup> )	% BC <sub>2,5</sub>	% BC total
0 F 1000	29,1	19,9
1000 F 2000	29,8	23,4
2000 F 3000	16,0	15,5
3000 F 4000	9,6	10,5
4000 F 5000	5,9	7,6
5000 F 6000	3,6	5,3
6000 F 7000	2,2	3,3
7000 F 8000	1,3	2,2
≥ 8000	2,5	12,7

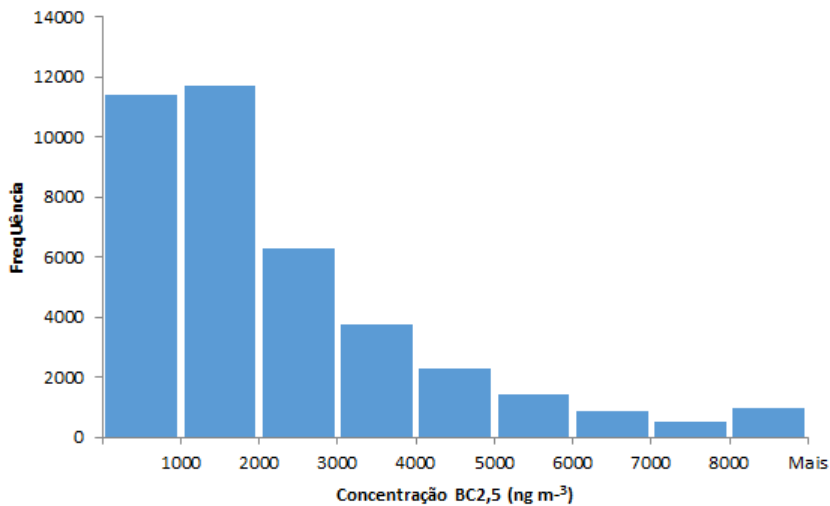


FIGURA 12: HISTOGRAMA DAS CONCENTRAÇÕES DE BC<sub>2,5</sub> EM ng m<sup>-3</sup>.

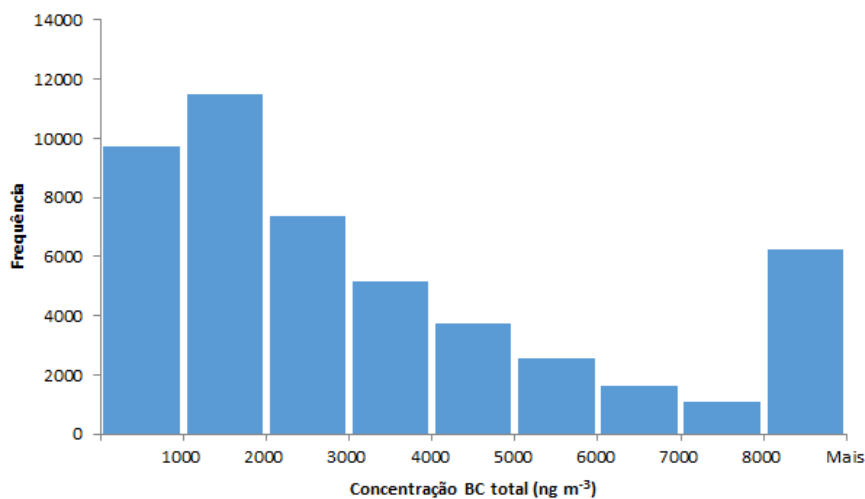


FIGURA 13: HISTOGRAMA DAS CONCENTRAÇÕES DE BC total EM ng m<sup>-3</sup>.

Então, com base na TABELA 13 e nas FIGURAS 12 e 13, conclui-se que, no geral, as concentrações de BC<sub>2,5</sub> são menores que as de BC total. Adotando como referência o valor de 4000 ng m<sup>-3</sup>, por exemplo, obtêm-se que 84,5% das concentrações de BC<sub>2,5</sub> estão abaixo deste valor, sendo reduzido a 69,3% para o BC total, o qual também apresenta uma frequência superior de amostras com concentrações acima de 8000 ng m<sup>-3</sup>. Uma possível explicação para esses resultados é que as partículas finas de BC podem estar se agregando entre si e sofrendo um processo de coagulação e crescimento. Essa fração agregada fica posteriormente retida no separador de MP<sub>2,5</sub>, resultando em concentrações de BC<sub>2,5</sub>

menores. As mesmas conclusões também se aplicam na comparação entre BrC<sub>2,5</sub> e BrC total.

TABELA 14: FREQUÊNCIA RELATIVA (%) DAS CONCENTRAÇÕES DE BrC<sub>2,5</sub> E BrC total.

Concentração (ng m <sup>-3</sup> )	% BrC <sub>2,5</sub>	% BrC total
0 F 100	57,6	43,4
100 F 200	16,8	16,7
200 F 300	9,2	10,4
300 F 400	5,3	6,4
400 F 500	3,1	4,0
500 F 600	2,1	2,6
≥ 600	5,9	16,5

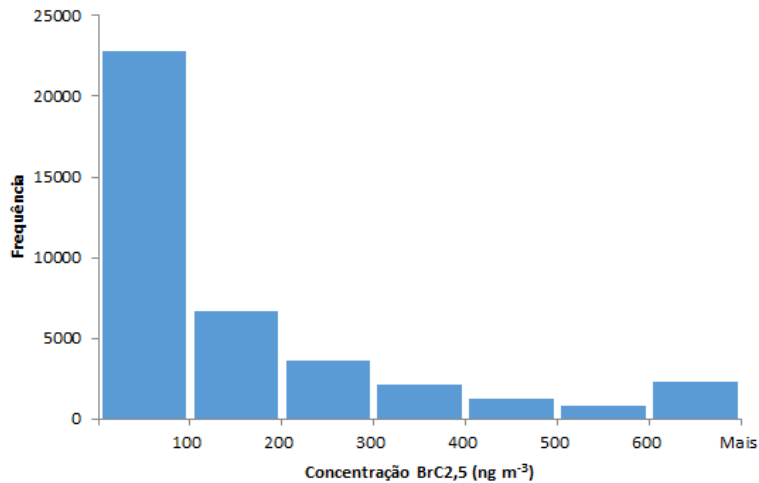


FIGURA 14: HISTOGRAMA DAS CONCENTRAÇÕES DE BrC<sub>2,5</sub> EM ng m<sup>-3</sup>.

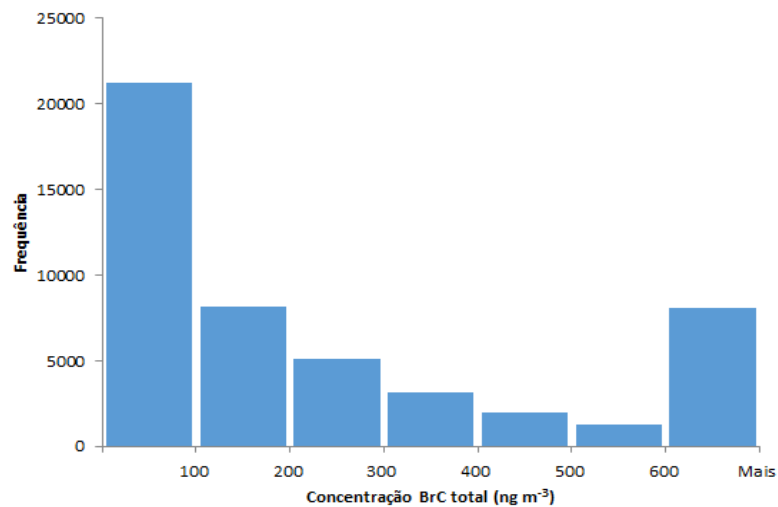


FIGURA 15: HISTOGRAMA DAS CONCENTRAÇÕES DE BrC total EM ng m<sup>-3</sup>.

Como o AE33 fornece dados de concentração por minuto, é possível determinar qual o comportamento das concentrações de BC e BrC ao longo de um dia. Para isto, foram feitas médias horárias de cada composto para todo o período de amostragem e os gráficos que melhor representam os resultados estão nas FIGURAS 16, 17 e 18 (gráficos diários no APENDICE C). As FIGURAS 16 e 17 apresentam a variação de concentração dos poluentes ao longo de dias úteis, e percebe-se que existe um padrão com dois picos bem marcados para o BC<sub>2,5</sub> e BC total, os quais acontecem principalmente nos horários de intenso fluxo de veículos, isto é, entre 6 e 10h e entre 17 e 20h. Porém, quando se trata de finais de semana, e em alguns casos na sexta-feira, não há um padrão evidente, como mostra a FIGURA 18, pois nestes dias, geralmente, as emissões veiculares acontecem de forma mais aleatória, não sendo relacionadas a horários de início e fim de expediente, e períodos escolares, por exemplo. Também é possível observar nas FIGURAS 16, 17 e 18 a superioridade da concentração de BC em relação ao BrC.

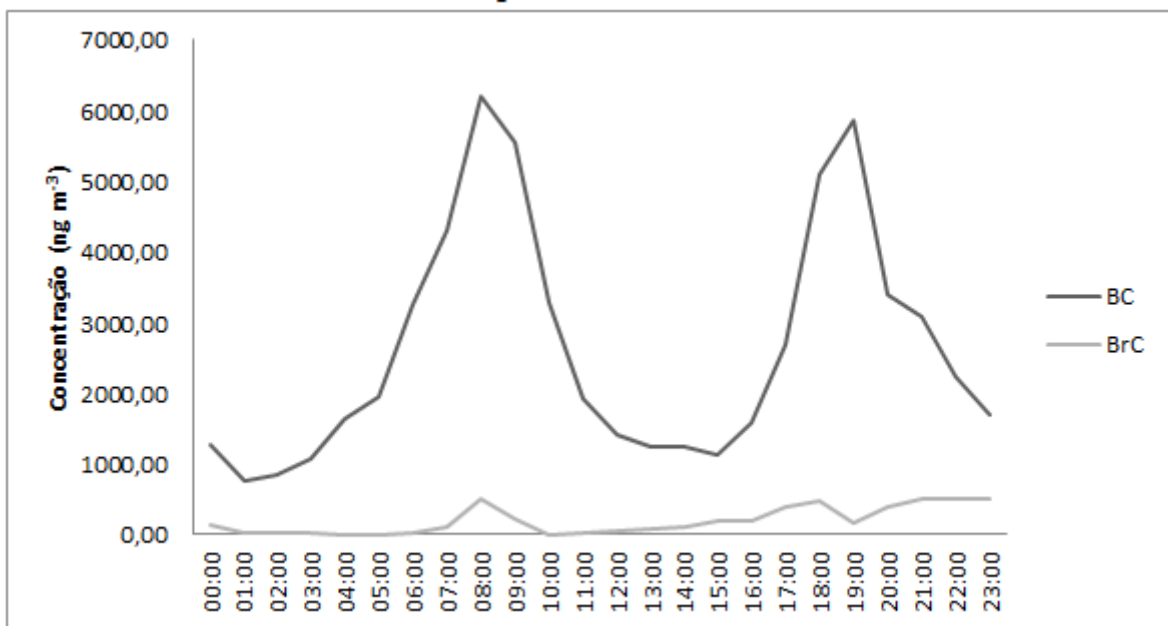


FIGURA 16: GRÁFICO REPRESENTATIVO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BC<sub>2,5</sub> AO LONGO DE DIAS ÚTEIS.

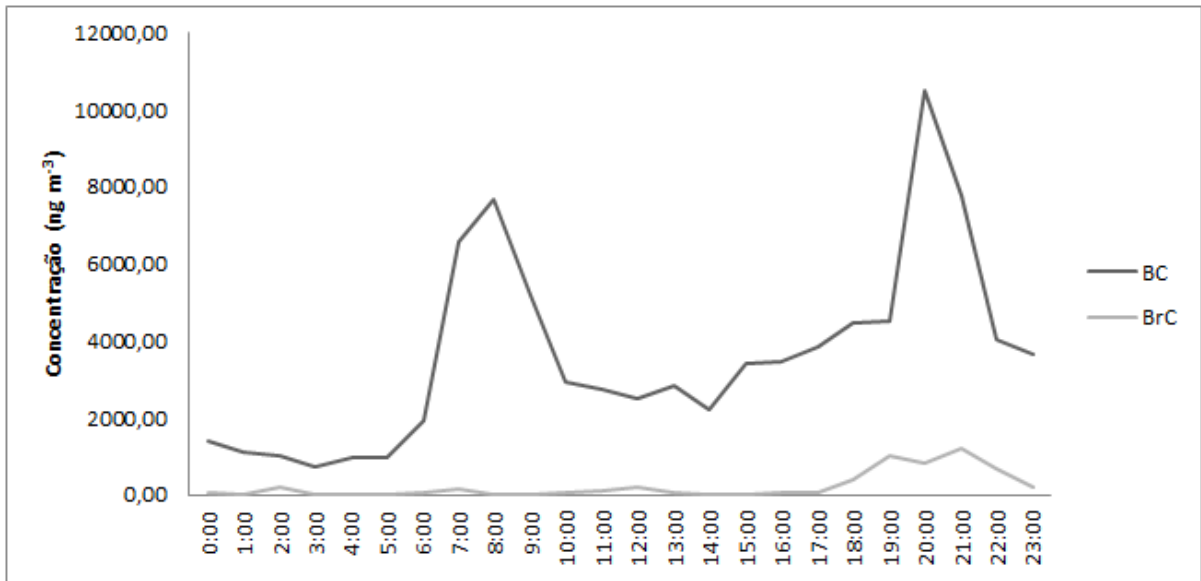


FIGURA 17: GRÁFICO REPRESENTATIVO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BC total AO LONGO DE DIAS ÚTEIS.

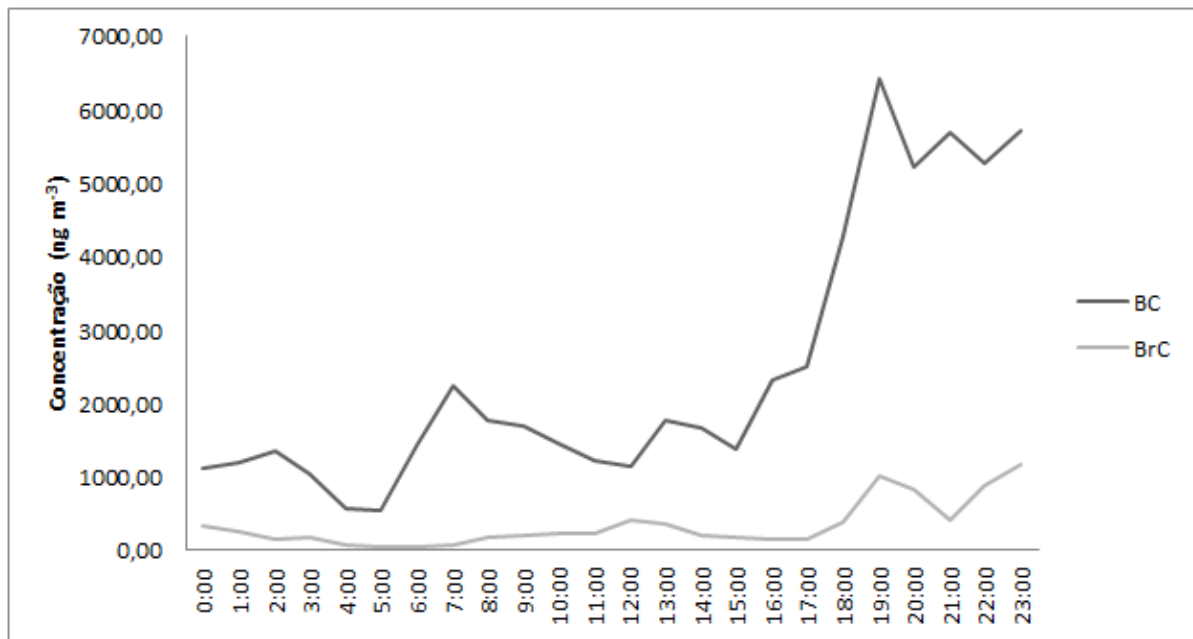


FIGURA 18: GRÁFICO REPRESENTATIVO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BC NOS FINAIS DE SEMANA.

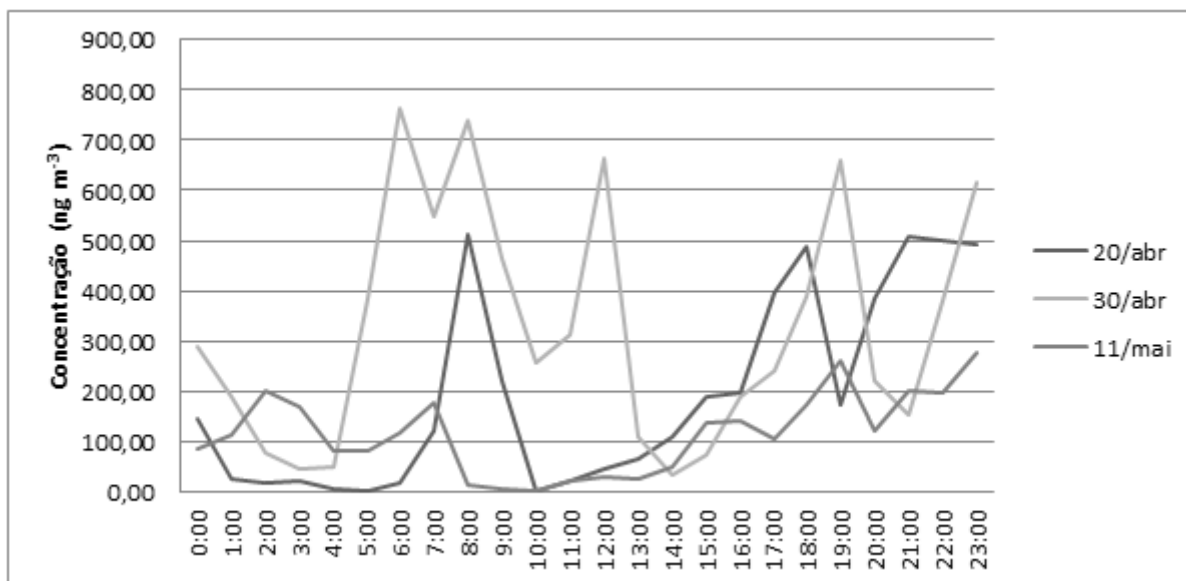


FIGURA 19: GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE BrC<sub>2,5</sub> REPRESENTANDO A ALEATORIEDADE DOS PICOS.

Também sobre o BrC, não se encontrou um padrão comportamental da variação da concentração do composto ao longo do dia durante todo o período de amostragem. Na FIGURA 19, pode-se perceber pela comparação dos gráficos dos dias 20/04, 30/04 e 11/05/2015 que os picos de concentração acontecem em diversos horários, bem como a concentração é nula em alguns momentos, reafirmando a fonte não contínua do BrC. Os demais gráficos das concentrações diárias estão no APENDICE D.

### 5.2.3 ANÁLISE DE TRAJETÓRIAS REVERSAS PARA IDENTIFICAÇÃO DE POSSÍVEIS FONTES DE *BROWN CARBON*.

O modelo HYSPLIT foi utilizado na determinação das trajetórias reversas de massas de ar para os dias em que aconteceram picos de concentração de *Brown Carbon*. A TABELA 15 apresenta as datas e horários em que os máximos foram registrados, sendo que essas informações foram utilizadas para gerar as trajetórias das FIGURAS 20, 21, 22, 23 e 24.

TABELA 15: DIAS E HORAS DE OCORRÊNCIA DE MÁXIMOS DE CONCENTRAÇÃO DE BrC.

Concentração BrC (ng m <sup>-3</sup> )	Data	Horário
12735	30/04/15	5 h
12260	25/04/15	20 h
10890	18/05/15	12 h
10537	25/05/15	8 h
9240	22/06/15	23 h

Nas FIGURAS 20 e 22, as trajetórias são correspondentes aos dias 30/04 e 18/05/15, respectivamente, e é possível localizar que as trajetórias têm início em regiões litorâneas. Mais especificamente, as trajetórias reversas da FIGURA 20 iniciam no oceano Atlântico e passam pelas cidades de São Francisco do Sul e Itapoá (Santa Catarina), enquanto as da FIGURA 22 começam em Paranaguá (Paraná), e ambas atravessam áreas de floresta e chegam a Curitiba por São José dos Pinhais. Já as trajetórias de 25/04/15, representadas na FIGURA 21, seguem o mesmo caminho de chegada, porém o ponto de partida está entre as cidades de São Bento do Sul e Joinville, em Santa Catarina.

As trajetórias reversas para os dias 25/05 e 22/06/15 estão nas FIGURAS 23 e 24, e apresentam comportamentos semelhantes entre si, pois têm início em áreas rurais do Paraná, sendo a primeira próximo ao município de Telêmaco Borba e a segunda ao lado de Itararé, na divisa com São Paulo, e entram em Curitiba por Almirante Tamandaré. Vale ressaltar que nas FIGURAS 20, 21, 22, 23 e 24 as trajetórias foram estabelecidas para as altitudes de 10, 20 e 50 m, com período de 24h.

A única característica encontrada em comum entre todas as trajetórias é que elas passam por florestas e áreas agrícolas. Então, possíveis fontes para os máximos de BrC são as queimadas agrícolas e florestais, pois o composto tem como origem principal a queima de biomassa (FENG, RAMANATHAN, KOTAMARTHI, 2013), e o estado do Paraná é o líder da região Sul em quantidade de focos de incêndios (IBGE, 2010).

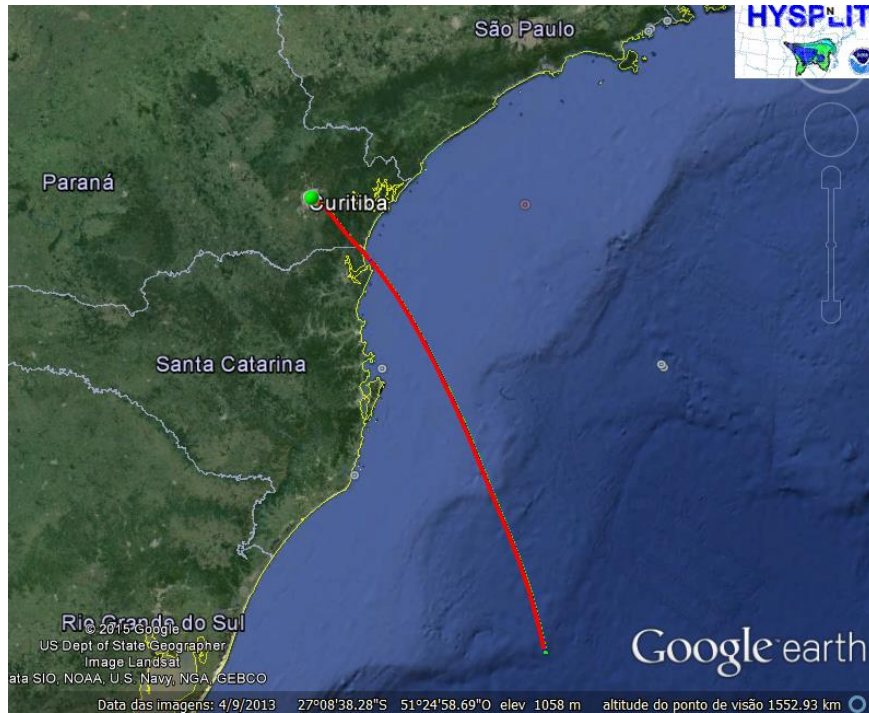


FIGURA 20: TRAJETÓRIAS REVERSAS COM PERÍODO DE 24h, PARA AS ALTITUDES DE 10, 20 E 50 m, CHEGANDO AO PONTO DE AMOSTRAGEM EM 30/04/15 ÀS 5 HORAS.  
 FONTE: NOAA (<http://ready.arl.noaa.gov/>), GOOGLE EARTH.

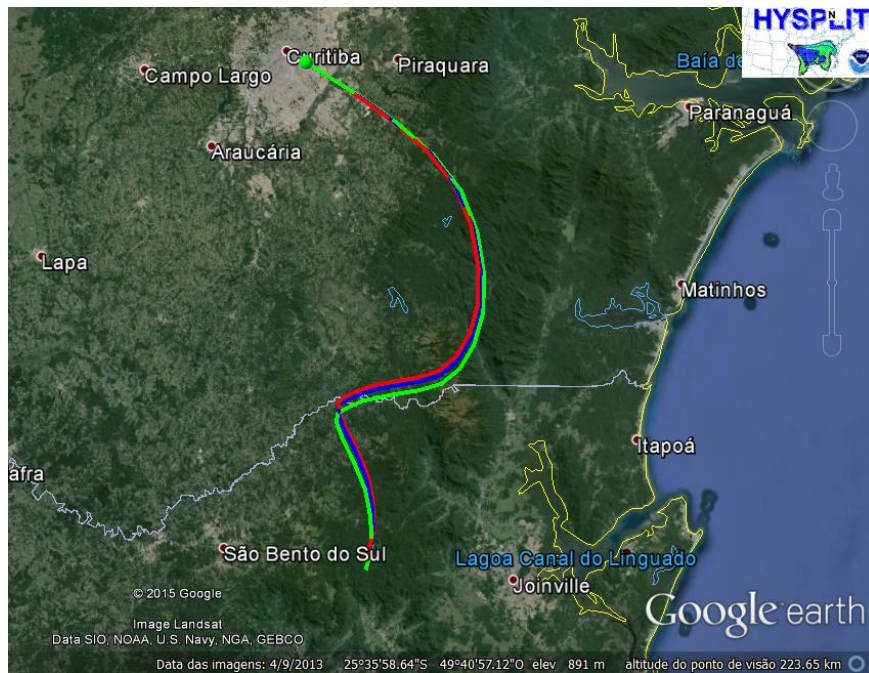


FIGURA 21: TRAJETÓRIAS REVERSAS COM PERÍODO DE 24h, PARA AS ALTITUDES DE 10, 20 E 50 m, CHEGANDO AO PONTO DE AMOSTRAGEM EM 25/04/15 ÀS 20 HORAS.  
 FONTE: NOAA (<http://ready.arl.noaa.gov/>), GOOGLE EARTH.

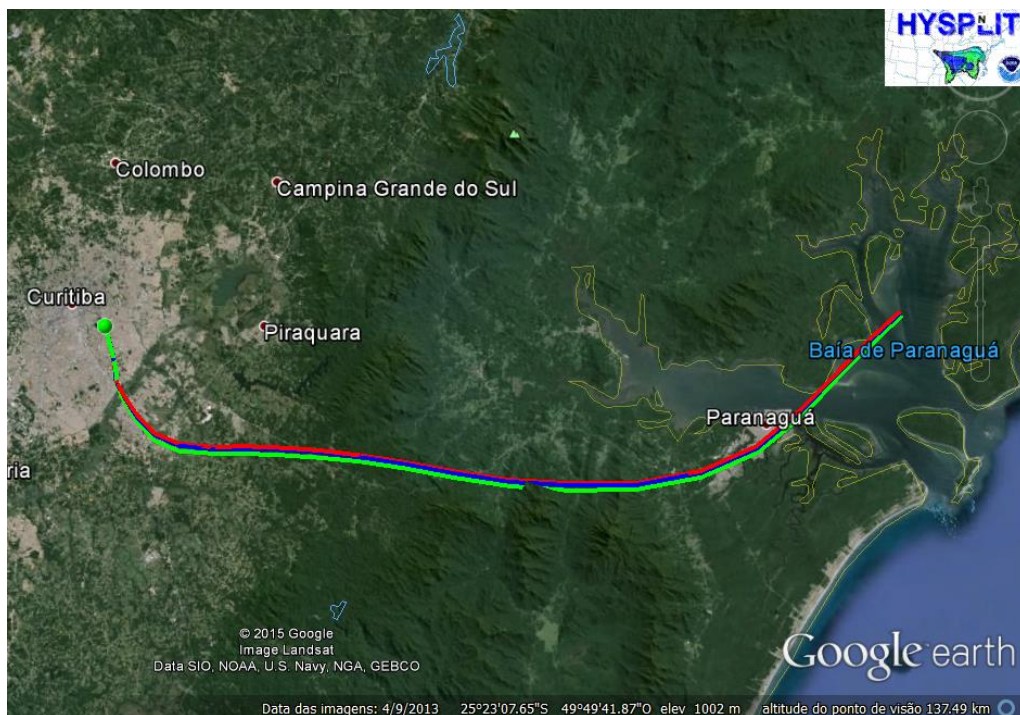


FIGURA 22: TRAJETÓRIAS REVERSAS COM PERÍODO DE 24h, PARA AS ALTITUDES DE 10, 20 E 50 m, CHEGANDO AO PONTO DE AMOSTRAGEM EM 18/05/15 ÀS 12 HORAS.

FONTE: NOAA (<http://ready.arl.noaa.gov/>), GOOGLE EARTH.

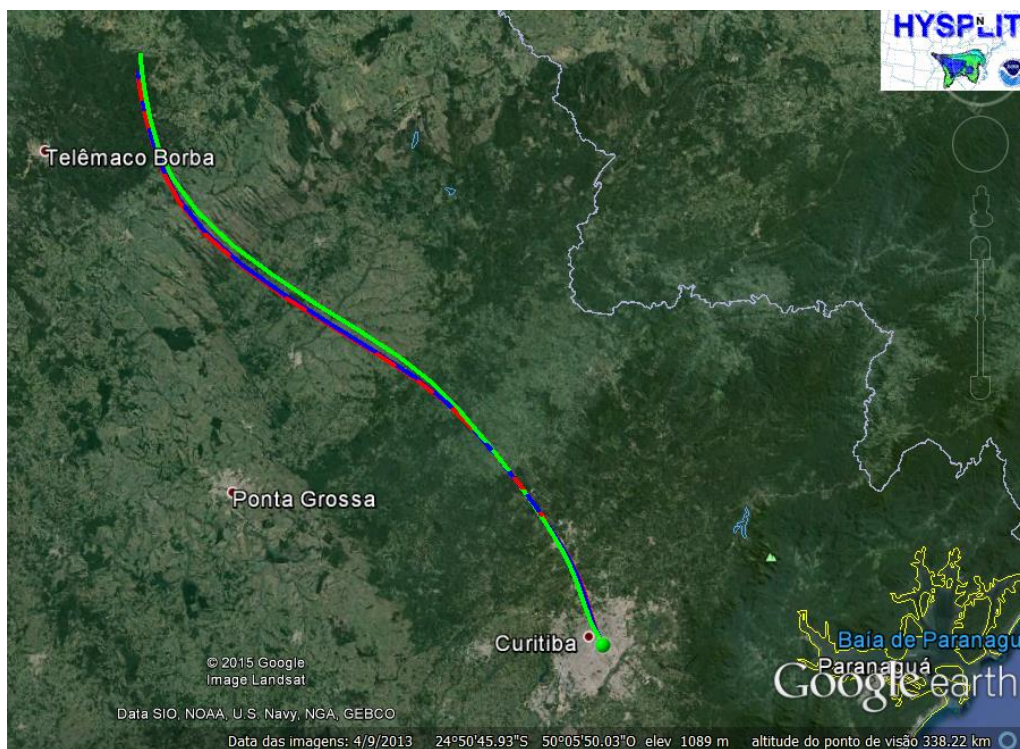


FIGURA 23: TRAJETÓRIAS REVERSAS COM PERÍODO DE 24h, PARA AS ALTITUDES DE 10, 20 E 50 m, CHEGANDO AO PONTO DE AMOSTRAGEM EM 25/05/15 ÀS 8 HORAS.

FONTE: NOAA (<http://ready.arl.noaa.gov/>), GOOGLE EARTH.

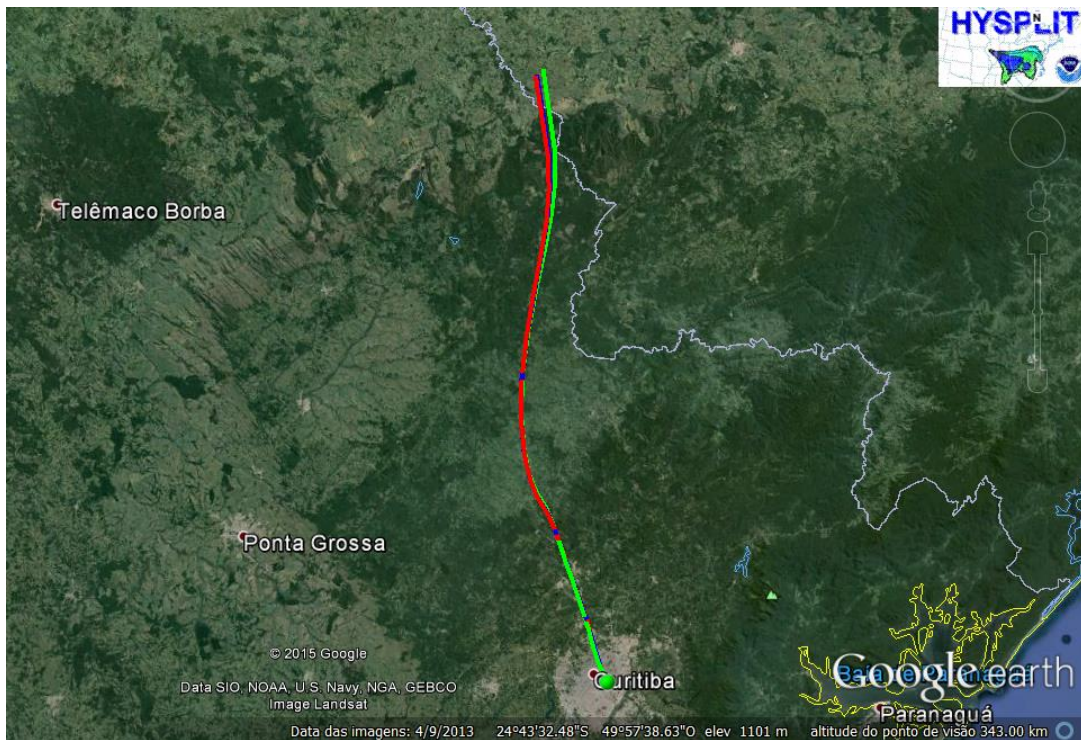


FIGURA 24: TRAJETÓRIAS REVERSAS COM PERÍODO DE 24h, PARA AS ALTITUDES DE 10, 20 E 50 m, CHEGANDO AO PONTO DE AMOSTRAGEM EM 22/06/15 ÀS 23 HORAS.

FONTE: NOAA (<http://ready.arl.noaa.gov/>), GOOGLE EARTH.

Com o intuito de relacionar as trajetórias com possíveis focos de queimadas, os dados obtidos do programa HYSPLIT foram cruzados com informações fornecidas pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), o qual possui um programa que disponibiliza imagens via satélite em tempo real de focos de queimadas para monitoramento (<http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas/>). Com isso, foi possível identificar a proximidade entre as trajetórias reversas dos dias 25/05/15 e 22/06/15 com pontos de queimadas, indicando-os como possíveis fontes do BrC, como retratam as FIGURAS 25 e 26. Porém, a mesma explicação não pode ser relacionada as demais trajetórias, pois estas não passam por focos de incêndio, não sendo possível, então, identificar uma provável fonte para os picos de BrC.

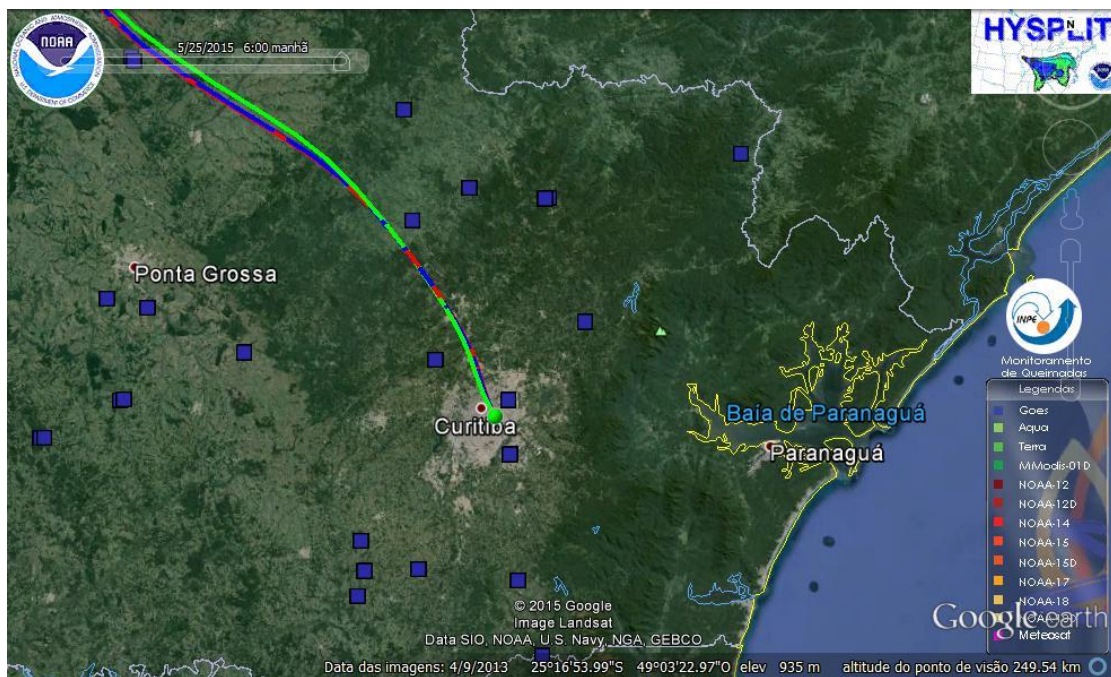


FIGURA 25: TRAJETÓRIAS REVERSAS DE MASSAS DE AR E FOCOS DE INCÊNDIO PARA O DIA 25/05/2015

FONTE: INPE (<http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas/>), NOAA (<http://ready.arl.noaa.gov/>), GOOGLE EARTH.

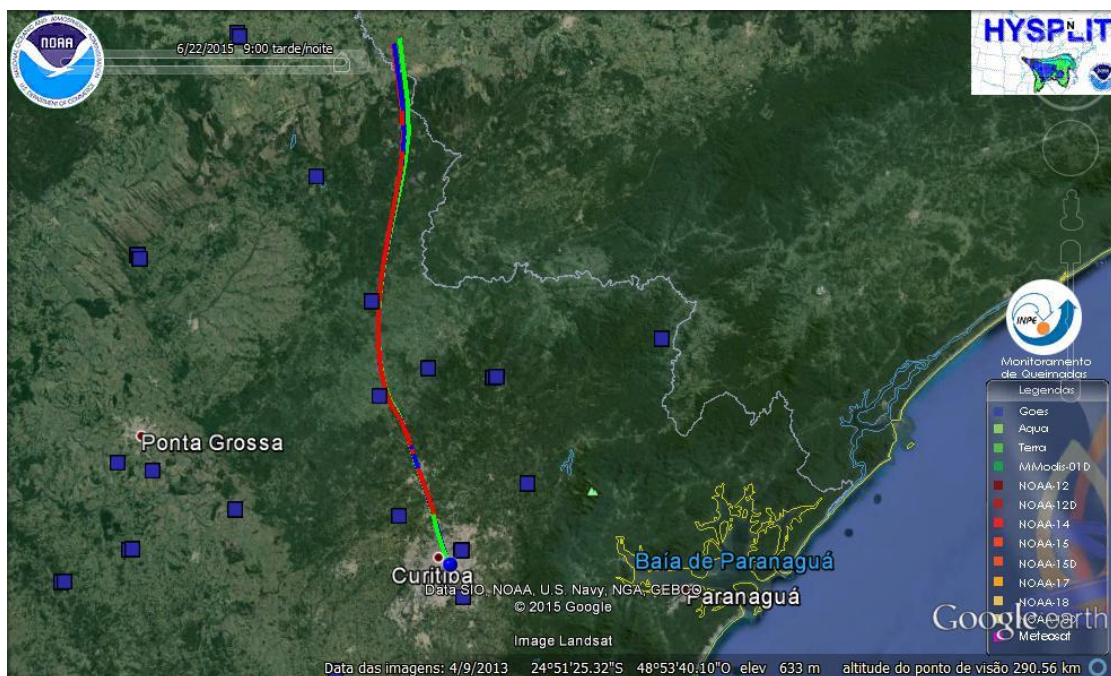


FIGURA 26: TRAJETÓRIAS REVERSAS DE MASSAS DE AR E FOCOS DE INCÊNDIO PARA O DIA 22/06/2015

FONTE: INPE (<http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas/>), NOAA (<http://ready.arl.noaa.gov/>), GOOGLE EARTH.

### 5.3 CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR

As medianas, máximos (Máx) e mínimos (Mín) das concentrações diárias ( $\text{ng m}^{-3}$ ) de cada elemento integrante da composição química do  $\text{MP}_{2,5}$  estão na TABELA 16. Além disso, são representadas nas FIGURAS 27 e 28 as concentrações medianas de cada período. Foram analisadas, no total, 255 amostras para o período 2014-2015, e as amostras de cada ano foram utilizadas para calcular medianas representativas anuais, sendo 67 amostras para 2014 e 188 para 2015.

TABELA 16: MEDIANAS, MÁXIMOS (Máx) E MÍNIMOS (Mín) DAS CONCENTRAÇÕES ELEMENTAIS ( $\text{ng m}^{-3}$ ) OBTIDAS ATRAVÉS DA ANÁLISE COM FRX.

	2014			2015			2014 – 2015		
	Mediana	Máx	Mín	Mediana	Máx	Mín	Mediana	Máx	Mín
S	776,1	1914,7	140,8	444,5	2379,4	0,0	488,9	2379,4	0,0
K	183,5	597,3	45,4	176,4	746,1	15,7	178,6	746,1	15,7
Si	104,7	678,6	0,0	118,6	1301,2	0,0	114,5	1301,2	0,0
Fe	75,5	366,6	21,0	97,5	1014,7	0,0	92,4	1014,7	0,0
P	72,2	224,9	0,0	56,7	252,2	0,0	59,7	252,2	0,0
Al	51,2	327,7	4,9	53,6	860,5	0,0	51,6	860,5	0,0
Ca	24,8	325,6	0,6	31,1	475,1	0,0	28,2	475,1	0,0
Pb	7,6	123,5	0,0	6,5	569,1	0,0	6,9	569,1	0,0
Mn	5,4	31,8	0,0	5,7	32,5	0,0	5,7	32,5	0,0
Zn	3,6	68,9	0,0	5,4	110,3	0,0	5,0	110,3	0,0
Br	5,2	19,6	0,0	4,7	93,0	0,0	5,0	93,0	0,0
Ti	3,1	34,8	0,0	4,7	109,6	0,0	4,3	109,6	0,0
Se	1,9	6,7	0,0	1,8	7,4	0,0	1,8	7,4	0,0
Cu	1,5	31,8	0,0	1,8	17,9	0,0	1,6	31,8	0,0
Cr	0,5	34,3	0,0	0,9	25,0	0,0	0,7	34,3	0,0
Cl	0,0	0,0	0,0	0,0	110,4	0,0	0,0	110,4	0,0
Ni	0,0	16,4	0,0	0,0	10,5	0,0	0,0	16,4	0,0
Sr	0,0	5,6	0,0	0,0	10,6	0,0	0,0	10,6	0,0
Co	0,0	2,6	0,0	0,0	3,9	0,0	0,0	3,9	0,0

O elemento com maiores concentrações foi o Enxofre, sendo estas até duas vezes maior que as concentrações obtidas para o Potássio (segundo elemento em ordem decrescente), e na FIGURA 27 percebe-se o quanto a concentração de S

obtida para 2014 foi maior do que todas as outras. Também foram encontrados valores mais elevados para o Silício e o Ferro nos três períodos. Além disso, de todos os elementos analisados, não foram detectados o Magnésio e o Estanho (limites de detecção do equipamento no APENDICE A).

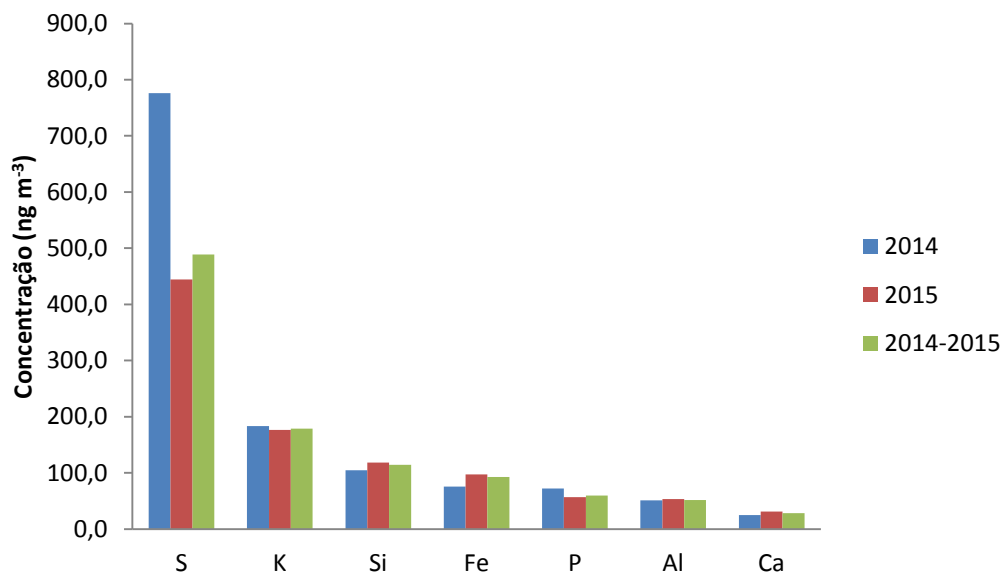


FIGURA 27: GRÁFICO DAS CONCENTRAÇÕES MEDIANAS DOS ELEMENTOS ACIMA DE 10 ng m<sup>-3</sup>.

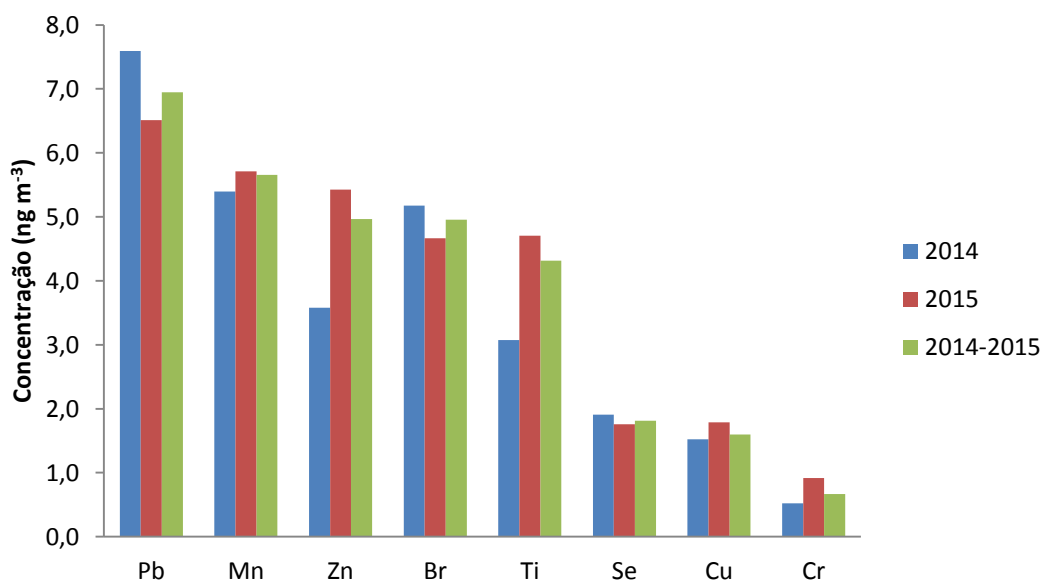


FIGURA 28: GRÁFICO DAS CONCENTRAÇÕES MEDIANAS DOS ELEMENTOS ABAIXO DE 10 ng m<sup>-3</sup>

Na FIGURA 28, não estão presentes o Cloro, Níquel, Estrôncio e Cobalto, pois apresentaram concentrações medianas nulas para os três períodos.

A Organização Mundial da Saúde (OMS, 2000) estabelece limites de concentração anuais de  $500 \text{ ng m}^{-3}$  e  $20 \text{ ng m}^{-3}$  para os elementos Chumbo e Níquel, respectivamente. A maior concentração mediana encontrada neste trabalho para o Chumbo foi de aproximadamente  $7,6 \text{ ng m}^{-3}$ , sendo nula para o Níquel nos três períodos, portanto conclui-se que em relação a esses elementos as concentrações medidas não despertam preocupação imediata.

Em uma pesquisa realizada em Hong Kong, na China, Jiang *et al.* (2015) encontraram concentrações médias até quatro vezes mais elevadas do que as obtidas e registradas na TABELA 16. Destacam-se naquele estudo as concentrações de Alumínio de  $302,9 \text{ ng m}^{-3}$  e  $413,7 \text{ ng m}^{-3}$ , sendo que a fonte principal atribuída ao elemento foi a ressuspensão de partículas do solo devido a circulação de veículos. Além disso, os autores analisaram a solubilidade de vários metais integrantes do  $\text{MP}_{2,5}$ , concluindo que o Zinco é o mais solúvel, e devido a esta característica pode causar sérios danos aos pulmões quando inalado em altas concentrações ( $140 \text{ ng m}^{-3}$ , por exemplo), o que não se enquadra neste estudo, pois as concentrações de Zn para os três períodos foram muito baixas.

Outros elementos de interesse toxicológicos, além do Chumbo, Níquel e Zinco, são o Cádmiio, Cromo e Manganês (OMS, 2000) . Destes, as concentrações de Cd foram inferiores ao limite de detecção, e as de Cr e Mn estão abaixo das concentrações geralmente encontradas para ambientes urbanos, segundo a OMS (2000), de 5 a  $200 \text{ ng m}^{-3}$  para o Cr e de 10 a  $70 \text{ ng m}^{-3}$  para o Mn.

## 5.4 FATOR DE ENRIQUECIMENTO

O fator de enriquecimento (FE) foi calculado para as concentrações elementais obtidas na análise com FRX. As médias do FE, bem como a porcentagem de amostras com FE=0 (%zeros), para os três períodos considerados no estudo, constam na TABELA 17. Além disso, vale ressaltar que se o FE for maior do que 10 é um indício de que o elemento está relativamente enriquecido no ambiente, sendo suas principais fontes as antrópicas (ENAMORADO-BÁEZ *et al.*, 2014).

TABELA 17: MÉDIAS DO FATOR DE ENRIQUECIMENTO PARA AS CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS OBTIDAS NA ANÁLISE POR FRX.

	2014		2015		2014-2015	
	Média	%zeros	Média	%zeros	Média	%zeros
Se	105595	12,50	173381	15,05	156028	14,40
S	14896	0,00	7505	0,00	9397	0,00
Br	7871	10,94	6026	19,35	6499	17,20
Pb	3428	6,25	4910	9,68	4531	8,80
Zn	350	17,19	242	16,13	270	16,40
P	287	9,38	144	7,53	181	8,00
Cu	125	43,75	127	37,10	126	38,80
Cr	66	37,5	68	34,95	67	35,60
Ni	39	73,44	30	74,73	33	74,40
K	34	0,00	27	0,00	29	0,00
Mn	18	23,44	15	21,51	16	22,00
Cl	0	100,00	10	96,24	7	97,20
Fe	6	0,00	7	1,61	7	1,20
Ti	3	9,38	3	14,52	3	13,20
Ca	3	0,00	3	2,69	3	2,00
Al	2	0,00	2	1,08	2	0,80
Si	1	0,00	1	0,00	1	0,00

O Selênio foi o elemento mais enriquecido nos três períodos, chegando a uma média de 173381 em 2015, com apenas 15,05% das amostras sem a presença do composto. Pinto *et al.* (2015) conduziram um estudo na região urbana da Área

Metropolitana do Porto, em Portugal, e também encontraram um alto FE para o Se. Os autores atribuíram como principais fontes do elemento as emissões automotivas e industriais.

Além do Se, outros compostos enriquecidos no ambiente e associados a queima de combustíveis fósseis, em veículos e indústria, são Cu, Pb, Mn, Ni e Cr (JIANG *et al.*, 2015; OWOADE *et al.*, 2014; HERRERA *et al.*, 2013). Destes elementos, o Manganês e o Níquel apresentaram os menores valores de FE, porém acima de 10, nos três períodos. Em relação a porcentagem de zeros, apenas para o Chumbo foram encontrados valores abaixo de 10%, sendo de 38,8, 35,6, 74,4 e 22,0% para o Cu, Cr, Ni e Mn, respectivamente, no período de 2014-2015. Uma grande quantidade de amostras sem o elemento enriquecido indica que não são emitidos de forma contínua pelas fontes antrópicas.

Andrade *et al.* (2010) avaliaram a concentração de  $MP_{2,5}$  e sua composição elementar em seis cidades brasileiras, sendo uma delas Curitiba. Os autores sugerem que uma possível fonte para o Chumbo é a sua utilização como antioxidante em pastilhas de freios. Também Ca e Br, altamente enriquecido neste estudo, estão associados com lubrificantes e aditivos utilizados em alguns veículos, bem como o Zn participa de substâncias antioxidantes e antidesgaste no óleo do motor. Além disso, o Potássio teria como fonte potencial a queima de biomassa. Os autores também explicam, em outro artigo semelhante, que P e S são provenientes de fontes industriais e de poluentes secundários. O Enxofre, segundo elemento mais enriquecido, estaria nas partículas na forma de sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), pela oxidação do  $SO_2$ , que por sua vez tem como principal fonte a queima de combustíveis fósseis com porcentagem significativa do composto em sua formação, como o diesel usado em veículos pesados (MIRANDA *et al.*, 2011). Então, sendo o ponto de amostragem próximo a duas rodovias com intenso fluxo diário de caminhões, e como todas as amostras analisadas tiveram Enxofre em sua composição (%zeros nula nos três períodos) apontando uma fonte contínua, tudo indica que estes veículos sejam a principal fonte do Enxofre encontrado no  $MP_{2,5}$ .

Os elementos com FE médio abaixo de 10, isto é, considerados não enriquecidos no ambiente, e presentes em quase todas as amostras foram Ferro, Cálcio, Alumínio, Silício e Titânio, os quais são de origem crustal e abundantes por sua ressuspensão do solo (JIANG *et al.*, 2015).

## 5.5 ANÁLISE DE RISCO A SAÚDE

Os riscos relativos de mortalidade, calculados para os períodos que tiveram uma média de concentração de  $MP_{2,5}$  acima do limite estabelecido pela OMS de  $10 \mu\text{g m}^{-3}$ , estão na TABELA 18. A concentração excedente é a diferença entre a média encontrada e o limite da OMS.

TABELA 18: RISCO RELATIVO (RR) PARA OS PERÍODOS QUE TIVERAM CONCENTRAÇÃO ANUAL DE  $MP_{2,5}$  ACIMA DO LIMITE ESTABELECIDO DE  $10 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Período	Concentração $MP_{2,5}$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Concentração Excedente ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	RR (%)
2014	12,0	2,0	1,2
2014-2015	10,3	0,3	0,18

Para o período 2014 a concentração excedente foi de apenas  $2,0 \mu\text{g m}^{-3}$ , mas que já foi suficiente para gerar um risco relativo de mortalidade de 1,2%. Porém, Polezer (2013) encontrou que 60% do  $MP_{2,5}$  coletado no local provêm de fontes automotivas, então se essa contribuição fosse eliminada, as concentrações para os períodos de 2014 e 2014-2015 seriam de  $4,8 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $4,1 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente, tornando o RR nulo.

Saldiva *et al.* (2009) aplicou essa mesma metodologia para avaliar o impacto em mortalidade pela concentração de  $MP_{2,5}$  em quatro cidades brasileiras, sendo que três delas tiveram um RR maior que os encontrados para Curitiba, a saber: São Paulo com  $RR=10,9\%$ , Rio de Janeiro com  $RR=5,4\%$  e Belo Horizonte com  $RR=3,9\%$ . Os riscos também foram significativamente reduzidos quando excluída a contribuição da fonte automotiva, com uma diminuição de 38% para São Paulo e 66% para Belo Horizonte, sendo que para o Rio de Janeiro o risco passou a ser nulo.

Os resultados do RR para Curitiba e para as outras cidades citadas, com sua consequente diminuição na exclusão das emissões veiculares, mostra o quanto tal fonte de  $MP_{2,5}$  pode impactar negativamente a saúde de populações urbanas. No entanto, pelo menos em Curitiba, o problema só tende a se agravar, já que a frota

está em crescimento significativo, com um aumento de 1256 veículos em apenas um mês, entre Agosto e Setembro de 2015, de acordo com Relatórios Mensais publicados pelo Departamento Nacional de Trânsito (<http://www.denatran.gov.br/frota2015.htm>).

Além do RR, foram calculados os riscos carcinogênicos (CR) e não carcinogênicos (HQ), relacionados com as concentrações elementais. Foram utilizadas as médias das concentrações dos elementos, e não as medianas, buscando concordância com a metodologia da USEPA (2010). As concentrações médias consideradas estão na TABELA 19 e os resultados para o risco não carcinogênico obtidos no calculador eletrônico constam na TABELA 20. Os elementos que apresentaram risco foram Cloro, Cromo (VI), Manganês, Níquel e Selênio, porém estes e o risco total estão todos dentro do nível de segurança, isto é, abaixo de 1, indicando pequeno efeito adverso na saúde.

TABELA 19: CONCENTRAÇÕES MÉDIAS ELEMENTAIS ( $\text{ng m}^{-3}$ ) UTILIZADAS NA ANÁLISE DE RISCO A SAÚDE PARA A DETERMINAÇÃO DO HQ E CR

Elemento	2014	2015	2014-2015
Bromo	5,3	8,1	7,4
Cloro	0,0	1,8	1,3
Cromo (VI)	1,1	1,0	1,0
Cromo Total	2,8	2,5	2,5
Cobre	3,1	3,1	3,1
Ferro	98,0	153,0	138,0
Chumbo e seus compostos	13,5	28,7	24,7
Manganês	7,2	7,7	7,6
Níquel	1,0	0,7	0,8
Potássio	217,0	231,0	227,0
Selênio	1,8	2,1	2,1
Enxofre	779,0	529,0	595,0
Zinco e seus compostos	7,1	8,5	8,1

TABELA 20: RISCO NÃO CARCINOGENICO PARA AS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS ELEMENTAIS

Elemento	2014	2015	2014-2015
Bromo	-	-	-
Cloro	0,00	0,012	0,009
Cromo (VI)	0,011	0,009	0,010
Cromo Total	-	-	-
Cobre	-	-	-
Ferro	-	-	-
Chumbo e seus compostos	-	-	-
Manganês	0,14	0,15	0,15
Níquel	0,067	0,047	0,052
Potássio	-	-	-
Selênio	0,00009	0,0001	0,0001
Enxofre	-	-	-
Zinco e seus compostos	-	-	-
<b>Risco Total</b>	<b>0,216</b>	<b>0,217</b>	<b>0,216</b>

Em uma pesquisa realizada na província de Guizhou, na China, Yang, Chen e Li (2014) encontraram um risco total, considerando a população geral, de 0,072, bem menor do que neste estudo. Porém, executando a análise por faixa etária, encontraram um risco não carcinogênico para crianças de 0,635, mostrando que essa porção da população é mais atingida pela exposição aos poluentes.

Na TABELA 21 estão os riscos carcinogênicos associados as concentrações médias encontradas de cada elemento para os períodos de 2014, 2015 e 2014-2015. Os riscos obtidos para Chumbo e seus compostos e Níquel estão dentro do limite classificado como insignificante ( $CR < 10^{-6}$ ), e são considerados como aceitáveis ( $10^{-6} < CR < 10^{-4}$ ) os resultados encontrados para Cromo (VI) e risco total. Então, assim como o HQ, o CR também indica mínimo impacto negativo sobre a saúde. Porém, vale ressaltar, que como ambos os riscos são pequenos mas não nulos, eles não devem ser negligenciados, já que pequenos aumentos nas concentrações dos elementos podem torna-los significativos.

TABELA 21: RISCO CARCINOGENICO PARA AS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS ELEMENTAIS.

Elemento	2014	2015	2014-2015
Bromo	-	-	-
Cloro	-	-	-
Cromo (VI)	$8,61.10^{-5}$	$7,83.10^{-5}$	$7,83.10^{-5}$
Cromo Total	-	-	-
Cobre	-	-	-
Ferro	-	-	-
Chumbo e seus compostos	$8,39.10^{-8}$	$1,78.10^{-7}$	$1,53.10^{-7}$
Manganês	-	-	-
Níquel	$1,22.10^{-7}$	$8,57.10^{-8}$	$9,44.10^{-8}$
Potássio	-	-	-
Selênio	-	-	-
Enxofre	-	-	-
Zinco e seus compostos	-	-	-
<b>Risco Total</b>	$8,63.10^{-5}$	$7,85.10^{-5}$	$7,85.10^{-5}$

Além disso, Cromo, Chumbo e Níquel são associados principalmente a fonte automotiva (JIANG *et al.*, 2015; OWOADE *et al.*, 2014; HERRERA *et al.*, 2013), indicando novamente a importância das emissões dessa fonte no que diz respeito à saúde dos indivíduos expostos.

## 6 CONCLUSÕES

O presente estudo possibilitou a determinação das concentrações do  $MP_{2,5}$  e de seus componentes, como o *Black Carbon*, *Brown Carbon* e composição elementar, fornecendo uma base para a caracterização da poluição atmosférica da cidade de Curitiba em relação a tais compostos.

A concentração anual de  $MP_{2,5}$  foi superior ao limite estabelecido pela OMS no ano de 2014, com  $12 \mu\text{g m}^{-3}$ , e no período de amostragem (2014-2015), com  $10,3 \mu\text{g m}^{-3}$ , as quais geraram um risco relativo de mortalidade de 1,2% e 0,18%, respectivamente. Tais riscos poderiam ser nulos, no caso de eliminação das fontes automotivas. Em relação as concentrações diárias, o limite de  $25 \mu\text{g m}^{-3}$  foi ultrapassado em dez dias, porém a maioria das amostras teve concentrações consideravelmente inferiores, sendo 61,2% delas abaixo de  $10 \mu\text{g m}^{-3}$ . Além disso, os dias de máximo não apresentaram relação evidente com sazonalidade, nem semelhança entre os dias da semana.

A análise de BC com o transmissômetro forneceu uma concentração média de  $2,22 \mu\text{g m}^{-3}$  para o período do estudo, representando uma fração de 22% do  $MP_{2,5}$ , e 81,8% das amostras tiveram concentração inferior a  $3 \mu\text{g m}^{-3}$ . Já na determinação de BC e BrC por amostragem automática, a concentração encontrada foi de  $2,29 \mu\text{g m}^{-3}$  para o  $BC_{2,5}$ , muito semelhante a citada anteriormente. Além disso, em nenhum momento a concentração de BC foi zero, indicando a fonte contínua do composto.

Ainda em relação aos resultados do AE33, foi possível determinar que as concentrações de BC e BrC foram maiores quando considerado o MP total ao invés do  $MP_{2,5}$ , mostrando que os compostos podem estar associados a superfície de partículas de tamanho aerodinâmico superior. Além disso, identificou-se um possível padrão para a variação da concentração de BC ao longo do dia, com picos de concentração bem marcados em horários de intenso fluxo de veículos. Entretanto, não houve um comportamento evidente para o BrC.

As trajetórias reversas de massas de ar para os dias de concentração máxima de BrC indicaram uma provável associação com queimadas agrícolas,

porém outras abordagens seriam necessárias para apontar essas e outras fontes de forma mais conclusiva.

Os elementos que tiveram maiores concentrações foram o Enxofre, Potássio e Silício, e Magnésio e Estanho permaneceram abaixo do limite de detecção. Cromo e Níquel obtiveram concentrações abaixo dos limites estabelecidos pela OMS, e tanto em relação aos risco carcinogênicos quanto não carcinogênicos, não apresentaram risco significativo. As concentrações de outros elementos de interesse toxicológico como Zinco, Cádmio, Manganês, Selênio e Cloro, também geraram riscos insignificantes ou aceitáveis, indicando mínimo impacto adverso na saúde da população exposta. Já a determinação do Fator de Enriquecimento apontou que a maioria destes elementos e outros considerados enriquecidos são provenientes de emissões veiculares, com exceção do Cloro, reafirmando a importância dessa fonte nos efeitos considerados negativos a saúde, e na composição do  $MP_{2,5}$  coletado no local. Além disso, os elementos não enriquecidos são de origem crustal, presentes no  $MP_{2,5}$  pela ressuspensão do solo.

Comparando os resultados de concentração de  $MP_{2,5}$ , BC, concentração elementar e da análise de risco com os obtidos em outras cidades do Brasil e do mundo, percebe-se que Curitiba ainda apresenta um cenário menos crítico, mas com tendência ao agravamento, devido ao aumento contínuo das fontes veiculares. Portanto, uma das maneiras de melhorar a qualidade do ar do local estudado seria estabelecer limites de emissão de  $MP_{2,5}$  para os automóveis, da mesma forma que essa medida já foi estabelecida para outros poluentes como CO e Hidrocarbonetos.

## REFERÊNCIAS

- AIR RESOURCES LABORATORY. Real-time Environmental Applications and Display sYstem. Abril 2011.
- ANDRADE, M. F. *et al.* Vehicle emissions and PM<sub>2.5</sub> mass concentrations in six Brazilian cities. **Air Quality Atmosphere & Health**, n. 5, p. 79-88, Nov 2010.
- ANL. Argonne National Laboratory. Environmental Science Division. Brown Carbon Aerosols. Disponível em: <<http://www.evs.anl.gov/research-areas/highlights/brown-carbon.cfm>> Acesso em: 20/05/2015.
- ARL. Hybrid Single-Particle Lagrangian Intregated Trajectory – (HYSPLIT) MODEL. Description. Disponível em: <[http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT\\_info.php](http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT_info.php)>. Acesso em: 05/06/2015.
- 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**, Online 204492, Mar 2014.
- AWE, Y. *et al.* Clean Air and Healthy Lungs. Enhancing the World Bank's Approach to Air Quality Management. **Environment and Natural Resources Global Practice Discussion Paper**, n. 3, Fev 2015.
- BALTI, E. V. *et al.* Air pollution and risk of type 2 diabetes mellitus: A systematic review and meta-analysis. **Diabetes Research and Clinical Practice**, v. 106, p. 161-172, Set 2014.
- BUDHAVANT, K. *et al.* Apportioned contributions of PM<sub>2.5</sub> fine aerosol particles over the Maldives (northern Indian Ocean) from local sources vs long-range transport. **Science of The Total Environment**, v. 536, p. 72-78, Jul 2015.
- BROWN, J. S. *et al.* Thoracic and respirable particle definitions for human health risk assessment. **Particle and Fibre Toxicology**, v.10, n. 12, 2013.
- CAO, J. *et al.* Black carbon relationships with emissions and meteorology in Xi'an, China. **Atmospheric Research**, v. 94, p. 194-202, Mai 2009.
- CESARONI, G. *et al.* Long term exposure to ambient air pollution and incidence of acute coronary events: prospective cohort study and meta-analysis in 11 European cohorts from the ESCAPE Project. **BMJ**, 348:F7412, Jan 2014.
- CETESB. Padrões de Qualidade do Ar. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/Informa%C3%A7%C3%B5es-B%C3%A1sicas/22->>> Acesso em: 25/05/2015.
- CHIEN, L.; ALAMGIR, H.; YU, H. Spatial vulnerability of fine particulate matter relative to the prevalence of diabetes in the United States. **Science of the Total Environment**, v. 508, p. 136-144, Dez 2014.
- CONAMA. Resolução CONAMA n° 3, de 28 de Julho de 1990
- CONAMA. Revisão da Resolução CONAMA n° 03/1990 – Padrões de Qualidade do Ar. 7ª Reunião do GT Qualidade do Ar. 06/10/2014 e 07/10/2014.
- DENATRAN. Departamento Nacional de Trânsito. Frota de veículos. Disponível em: <<http://www.denatran.gov.br/frota2015.htm>> Acesso em: 06/11/2015

EOEARTH. Indoor Fine Particulate Matter Sources, 2010. Disponível em <<http://www.eoearth.org/view/article/161682/>>. Acesso em: 15/03/2015

ENAMORADO-BÁEZ, S. M. et al. Levels of 25 trace elements in high-volume air filter samples from Seville (2001–2002): Sources, enrichment factors and temporal variations. **Atmospheric Research**, v. 155, p. 118-129, Dez 2014.

ECOVIA. Corpus Christi: mais de 100 mil veículos circulam pela BR 277. Disponível em: <<http://blog.ecovia.com.br/index.php/1987/corpus-christi-mais-de-100-mil-veiculos-circularam-pela-br-277/>> Acesso em: 19/10/2015.

EU. European Commission. Air Quality Standards, 2015. Disponível em: <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm> . Acesso em: 31/10/15

FANG, Y. et al. Air pollution and associated human mortality: the role of air pollutant emissions, climate change and methane concentration increases from the preindustrial period to present. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, p. 1377-1394, Fev 2013.

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

GODLOWSKA, J. et al. Spatial analysis of air masses backward trajectories in order to identify distant sources of fine particulate matter emissions. **Archives of Environmental Protection**, n. 2, v. 41, p. 28-35, 2015.

GAO, M. et al. Health impacts and economic losses assessment of the 2013 severe haze event in Beijing area. **Science of the Total Environment**, v. 511, p. 553-561, Jan 2015.

GRIGORATOS, T.; MARTINI, G. Brake wear particle emission: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 4, p. 2491-2504, Out 2014

GUAITA, R. et al. Short-term impact of particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) on respiratory mortality in Madrid. **International Journal of Environmental Health Research**, n. 4, v. 21, p. 260-274, Ago 2011.

HERRERA, J. et al. Chemical characterization and source apportionment of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in the metropolitan area of Costa Rica, Central America. **Atmospheric Pollution Research**, n. 4, p. 181-190, Fev 2013.

HOFMANN, W. Modelling inhaled particle deposition in the human lung—A review. **Journal of Aerosol Science**, v. 42, p. 693-724, Jun 2011.

HSIEH, N.; LIAO, C. In vitro measurement and dynamic modeling-based approaches for deposition risk assessment of inhaled aerosols in human respiratory system. **Atmospheric Environment**, v. 95, p. 268-276, Jun 2014.

HULSKOTTE, J. H. J.; ROSKAM, G. D.; DENIER VAN DER GON, H. A. C. Elemental composition of current automotive braking materials and derived air emission factors. **Atmospheric Environment**, v. 99, p. 436-445, Out 2014.

IARC. Carbon Black. **IARC Monographs**, v. 93, 2006.

IBGE. Indicadores de Desenvolvimento Sustentável. Brasil 2010.

IBGE. Indicadores Sociais. Disponível em: <[http://www.ibge.gov.br/paisesat/main\\_frameset.php](http://www.ibge.gov.br/paisesat/main_frameset.php)> Acesso em: 08/06/2015

IPCC. Climate Change 2007. The Physical Science Basis, 2007.

JACOBSON, M. Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. **Nature**, v. 409, p. 695-697, Feb 2001.

JIANG, S. Y. *et al.* Source apportionment and water solubility of metals in size segregated particles in urban environments. **Science of The Total Environment**, v. 533, p. 347-355, Jul 2015.

KIM, K.; KABIR, E.; KABIR, S. A review on the human health impact of airborne particulate matter. **Environment International**, v. 74, p. 136-143, Out 2014.

LEE, J. Y.; LEE, S.; BAE, G. A review of the association between air pollutant exposure and allergic diseases in children. **Atmospheric Pollution Research**, v. 5, p. 616-629, Abr 2014.

LI, H. *et al.* Chemical fractionation of arsenic and heavy metals in fine particle matter and its implications for risk assessment: A case study in Nanjing, China. **Atmospheric Environment**, v. 103, p. 339-346, Dez 2014.

LIU, X. *et al.* Mass concentration and health risk assessment of heavy metals in size-segregated airborne particulate matter in Changsha. **Science of the Total Environment**, v. 517, p. 215-221, Feb 2015.

LU, F. *et al.* Systematic review and meta-analysis of the adverse health effects of ambient PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> pollution in the Chinese population. **Environmental Research**, v. 136, p. 196-204, Nov 2014.

MAGEE SCIENTIFIC. The "Next-Generation" Aethalometer® Model AE33. March 2013.

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

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**, n. 5, p. 63 – 77, Jan 2011.

MOOSMÜLLER, H. *et al.* Absorption Angstrom coefficient, brown carbon, and aerosols: basic concepts, bulk matter, and spherical particles. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, p. 1217-1225, Feb 2011.

NIOSH. Manual of Analytical Methods, 4th edition. Method 5000, Issue 2, 15/08/1994.

OMS. Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition, 2000. **WHO regional publications, European Series**, n. 91, p. 139-142; 154-156.

OMS. Air Pollution, 2015. Disponível em <[http://www.who.int/topics/air\\_pollution/en/](http://www.who.int/topics/air_pollution/en/)>. Acesso em: 06/06/2015.

OMS. Global Health Observatory (GHO) data. Ambient Air Pollution. Disponível em: <[http://www.who.int/gho/phe/outdoor\\_air\\_pollution/en/](http://www.who.int/gho/phe/outdoor_air_pollution/en/)>. Acesso em: 08/06/2015

OMS. Global Health Observatory (GHO) data. Mortality from ambient air pollution. Situation and trends. Disponível em: <[http://www.who.int/gho/phe/outdoor\\_air\\_pollution/burden\\_text/en/](http://www.who.int/gho/phe/outdoor_air_pollution/burden_text/en/)> Acesso em: 08/06/2015

OMS. Guidelines for Indoor Air Quality. Selected Pollutants, 2010

OMS. Health effects of Black Carbon, 2010. Who Regional Office for Europe.

OMS. Health effects of particulate matter. Policy implications for countries in eastern Europe, Caucasus and central Asia, 2013.

OMS. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Summary of risk assessment. Global update 2005.

OWOADE, K. O. et al. Chemical compositions and source identification of particulate matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>2.5-10</sub>) from a scrap iron and steel smelting industry along the Ife-Ibadan highway, Nigeria. **Atmospheric Pollution Research**, v.6, p. 107-119, Jul 2014.

PARREIRA, P. S. Metodologia de EDXRF e aplicações com um sistema portátil. **LFNATEC – Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada**, n. 1, v. 10, Jun 2006

PINTO, E. *et al.* Trace elements in ambient air at Porto Metropolitan Area – Checking for compliance with new European Union (EU) Air Quality Standards. **Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A – Current Issues**, v. 78, p. 848-859, Jul 2015.

PIPAL, A. S.; SATSANGI, G. Study of carbonaceous species, morphology and sources of fine (PM<sub>2.5</sub>) and coarse (PM<sub>10</sub>) particles along with their climatic nature in India. **Atmospheric Research**, v. 154, p. 130-115, Nov 2014.

POLEZER, G. Avaliação da participação das fontes automotivas na emissão de material particulado fino e os riscos à saúde associados. 2013. (Trabalho de Conclusão de Curso). Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

RAIS. The Risk Assessment Information System. Disponível em: <<http://rais.ornl.gov/>>. Acesso em: 08/06/2015

SALDIVA, P. H. N. et al. Avaliação dos aspectos ambientais, de saúde e sócio-econômicos envolvidos com a implementação do PROCONVE em seis Regiões Metropolitanas. Versão 0, 22/04/2009.

SALGADO, P. E. T. Informações gerais e ecotoxicológicas de material particulado. **Série de Cadernos de Referência Ambiental**, v. 14, 2002.

SHAH, A. S. V. et al. Global association of air pollution and heart failure: a systematic review and meta-analysis. **Lancet**, v. 382, p. 1039-1048, Jul 2013.

SHIN, H. H. et al. Outdoor Fine Particles and Nonfatal Strokes. Systematic Review and Meta-analysis. **Epidemiology**, n.6, v. 25, p. 835-842, Nov 2014.

SOLTANI, N. et al. Ecological and human health hazards of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Isfahan metropolis, Iran. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 712-723, Out 2014.

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

TRAN, D. T et al. Indoor-outdoor behavior and sources of size-resolved airborne particles in French. **Building and Environment**, v. 81, p. 183-191, Jul 2014.

USEPA. Air and Radiation, National Ambient Air Quality Standards (NAAQS), 2014. Disponível em: <<http://www.epa.gov/air/criteria.html>>. Acesso em: 21/04/2015

USEPA. Black Carbon, basic information, 2012. Disponível em <<http://www.epa.gov/blackcarbon/basic.html>>. Acesso em: 14/04/2015.

USEPA. Black Carbon, effects of Black Carbon, 2012. Disponível em: <<http://www.epa.gov/blackcarbon/effects.html>>. Acesso em: 14/04/2015

USEPA. Chemical species analysis of filter-collected suspended particulate matter (SPM) – overview. **Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air, Chapter IO-3**, 1999.

USEPA. Particulate Matter, basic information, 2013. Disponível em <<http://www.epa.gov/airquality/particlepollution/basic.html>>. Acesso em: 10/03/2015.

USEPA. Particulate Matter, health effects, 2013. Disponível em <<http://www.epa.gov/airquality/particlepollution/health.html>>. Acesso em: 10/03/2015.

USEPA. RAIS Risk Exposure Models for Chemicals User's Guide, 2013. Disponível em <[http://rais.ornl.gov/tools/rais\\_chemical\\_risk\\_guide.html](http://rais.ornl.gov/tools/rais_chemical_risk_guide.html)> Acesso em: 20/05/2015.

USEPA. **Report to Congress on Black Carbon**. United States Environmental Protection Agency. 2012

USEPA. Risk Assessment Guidance for Superfund. Volume I. Human Health Evaluation Manual (Part A), Abril 2010.

USEPA. Six Common Air Pollutants, 2015. Disponível em: <<http://www.epa.gov/oaqps001/urbanair/>>. Acesso em: 06/06/2015.

WU, S. et al. Two-Years PM<sub>2.5</sub> Observations at Four Urban Sites along the Coast of Southeastern China. **Aerosol and Air Quality Research**, v.15, p. 1799-1812, 2015.

YANG, Q.; CHEN, H.; LI, B. Source Identification and Health Risk Assessment of Metals in Indoor Dust in the Vicinity of Phosphorus Mining, Guizhou Province, China. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 68, p. 20-30, Jul 2014.

ZHAO, M. et al. Comparison of ionic and carbonaceous compositions of PM<sub>2.5</sub> in 2009 and 2012 in Shanghai, China. **Science of the Total Environment**, v. 536, p. 695-703, Jul 2015.

ZHAO, P. S. et al. Characteristics of concentrations and chemical compositions for PM<sub>2.5</sub> in the region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China. **Atmospheric, Chemistry and Physics**, n. 13, p. 4631-4644, Maio 2013.

## APENDICE A – LIMITES DE DETECÇÃO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A seguinte tabela apresenta os limites de detecção para o Espectrômetro de Bancada EDXRF MiniPal 4, PANalytical, utilizado na técnica de Fluorescência de Raios-X.

Limites de detecção FRX (ng m <sup>-3</sup> )			
Na	893	Cr	5
Cl	46	Mn	40
Si	27	Co	9
Al	1	Ni	23
P	1	Zn	6
S	1	Cs	6
K	1512	Br	8
Fe	7	Sr	8
Cu	39	Ag	32155
Ga	3	Cd	44
I	2	Sn	796
Mg	258	Ba	2
Ca	236	Pt	18
Ti	2	Hg	33
V	1	Pb	13

## APÊNDICE B – CONCENTRAÇÕES DE MP<sub>2,5</sub>, BC E ELEMENTAIS.

Data	MP <sub>2,5</sub>	BC	Al	Fe	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Si	Ni	Cu	Zn	Se	Br	Pb	Sr	Na	P	Co
1/9/14	13,55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11/9/14	16,97	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12/9/14	12,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13/9/14	16,77	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14/9/14	16,62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15/9/14	16,86	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16/9/14	13,43	2,63	0,140	0,156	0,812	0,000	0,197	0,111	0,015	0,000	0,000	0,275	0,000	0,000	0,014	0,005	0,003	0,009	0,000	0,000	0,049	0,000
17/9/14	10,15	3,08	0,063	0,063	0,809	0,000	0,192	0,028	0,001	0,001	0,000	0,054	0,000	0,000	0,002	0,002	0,010	0,000	0,000	0,000	0,033	0,000
19/9/14	8,77	3,15	0,014	0,031	0,379	0,000	0,285	0,004	0,000	0,000	0,000	0,021	0,000	0,000	0,004	0,000	0,002	0,008	0,002	0,000	0,033	0,000
21/9/14	9,91	1,20	0,051	0,057	1,029	0,000	0,172	0,012	0,003	0,000	0,000	0,090	0,000	0,000	0,000	0,003	0,002	0,004	0,001	0,000	0,056	0,000
22/9/14	9,83	3,09	0,080	0,141	0,905	0,000	0,098	0,065	0,004	0,019	0,024	0,140	0,000	0,004	0,003	0,007	0,009	0,018	0,000	0,000	0,102	0,000
23/9/14	12,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25/9/14	16,02	4,92	0,054	0,143	0,553	0,000	0,370	0,051	0,007	0,000	0,010	0,140	0,000	0,004	0,009	0,003	0,002	0,066	0,000	0,000	0,073	0,000
26/9/14	15,20	3,80	0,025	0,050	0,383	0,000	0,246	0,002	0,000	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,003	0,002	0,001	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000
27/9/14	6,56	2,44	0,030	0,049	0,141	0,000	0,128	0,017	0,002	0,002	0,001	0,071	0,000	0,000	0,003	0,001	0,006	0,009	0,000	0,000	0,007	0,000
28/9/14	10,91	2,86	0,005	0,023	0,177	0,000	0,239	0,009	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,002	0,006	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000
29/9/14	6,44	5,78	0,022	0,130	0,479	0,000	0,294	0,015	0,001	0,019	0,000	0,053	0,000	0,000	0,021	0,003	0,001	0,017	0,000	0,000	0,040	0,000
1/10/14	11,89	2,42	0,054	0,073	0,890	0,000	0,223	0,025	0,007	0,000	0,008	0,102	0,000	0,000	0,004	0,003	0,004	0,008	0,000	0,000	0,079	0,000
2/10/14	9,21	2,35	0,029	0,042	0,742	0,000	0,116	0,018	0,002	0,000	0,000	0,049	0,000	0,000	0,000	0,001	0,005	0,005	0,002	0,000	0,026	0,000
3/10/14	7,44	2,05	0,006	0,021	0,209	0,000	0,045	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,011	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
4/10/14	7,60	1,32	0,016	0,031	0,260	0,000	0,088	0,023	0,005	0,000	0,000	0,036	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000
5/10/14	4,19	1,46	0,011	0,023	0,322	0,000	0,075	0,009	0,000	0,001	0,000	0,018	0,003	0,000	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
6/10/14	11,10	2,70	0,021	0,041	0,723	0,000	0,115	0,003	0,001	0,003	0,010	0,038	0,000	0,002	0,001	0,001	0,010	0,011	0,000	0,000	0,032	0,002
7/10/14	17,27	2,89	0,040	0,049	0,472	0,000	0,130	0,021	0,002	0,002	0,000	0,043	0,000	0,000	0,000	0,001	0,008	0,006	0,002	0,000	0,000	0,000
8/10/14	31,07	4,45	0,101	0,146	0,815	0,000	0,277	0,053	0,010	0,002	0,000	0,156	0,000	0,000	0,003	0,002	0,005	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000
11/10/14	19,37	2,87	0,056	0,055	0,816	0,000	0,328	0,012	0,003	0,003	0,003	0,080	0,003	0,000	0,003	0,000	0,009	0,020	0,000	0,000	0,016	0,001
14/1/14	19,28	3,37	0,067	0,090	0,440	0,000	0,188	0,074	0,012	0,000	0,000	0,133	0,000	0,000	0,006	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
15/10/14	19,61	3,49	0,098	0,119	1,183	0,000	0,346	0,133	0,010	0,009	0,023	0,197	0,001	0,004	0,010	0,003	0,013	0,021	0,000	0,000	0,131	0,003
18/10/14	21,93	4,06	0,091	0,152	0,977	0,000	0,558	0,051	0,011	0,000	0,016	0,170	0,000	0,007	0,010	0,001	0,010	0,083	0,000	0,000	0,133	0,000
26/10/14	11,26	2,02	0,052	0,057	1,508	0,000	0,279	0,012	0,005	0,000	0,002	0,053	0,000	0,000	0,001	0,000	0,008	0,017	0,000	0,000	0,111	0,000
27/10/14	15,24	3,15	0,089	0,111	1,439	0,000	0,230	0,063	0,006	0,000	0,019	0,175	0,001	0,009	0,009	0,000	0,006	0,012	0,005	0,000	0,157	0,001
28/10/14	21,23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29/10/14	25,20	4,40	0,148	0,212	0,697	0,000	0,362	0,201	0,021	0,002	0,007	0,286	0,000	0,000	0,006	0,003	0,007	0,007	0,001	0,000	0,043	0,000
30/10/14	24,83	4,97	0,177	0,283	1,344	0,000	0,597	0,108	0,022	0,017	0,018	0,329	0,000	0,003	0,030	0,003	0,017	0,014	0,000	0,000	0,164	0,000
31/10/14	26,71	4,70	0,113	0,136	1,495	0,000	0,452	0,047	0,008	0,002	0,000	0,118	0,000	0,000	0,005	0,001	0,000	0,005	0,000	0,000	0,081	0,000
1/11/14	14,14	2,55	0,100	0,117	1,259	0,000	0,393	0,113	0,010	0,000	0,012	0,141	0,002	0,003	0,006	0,003	0,002	0,010	0,000	0,000	0,133	0,000
2/11/14	9,87	2,56	0,051	0,067	1,270	0,000	0,294	0,027	0,003	0,002	0,017	0,143	0,006	0,009	0,004	0,001	0,004	0,009	0,002	0,000	0,152	0,001
3/11/14	19,40	3,57	0,110	0,145	1,687	0,000	0,375	0,201	0,013	0,001	0,008	0,183	0,003	0,001	0,007	0,003	0,002	0,009	0,000	0,000	0,133	0,000

Data	MP <sub>25</sub>	BC	Al	Fe	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Si	Ni	Cu	Zn	Se	Br	Pb	Sr	Na	P	Co
5/11/14	8,90	3,23	0,034	0,070	0,393	0,000	0,077	0,012	0,011	0,000	0,007	0,091	0,001	0,007	0,002	0,002	0,000	0,005	0,000	0,000	0,037	0,000
6/11/14	9,67	3,52	0,067	0,109	0,488	0,000	0,200	0,045	0,002	0,006	0,020	0,109	0,003	0,006	0,069	0,001	0,000	0,009	0,000	0,000	0,069	0,001
7/11/14	12,29	3,90	0,040	0,070	1,031	0,000	0,429	0,005	0,001	0,002	0,004	0,044	0,000	0,000	0,033	0,002	0,000	0,017	0,000	0,000	0,123	0,000
8/11/14	12,73	2,10	0,053	0,061	1,915	0,000	0,301	0,034	0,003	0,002	0,008	0,041	0,000	0,000	0,005	0,000	0,004	0,007	0,000	0,000	0,168	0,000
9/11/14	9,24	2,25	0,034	0,034	1,309	0,000	0,174	0,004	0,001	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,003	0,000	0,002	0,003	0,000	0,000	0,095	0,000
11/11/14	17,15	3,62	0,294	0,367	1,409	0,000	0,417	0,185	0,025	0,034	0,032	0,679	0,000	0,012	0,010	0,004	0,006	0,016	0,000	0,000	0,225	0,000
12/11/14	22,91	4,05	0,328	0,358	1,321	0,000	0,424	0,326	0,035	0,004	0,018	0,627	0,000	0,014	0,018	0,003	0,020	0,018	0,000	0,000	0,172	0,000
13/11/14	12,63	2,33	0,165	0,138	1,653	0,000	0,209	0,071	0,013	0,000	0,008	0,306	0,000	0,005	0,004	0,002	0,011	0,003	0,000	0,000	0,159	0,000
14/11/14	7,50	2,74	0,027	0,074	1,034	0,000	0,126	0,007	0,003	0,000	0,015	0,080	0,006	0,008	0,001	0,003	0,010	0,002	0,003	0,000	0,138	0,001
15/11/14	8,64	1,69	0,043	0,075	0,804	0,000	0,212	0,010	0,006	0,004	0,007	0,088	0,004	0,007	0,006	0,002	0,006	0,007	0,000	0,000	0,068	0,000
27/11/14	6,62	1,84	0,058	0,097	0,660	0,000	0,097	0,025	0,006	0,002	0,007	0,127	0,000	0,002	0,002	0,002	0,006	0,002	0,000	0,000	0,081	0,000
28/11/14	6,22	1,80	0,065	0,104	0,819	0,000	0,121	0,028	0,004	0,000	0,009	0,138	0,000	0,005	0,000	0,004	0,009	0,005	0,000	0,000	0,110	0,000
29/11/14	4,36	0,91	0,020	0,054	0,442	0,000	0,085	0,009	0,000	0,000	0,002	0,048	0,000	0,000	0,000	0,002	0,004	0,004	0,000	0,000	0,030	0,000
30/11/14	5,58	1,42	0,031	0,076	0,461	0,000	0,084	0,021	0,002	0,001	0,004	0,065	0,000	0,002	0,000	0,001	0,007	0,003	0,000	0,000	0,034	0,000
1/12/14	9,43	2,18	0,071	0,125	0,927	0,000	0,142	0,040	0,006	0,010	0,001	0,109	0,000	0,000	0,002	0,001	0,000	0,015	0,000	0,000	0,057	0,000
2/12/14	9,92	2,17	0,069	0,116	0,827	0,000	0,214	0,042	0,006	0,002	0,011	0,142	0,000	0,002	0,004	0,002	0,004	0,039	0,000	0,000	0,107	0,000
3/12/14	18,99	1,76	0,050	0,081	0,431	0,000	0,135	0,018	0,005	0,002	0,014	0,129	0,000	0,010	0,011	0,001	0,001	0,007	0,000	0,000	0,084	0,000
4/12/14	8,02	2,16	0,029	0,071	0,824	0,000	0,108	0,008	0,002	0,001	0,004	0,037	0,000	0,007	0,023	0,001	0,013	0,010	0,000	0,000	0,061	0,000
5/12/14	5,02	1,15	0,017	0,056	0,288	0,000	0,078	0,016	0,002	0,001	0,002	0,048	0,000	0,000	0,000	0,001	0,007	0,003	0,000	0,000	0,013	0,000
6/12/14	5,18	1,10	0,028	0,075	0,605	0,000	0,178	0,011	0,002	0,008	0,014	0,086	0,004	0,005	0,002	0,000	0,010	0,020	0,000	0,000	0,090	0,001
7/12/14	6,22	1,39	0,050	0,079	0,756	0,000	0,098	0,029	0,001	0,000	0,004	0,143	0,000	0,001	0,000	0,005	0,001	0,003	0,002	0,000	0,071	0,000
8/12/14	12,25	3,40	0,116	0,172	0,785	0,000	0,313	0,094	0,007	0,002	0,010	0,248	0,005	0,004	0,011	0,003	0,009	0,032	0,000	0,000	0,102	0,000
9/12/14	6,65	1,99	0,055	0,100	0,590	0,000	0,121	0,034	0,004	0,004	0,008	0,145	0,001	0,004	0,002	0,002	0,006	0,012	0,001	0,000	0,085	0,000
10/12/14	4,93	1,78	0,010	0,063	0,214	0,000	0,143	0,020	0,000	0,000	0,006	0,044	0,000	0,003	0,000	0,003	0,003	0,011	0,000	0,000	0,022	0,000
11/12/14	8,28	2,39	0,044	0,094	0,639	0,000	0,137	0,025	0,002	0,000	0,005	0,107	0,000	0,000	0,005	0,003	0,002	0,014	0,001	0,000	0,070	0,000
12/12/14	8,12	2,38	0,026	0,071	0,445	0,000	0,172	0,028	0,000	0,000	0,000	0,070	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,123	0,003	0,000	0,018	0,000
13/12/14	3,60	0,64	0,014	0,031	0,465	0,000	0,086	0,002	0,000	0,000	0,004	0,042	0,000	0,000	0,003	0,002	0,003	0,002	0,003	0,000	0,051	0,000
14/12/14	5,62	1,05	0,040	0,055	0,785	0,000	0,117	0,018	0,000	0,001	0,016	0,142	0,016	0,006	0,006	0,002	0,005	0,000	0,006	0,000	0,128	0,001
15/12/14	5,68	1,62	0,039	0,056	0,524	0,000	0,075	0,025	0,000	0,000	0,003	0,089	0,000	0,000	0,000	0,003	0,005	0,003	0,005	0,000	0,035	0,000
16/12/14	6,57	2,39	0,034	0,100	0,277	0,000	0,171	0,054	0,001	0,000	0,014	0,122	0,007	0,007	0,003	0,002	0,000	0,006	0,005	0,000	0,083	0,000
17/12/14	15,48	4,09	0,142	0,168	0,768	0,000	0,443	0,081	0,015	0,003	0,006	0,224	0,000	0,002	0,049	0,001	0,005	0,019	0,000	0,000	0,078	0,000
18/12/14	9,35	2,42	0,063	0,104	0,811	0,000	0,179	0,018	0,005	0,001	0,004	0,125	0,000	0,002	0,006	0,003	0,010	0,005	0,000	0,000	0,095	0,000
19/12/14	7,00	2,02	0,027	0,062	0,677	0,000	0,168	0,013	0,003	0,000	0,003	0,059	0,000	0,002	0,003	0,001	0,001	0,016	0,000	0,000	0,090	0,001
27/12/14	11,29	2,45	0,065	0,100	0,862	0,000	0,372	0,001	0,003	0,000	0,013	0,168	0,000	0,032	0,014	0,001	0,008	0,064	0,001	0,000	0,153	0,002
28/12/14	5,95	1,77	0,021	0,051	0,396	0,000	0,169	0,004	0,001	0,000	0,005	0,055	0,000	0,002	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,040	0,001
5/1/15	4,92	1,70	0,010	0,047	0,210	0,000	0,058	0,003	0,000	0,002	0,000	0,025	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
6/1/15	7,96	2,18	0,035	0,079	0,826	0,000	0,143	0,042	0,001	0,007	0,015	0,129	0,001	0,004	0,001	0,002	0,003	0,000	0,000	0,000	0,148	0,000
7/1/15	6,72	2,05	0,032	0,075	0,321	0,000	0,147	0,031	0,002	0,000	0,000	0,080	0,000	0,000	0,000	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	0,040	0,000
8/1/15	8,41	2,48	0,038	0,075	0,465	0,000	0,222	0,019	0,002	0,001	0,002	0,073	0,000	0,000	0,046	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,050	0,000

Data	MP <sub>2.5</sub>	BC	Al	Fe	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Si	Ni	Cu	Zn	Se	Br	Pb	Sr	Na	P	Co
9/1/15	11,34	1,64	0,066	0,081	0,340	0,000	0,256	0,010	0,003	0,000	0,000	0,107	0,000	0,000	0,016	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,053	0,000
10/1/15	8,16	1,94	0,069	0,099	0,500	0,000	0,329	0,026	0,004	0,001	0,014	0,162	0,001	0,008	0,016	0,000	0,012	0,007	0,000	0,000	0,115	0,000
12/1/15	8,89	2,34	0,070	0,100	0,459	0,000	0,222	0,029	0,004	0,001	0,002	0,134	0,000	0,002	0,019	0,001	0,002	0,005	0,000	0,000	0,067	0,000
13/1/15	7,85	2,24	0,037	0,087	0,291	0,000	0,161	0,030	0,007	0,005	0,001	0,068	0,000	0,001	0,009	0,000	0,001	0,005	0,000	0,000	0,023	0,000
14/1/15	6,65	1,74	0,052	0,107	0,256	0,000	0,153	0,018	0,006	0,003	0,006	0,128	0,000	0,005	0,007	0,002	0,002	0,001	0,000	0,000	0,047	0,000
15/1/15	6,89	1,65	0,055	0,090	0,640	0,000	0,117	0,019	0,004	0,002	0,012	0,155	0,000	0,006	0,005	0,000	0,006	0,002	0,000	0,000	0,106	0,000
22/1/15	3,18	1,25	0,015	0,051	0,184	0,000	0,040	0,017	0,003	0,000	0,009	0,059	0,000	0,004	0,000	0,000	0,001	0,006	0,003	0,000	0,018	0,000
23/1/15	5,39	1,53	0,028	0,054	0,341	0,000	0,074	0,024	0,002	0,000	0,009	0,068	0,000	0,002	0,000	0,002	0,002	0,001	0,007	0,000	0,022	0,000
24/1/15	5,93	1,02	0,049	0,064	0,577	0,000	0,131	0,056	0,005	0,001	0,013	0,099	0,000	0,004	0,003	0,000	0,000	0,015	0,000	0,000	0,070	0,000
25/1/15	5,80	1,60	0,041	0,070	0,426	0,000	0,137	0,029	0,003	0,002	0,015	0,096	0,000	0,004	0,001	0,001	0,000	0,006	0,000	0,000	0,065	0,001
26/1/15	9,31	2,04	0,053	0,127	0,277	0,000	0,227	0,067	0,007	0,023	0,020	0,143	0,000	0,003	0,004	0,003	0,000	0,014	0,000	0,000	0,050	0,000
27/1/15	6,82	2,02	0,043	0,072	0,445	0,000	0,177	0,045	0,003	0,001	0,013	0,112	0,001	0,007	0,002	0,002	0,001	0,006	0,000	0,000	0,097	0,001
28/1/15	4,51	1,36	0,008	0,035	0,189	0,000	0,073	0,022	0,001	0,001	0,013	0,060	0,003	0,013	0,000	0,003	0,000	0,065	0,000	0,000	0,043	0,002
29/1/15	4,29	1,23	0,006	0,041	0,218	0,000	0,060	0,014	0,001	0,002	0,021	0,079	0,003	0,014	0,000	0,001	0,000	0,064	0,001	0,000	0,077	0,002
30/1/15	3,84	1,19	0,006	0,038	0,145	0,000	0,022	0,001	0,000	0,000	0,004	0,029	0,001	0,003	0,000	0,001	0,000	0,001	0,002	0,000	0,022	0,000
31/1/15	4,12	0,71	0,004	0,039	0,177	0,000	0,065	0,006	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000
1/2/15	4,50	1,05	0,015	0,050	0,319	0,000	0,048	0,017	0,002	0,001	0,002	0,054	0,000	0,000	0,000	0,001	0,006	0,003	0,000	0,000	0,031	0,000
2/2/15	23,69	5,39	0,160	0,279	2,379	0,000	0,339	0,107	0,018	0,003	0,013	0,615	0,000	0,006	0,025	0,001	0,013	0,039	0,000	0,000	0,203	0,000
3/2/15	5,87	1,38	0,028	0,056	0,310	0,000	0,118	0,049	0,002	0,002	0,000	0,052	0,000	0,000	0,002	0,001	0,002	0,017	0,000	0,000	0,010	0,000
4/2/15	6,02	1,88	0,021	0,064	0,232	0,000	0,108	0,021	0,003	0,002	0,001	0,080	0,000	0,001	0,002	0,001	0,000	0,006	0,000	0,000	0,022	0,000
5/2/15	5,84	1,61	0,025	0,054	0,240	0,000	0,053	0,011	0,002	0,000	0,000	0,117	0,000	0,000	0,000	0,002	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
6/2/15	5,80	1,38	0,036	0,073	0,514	0,000	0,074	0,046	0,003	0,000	0,003	0,139	0,000	0,002	0,003	0,002	0,006	0,003	0,000	0,000	0,059	0,000
7/2/15	6,13	0,88	0,023	0,030	0,527	0,000	0,108	0,003	0,001	0,000	0,000	0,012	0,000	0,000	0,003	0,001	0,005	0,007	0,001	0,000	0,000	0,000
8/2/15	7,20	1,56	0,024	0,053	0,626	0,000	0,089	0,020	0,001	0,002	0,001	0,043	0,000	0,000	0,001	0,002	0,004	0,002	0,000	0,000	0,034	0,000
9/2/15	10,43	2,41	0,076	0,123	1,125	0,000	0,135	0,047	0,006	0,002	0,000	0,102	0,000	0,000	0,007	0,003	0,009	0,014	0,000	0,000	0,064	0,000
10/2/15	7,85	1,80	0,045	0,071	0,807	0,000	0,164	0,042	0,003	0,001	0,003	0,095	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,076	0,000	0,000	0,091	0,000
11/2/15	7,50	2,06	0,049	0,083	0,368	0,000	0,214	0,014	0,004	0,000	0,000	0,096	0,000	0,000	0,004	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,031	0,000
12/2/15	3,60	1,04	0,022	0,052	0,249	0,000	0,106	0,015	0,002	0,001	0,002	0,036	0,000	0,002	0,009	0,001	0,001	0,003	0,000	0,000	0,043	0,000
19/2/15	4,46	1,62	0,010	0,045	0,183	0,000	0,071	0,035	0,001	0,000	0,003	0,039	0,003	0,000	0,000	0,001	0,000	0,068	0,000	0,000	0,013	0,000
20/2/15	5,42	1,49	0,014	0,054	0,249	0,000	0,090	0,009	0,000	0,003	0,000	0,028	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000
21/2/15	6,91	0,76	0,034	0,049	0,902	0,000	0,138	0,006	0,001	0,000	0,000	0,050	0,004	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,070	0,000
22/2/15	7,25	1,24	0,029	0,056	0,686	0,000	0,101	0,014	0,001	0,000	0,000	0,049	0,002	0,000	0,000	0,002	0,007	0,000	0,000	0,000	0,023	0,000
23/2/15	14,76	2,72	0,163	0,198	1,153	0,000	0,199	0,068	0,018	0,007	0,013	0,334	0,001	0,008	0,007	0,005	0,009	0,014	0,000	0,000	0,134	0,000
24/2/15	9,12	2,84	0,045	0,123	0,373	0,000	0,152	0,074	0,010	0,000	0,011	0,112	0,004	0,007	0,015	0,003	0,000	0,006	0,004	0,000	0,034	0,000
25/2/15	11,39	3,29	0,067	0,141	0,489	0,000	0,340	0,110	0,009	0,001	0,020	0,172	0,000	0,010	0,013	0,002	0,018	0,016	0,001	0,000	0,091	0,000
26/2/15	8,54	2,39	0,051	0,119	0,496	0,000	0,234	0,033	0,008	0,008	0,028	0,141	0,002	0,012	0,007	0,002	0,007	0,008	0,001	0,000	0,112	0,002
27/2/15	8,10	1,64	0,037	0,062	0,598	0,000	0,169	0,012	0,005	0,000	0,009	0,074	0,003	0,006	0,009	0,000	0,009	0,007	0,000	0,000	0,054	0,000
28/2/15	5,34	0,60	0,008	0,031	0,377	0,000	0,113	0,008	0,000	0,000	0,003	0,030	0,000	0,002	0,000	0,001	0,004	0,003	0,001	0,000	0,017	0,000
1/3/15	4,53	0,92	0,008	0,041	0,379	0,000	0,147	0,013	0,001	0,001	0,009	0,047	0,003	0,007	0,000	0,002	0,004	0,012	0,001	0,000	0,034	0,001

Data	MP <sub>25</sub>	BC	Al	Fe	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Si	Ni	Cu	Zn	Se	Br	Pb	Sr	Na	P	Co
2/3/15	6,08	1,83	0,038	0,092	0,652	0,000	0,136	0,032	0,004	0,001	0,017	0,111	0,006	0,013	0,002	0,001	0,006	0,005	0,000	0,000	0,097	0,000
3/3/15	8,16	1,93	0,079	0,135	0,940	0,000	0,197	0,069	0,009	0,004	0,025	0,208	0,007	0,013	0,003	0,004	0,012	0,008	0,000	0,000	0,151	0,002
4/3/15	10,16	2,19	0,102	0,143	0,909	0,000	0,215	0,074	0,009	0,003	0,015	0,212	0,003	0,008	0,008	0,003	0,004	0,006	0,000	0,000	0,101	0,000
5/3/15	7,98	2,85	0,037	0,087	0,343	0,000	0,166	0,072	0,003	0,005	0,008	0,100	0,005	0,003	0,005	0,002	0,000	0,005	0,001	0,000	0,037	0,000
6/3/15	5,61	2,05	0,019	0,060	0,427	0,000	0,122	0,018	0,002	0,000	0,000	0,043	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,085	0,001	0,000	0,039	0,000
7/3/15	3,61	0,96	0,005	0,034	0,390	0,000	0,055	0,001	0,000	0,000	0,000	0,022	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,004	0,000	0,000	0,032	0,000
8/3/15	5,73	1,19	0,020	0,032	0,747	0,000	0,095	0,004	0,000	0,001	0,000	0,022	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,076	0,000
9/3/15	4,41	1,72	0,012	0,057	0,312	0,000	0,069	0,010	0,001	0,000	0,003	0,051	0,000	0,003	0,000	0,002	0,000	0,002	0,000	0,000	0,046	0,000
17/3/15	4,94	1,92	0,020	0,076	0,431	0,000	0,044	0,006	0,001	0,000	0,000	0,069	0,000	0,000	0,000	0,001	0,006	0,004	0,000	0,000	0,043	0,000
18/3/15	7,82	1,86	0,049	0,066	1,251	0,000	0,119	0,006	0,003	0,000	0,000	0,042	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,001	0,000	0,000	0,110	0,000
19/3/15	4,76	1,88	0,018	0,070	0,359	0,000	0,060	0,011	0,002	0,000	0,000	0,053	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,033	0,000
20/3/15	7,22	2,12	0,028	0,098	0,892	0,000	0,166	0,013	0,002	0,000	0,000	0,105	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,569	0,000	0,199	0,110	0,000
21/3/15	5,66	1,27	0,035	0,052	0,554	0,000	0,162	0,002	0,000	0,000	0,000	0,100	0,000	0,002	0,002	0,000	0,007	0,006	0,000	0,000	0,098	0,000
22/3/15	4,74	1,09	0,008	0,033	0,673	0,000	0,073	0,001	0,000	0,001	0,000	0,025	0,000	0,000	0,002	0,001	0,006	0,004	0,000	0,000	0,040	0,000
23/3/15	5,08	1,87	0,025	0,060	0,363	0,000	0,047	0,010	0,002	0,003	0,000	0,017	0,000	0,000	0,002	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000	0,009	0,000
24/3/15	5,67	1,58	0,042	0,086	0,396	0,000	0,079	0,032	0,004	0,004	0,000	0,050	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000
25/3/15	8,75	2,06	0,056	0,121	0,800	0,000	0,205	0,038	0,005	0,002	0,010	0,141	0,000	0,004	0,006	0,001	0,009	0,242	0,000	0,000	0,111	0,000
26/3/15	11,36	2,12	0,123	0,157	1,129	0,000	0,236	0,041	0,008	0,000	0,005	0,213	0,000	0,000	0,008	0,001	0,008	0,037	0,000	0,000	0,125	0,000
27/3/15	5,02	1,46	0,043	0,074	0,304	0,000	0,101	0,026	0,005	0,000	0,003	0,050	0,000	0,001	0,000	0,001	0,006	0,008	0,000	0,000	0,018	0,000
28/3/15	3,81	1,04	0,005	0,036	0,061	0,000	0,109	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,001	0,002	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000
29/3/15	3,24	1,06	0,000	0,036	0,040	0,000	0,046	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,004	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000
30/3/15	5,23	2,05	0,009	0,070	0,315	0,000	0,134	0,009	0,002	0,002	0,000	0,001	0,000	0,000	0,003	0,000	0,007	0,004	0,000	0,000	0,007	0,000
31/3/15	11,81	2,80	0,058	0,133	0,560	0,000	0,207	0,014	0,008	0,000	0,002	0,097	0,000	0,001	0,073	0,000	0,013	0,018	0,000	0,000	0,039	0,000
1/4/15	11,62	2,28	0,089	0,131	1,307	0,000	0,240	0,033	0,007	0,001	0,003	0,145	0,000	0,001	0,041	0,002	0,001	0,008	0,003	0,000	0,138	0,000
3/4/15	6,59	0,97	0,033	0,042	0,616	0,000	0,093	0,011	0,003	0,000	0,000	0,045	0,000	0,000	0,000	0,002	0,005	0,000	0,000	0,000	0,026	0,000
4/4/15	9,91	1,40	0,070	0,076	1,086	0,000	0,249	0,060	0,005	0,000	0,001	0,104	0,000	0,000	0,003	0,003	0,006	0,005	0,000	0,000	0,105	0,000
5/4/15	4,01	0,52	0,013	0,025	0,351	0,000	0,091	0,001	0,005	0,000	0,000	0,015	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
6/4/15	5,82	1,41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7/4/15	6,01	1,55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15/4/15	15,51	2,35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16/4/15	10,73	2,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17/4/15	7,33	2,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18/4/15	9,47	1,73	0,005	0,013	0,164	0,000	0,087	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
19/4/15	9,35	1,39	0,002	0,000	0,162	0,000	0,054	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
23/4/15	3,84	1,95	0,005	0,067	0,101	0,000	0,062	0,006	0,000	0,007	0,015	0,053	0,004	0,005	0,000	0,002	0,004	0,004	0,000	0,000	0,016	0,003
24/4/15	8,17	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25/4/15	5,40	1,14	0,032	0,051	0,642	0,000	0,135	0,006	0,001	0,004	0,017	0,124	0,005	0,008	0,000	0,002	0,004	0,005	0,000	0,000	0,099	0,004
26/4/15	5,12	1,67	0,010	0,048	0,174	0,000	0,067	0,005	0,004	0,006	0,007	0,054	0,006	0,005	0,002	0,003	0,015	0,005	0,000	0,000	0,000	0,002
27/4/15	23,88	2,83	0,029	0,100	0,512	0,000	0,114	0,026	0,002	0,006	0,016	0,117	0,003	0,005	0,004	0,002	0,012	0,017	0,000	0,000	0,033	0,003

Data	MP <sub>2,5</sub>	BC	Al	Fe	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Si	Ni	Cu	Zn	Se	Br	Pb	Sr	Na	P	Co
29/4/15	4,89	1,68	0,015	0,051	0,298	0,000	0,062	0,007	0,001	0,005	0,011	0,075	0,002	0,001	0,000	0,002	0,002	0,003	0,000	0,000	0,026	0,002
30/4/15	18,32	2,31	0,024	0,079	0,348	0,000	0,151	0,010	0,002	0,006	0,014	0,092	0,002	0,005	0,002	0,001	0,016	0,008	0,000	0,000	0,044	0,003
1/5/15	8,10	1,16	0,037	0,042	1,004	0,000	0,174	0,011	0,000	0,000	0,002	0,076	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,004	0,000	0,000	0,100	0,001
2/5/15	8,49	1,41	0,039	0,070	0,641	0,000	0,243	0,028	0,001	0,000	0,002	0,085	0,000	0,000	0,001	0,000	0,004	0,005	0,000	0,000	0,058	0,000
3/5/15	11,51	2,09	0,086	0,113	0,824	0,000	0,384	0,013	0,006	0,000	0,003	0,151	0,000	0,003	0,006	0,001	0,006	0,004	0,000	0,000	0,099	0,000
4/5/15	7,85	1,57	0,044	0,060	1,181	0,000	0,160	0,006	0,000	0,000	0,005	0,071	0,002	0,002	0,026	0,000	0,001	0,003	0,000	0,000	0,146	0,000
5/5/15	6,11	1,83	0,033	0,081	0,475	0,000	0,093	0,014	0,000	0,003	0,010	0,101	0,004	0,004	0,002	0,000	0,007	0,001	0,000	0,000	0,088	0,001
6/5/15	9,93	2,79	0,035	0,106	0,409	0,000	0,158	0,021	0,000	0,000	0,001	0,118	0,000	0,000	0,009	0,001	0,026	0,041	0,000	0,000	0,056	0,000
7/5/15	8,62	1,91	0,054	0,067	0,847	0,000	0,125	0,017	0,000	0,000	0,000	0,072	0,000	0,000	0,001	0,002	0,000	0,003	0,000	0,000	0,058	0,000
8/5/15	11,31	2,74	0,119	0,247	0,344	0,000	0,186	0,086	0,012	0,004	0,006	0,261	0,000	0,004	0,006	0,002	0,014	0,002	0,000	0,000	0,039	0,000
15/5/15	10,93	2,88	0,054	0,242	0,364	0,000	0,171	0,056	0,006	0,011	0,006	0,164	0,011	0,000	0,007	0,002	0,000	0,009	0,000	0,000	0,060	0,000
16/5/15	9,27	1,56	0,079	0,168	0,527	0,000	0,211	0,070	0,007	0,002	0,013	0,188	0,001	0,005	0,003	0,003	0,007	0,015	0,004	0,000	0,072	0,000
17/5/15	13,51	2,35	0,139	0,212	1,032	0,000	0,242	0,081	0,013	0,000	0,017	0,304	0,002	0,017	0,009	0,005	0,021	0,019	0,011	0,000	0,158	0,000
18/5/15	12,16	2,24	0,175	0,292	0,519	0,000	0,249	0,158	0,018	0,004	0,021	0,426	0,003	0,008	0,008	0,004	0,007	0,019	0,004	0,000	0,090	0,000
19/5/15	8,40	2,05	0,109	0,203	0,468	0,000	0,127	0,104	0,012	0,002	0,014	0,266	0,003	0,018	0,014	0,003	0,003	0,034	0,000	0,000	0,091	0,000
20/5/15	8,15	2,06	0,067	0,161	0,582	0,000	0,097	0,048	0,011	0,007	0,005	0,142	0,004	0,005	0,003	0,004	0,008	0,002	0,005	0,000	0,042	0,000
21/5/15	12,05	2,76	0,118	0,231	0,918	0,000	0,189	0,094	0,013	0,002	0,012	0,250	0,001	0,005	0,010	0,006	0,004	0,009	0,002	0,000	0,114	0,000
22/5/15	15,11	2,90	0,221	0,321	1,026	0,000	0,314	0,218	0,027	0,000	0,012	0,420	0,000	0,010	0,013	0,002	0,016	0,016	0,003	0,000	0,110	0,000
23/5/15	12,77	2,10	0,178	0,262	0,889	0,000	0,498	0,173	0,024	0,000	0,014	0,319	0,000	0,003	0,014	0,003	0,000	0,221	0,000	0,000	0,142	0,000
24/5/15	10,78	2,49	0,127	0,188	0,506	0,000	0,508	0,053	0,013	0,001	0,018	0,248	0,000	0,007	0,006	0,007	0,020	0,021	0,003	0,000	0,120	0,000
26/5/15	6,76	2,59	0,043	0,145	0,103	0,000	0,150	0,028	0,009	0,005	0,013	0,098	0,001	0,004	0,003	0,004	0,009	0,006	0,002	0,000	0,025	0,000
27/5/15	4,75	1,11	0,030	0,084	0,309	0,000	0,139	0,100	0,012	0,001	0,000	0,051	0,000	0,000	0,003	0,002	0,000	0,000	0,002	0,000	0,015	0,000
28/5/15	12,97	1,45	0,077	0,102	1,978	0,000	0,461	0,020	0,004	0,000	0,001	0,086	0,000	0,000	0,016	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,219	0,000
29/5/15	22,42	4,17	0,144	0,329	0,723	0,049	0,573	0,115	0,020	0,006	0,006	0,286	0,000	0,010	0,032	0,003	0,027	0,381	0,000	0,000	0,093	0,000
30/5/15	17,58	2,77	0,078	0,142	0,287	0,000	0,476	0,034	0,008	0,000	0,000	0,119	0,000	0,000	0,030	0,000	0,021	0,028	0,000	0,000	0,000	0,000
31/5/15	11,04	1,89	0,041	0,091	0,704	0,000	0,301	0,020	0,003	0,000	0,001	0,058	0,000	0,003	0,005	0,001	0,012	0,028	0,000	0,000	0,056	0,000
1/6/15	13,85	2,44	0,179	0,270	1,029	0,000	0,208	0,098	0,022	0,006	0,003	0,374	0,000	0,000	0,006	0,004	0,001	0,012	0,000	0,000	0,093	0,000
2/6/15	10,27	2,03	0,135	0,246	0,791	0,000	0,156	0,151	0,016	0,005	0,002	0,275	0,002	0,000	0,003	0,004	0,005	0,005	0,000	0,000	0,053	0,000
3/6/15	12,37	3,32	0,085	0,199	0,490	0,000	0,252	0,111	0,011	0,000	0,000	0,150	0,000	0,000	0,005	0,004	0,012	0,021	0,001	0,000	0,004	0,000
4/6/15	26,43	3,53	0,276	0,398	1,239	0,004	0,555	0,150	0,028	0,008	0,012	0,582	0,000	0,008	0,033	0,003	0,059	0,031	0,000	0,000	0,179	0,000
5/6/15	21,57	4,23	0,212	0,376	0,600	0,000	0,566	0,329	0,026	0,016	0,004	0,392	0,002	0,013	0,020	0,003	0,011	0,018	0,000	0,000	0,052	0,000
6/6/15	10,99	2,16	0,137	0,208	0,636	0,000	0,462	0,103	0,016	0,000	0,008	0,222	0,000	0,009	0,010	0,003	0,000	0,012	0,000	0,000	0,104	0,000
7/6/15	23,19	4,88	0,214	0,351	0,525	0,000	0,624	0,070	0,025	0,000	0,001	0,335	0,000	0,005	0,046	0,005	0,093	0,028	0,001	0,000	0,052	0,000
8/6/15	18,51	3,86	0,230	0,368	0,940	0,000	0,524	0,162	0,030	0,018	0,015	0,429	0,000	0,001	0,012	0,007	0,008	0,346	0,000	0,000	0,143	0,000
9/6/15	14,22	3,35	0,263	0,371	1,082	0,000	0,621	0,134	0,032	0,002	0,018	0,473	0,000	0,003	0,011	0,005	0,005	0,490	0,000	0,000	0,223	0,000
10/6/15	14,63	3,36	0,240	0,401	0,807	0,000	0,410	0,132	0,033	0,006	0,019	0,443	0,000	0,003	0,027	0,005	0,010	0,452	0,000	0,000	0,144	0,000
11/6/15	6,21	1,39	0,114	0,161	0,389	0,000	0,147	0,047	0,013	0,001	0,015	0,188	0,000	0,004	0,001	0,006	0,008	0,000	0,000	0,000	0,076	0,000
12/6/15	6,28	2,12	0,025	0,063	0,317	0,000	0,196	0,009	0,002	0,001	0,013	0,053	0,000	0,005	0,003	0,002	0,000	0,009	0,002	0,000	0,073	0,000
13/6/15	8,59	1,58	0,155	0,226	0,519	0,000	0,388	0,045	0,022	0,000	0,008	0,196	0,000	0,000	0,003	0,006	0,003	0,002	0,002	0,000	0,082	0,000

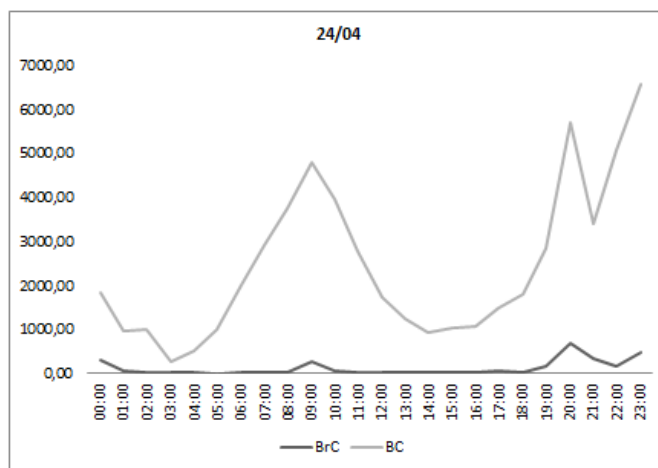
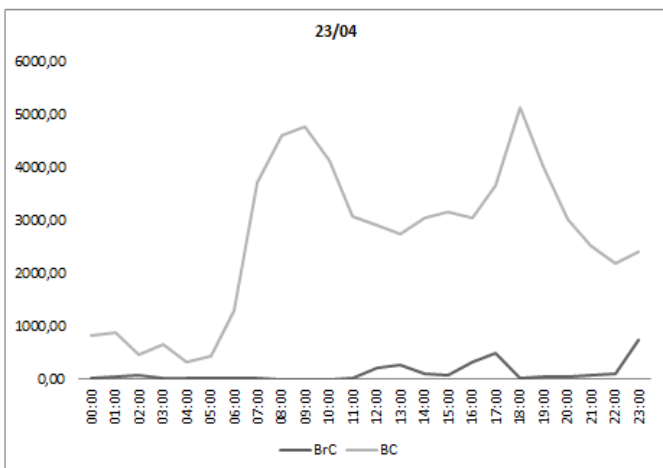
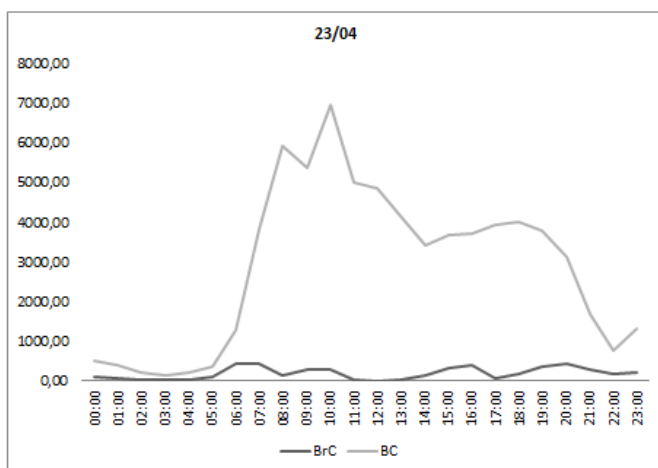
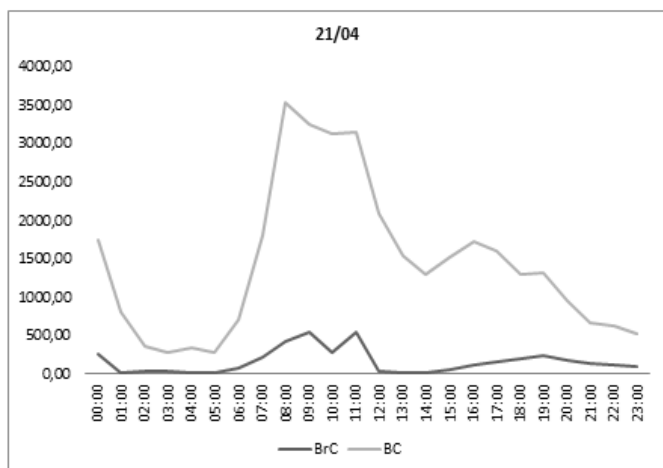
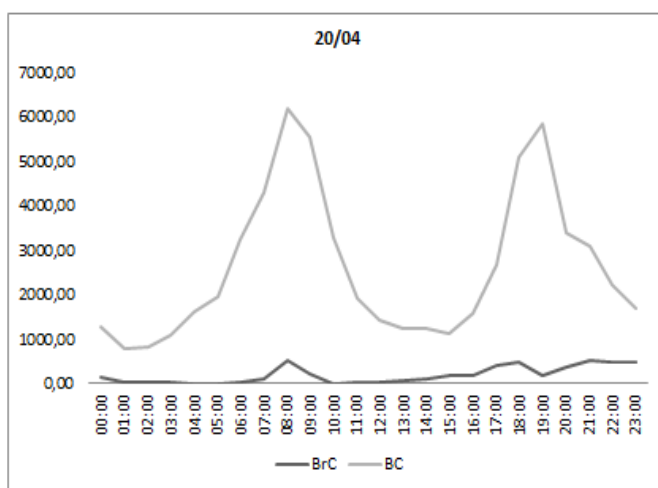
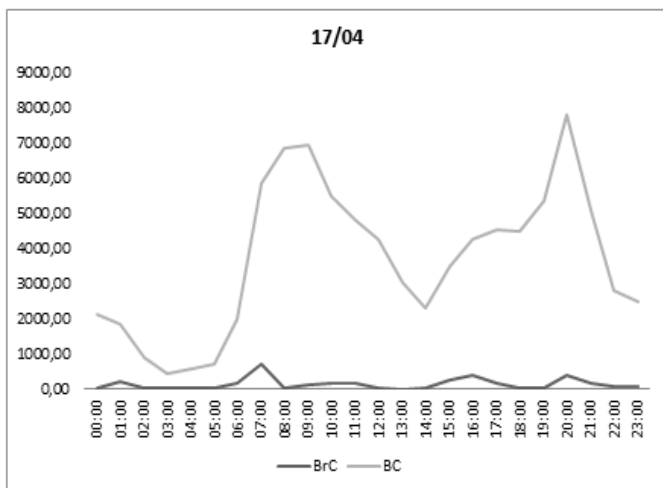
Data	MP <sub>2,ε</sub>	BC	Al	Fe	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Si	Ni	Cu	Zn	Se	Br	Pb	Sr	Na	P	Co
14/6/15	5,25	0,51	0,056	0,080	0,444	0,000	0,176	0,004	0,009	0,000	0,003	0,068	0,003	0,002	0,011	0,004	0,002	0,000	0,001	0,000	0,039	0,000
15/6/15	16,93	3,29	0,136	0,255	0,852	0,000	0,729	0,050	0,012	0,007	0,026	0,255	0,000	0,004	0,110	0,005	0,021	0,013	0,005	0,000	0,252	0,000
16/6/15	13,62	2,73	0,117	0,222	0,708	0,000	0,284	0,084	0,012	0,003	0,010	0,248	0,001	0,003	0,008	0,005	0,022	0,017	0,002	0,000	0,097	0,000
17/6/15	17,48	4,47	0,138	0,233	0,934	0,000	0,566	0,125	0,016	0,006	0,009	0,242	0,000	0,006	0,009	0,003	0,007	0,064	0,000	0,000	0,167	0,000
18/6/15	5,37	1,78	0,028	0,054	0,285	0,000	0,146	0,005	0,003	0,000	0,000	0,057	0,000	0,000	0,001	0,002	0,002	0,005	0,000	0,000	0,043	0,000
19/6/15	5,46	1,73	0,025	0,073	0,222	0,000	0,073	0,009	0,001	0,000	0,001	0,059	0,001	0,001	0,000	0,001	0,025	0,003	0,002	0,000	0,015	0,000
20/6/15	7,95	1,52	0,037	0,071	0,281	0,000	0,196	0,014	0,002	0,000	0,000	0,066	0,000	0,000	0,001	0,003	0,000	0,004	0,000	0,000	0,018	0,000
21/6/15	17,70	4,08	0,066	0,180	0,537	0,000	0,450	0,028	0,007	0,000	0,000	0,124	0,000	0,000	0,009	0,004	0,005	0,031	0,000	0,000	0,019	0,000
22/6/15	30,59	7,73	0,265	0,438	0,677	0,087	0,744	0,354	0,030	0,010	0,020	0,529	0,000	0,009	0,019	0,006	0,050	0,030	0,000	0,000	0,166	0,000
23/6/15	10,70	2,81	0,159	0,189	0,422	0,000	0,236	0,088	0,017	0,001	0,008	0,309	0,000	0,003	0,006	0,004	0,009	0,010	0,000	0,000	0,072	0,000
25/6/15	4,28	1,28	0,025	0,067	0,134	0,000	0,048	0,022	0,003	0,000	0,004	0,073	0,000	0,002	0,001	0,002	0,000	0,008	0,000	0,000	0,022	0,000
26/6/15	5,34	1,47	0,046	0,102	0,207	0,000	0,092	0,024	0,003	0,002	0,012	0,141	0,004	0,005	0,000	0,003	0,001	0,005	0,000	0,000	0,055	0,000
27/6/15	8,76	1,65	0,063	0,097	0,440	0,000	0,212	0,040	0,003	0,000	0,006	0,138	0,000	0,000	0,002	0,002	0,009	0,009	0,000	0,000	0,042	0,001
28/6/15	14,74	3,57	0,114	0,173	0,410	0,000	0,376	0,121	0,007	0,000	0,009	0,264	0,000	0,000	0,008	0,002	0,011	0,013	0,000	0,000	0,042	0,001
29/6/15	18,69	4,31	0,167	0,287	0,450	0,000	0,443	0,190	0,017	0,009	0,020	0,307	0,000	0,004	0,010	0,004	0,028	0,016	0,000	0,000	0,068	0,000
30/6/15	7,27	1,86	0,125	0,152	0,398	0,000	0,215	0,099	0,011	0,000	0,015	0,235	0,000	0,001	0,005	0,004	0,002	0,002	0,000	0,000	0,095	0,001
1/7/15	7,53	1,59	0,083	0,091	0,766	0,000	0,107	0,044	0,003	0,000	0,007	0,156	0,000	0,000	0,009	0,003	0,004	0,005	0,000	0,000	0,071	0,001
2/7/15	5,03	1,84	0,045	0,068	0,163	0,000	0,113	0,026	0,000	0,004	0,010	0,093	0,000	0,000	0,006	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,030	0,001
3/7/15	3,60	1,04	0,013	0,028	0,170	0,000	0,095	0,023	0,000	0,001	0,000	0,042	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4/7/15	8,82	1,44	0,050	0,069	0,377	0,000	0,237	0,014	0,000	0,000	0,007	0,126	0,000	0,000	0,001	0,001	0,007	0,004	0,000	0,000	0,029	0,001
5/7/15	3,90	1,10	0,016	0,042	0,203	0,000	0,031	0,123	0,000	0,000	0,008	0,065	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,024	0,000
6/7/15	6,90	2,48	0,034	0,095	0,223	0,000	0,100	0,025	0,000	0,007	0,013	0,104	0,000	0,000	0,002	0,002	0,000	0,005	0,000	0,000	0,024	0,000
7/7/15	8,96	3,62	0,014	0,042	0,267	0,000	0,225	0,004	0,000	0,001	0,001	0,045	0,000	0,000	0,020	0,000	0,005	0,003	0,002	0,000	0,037	0,000
8/7/15	3,50	1,23	0,000	0,016	0,152	0,000	0,078	0,000	0,000	0,002	0,000	0,015	0,000	0,000	0,000	0,001	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000
9/7/15	7,19	2,14	0,076	0,129	0,266	0,000	0,257	0,032	0,000	0,025	0,013	0,185	0,000	0,002	0,005	0,002	0,012	0,011	0,000	0,000	0,059	0,000
10/7/15	6,11	1,53	0,062	0,093	0,166	0,000	0,157	0,069	0,002	0,002	0,000	0,142	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000
11/7/15	3,38	0,68	0,012	0,037	0,138	0,000	0,103	0,000	0,000	0,000	0,001	0,047	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,024	0,000	0,000	0,016	0,000
12/7/15	4,39	1,57	0,021	0,032	0,157	0,000	0,155	0,000	0,000	0,000	0,007	0,061	0,000	0,003	0,000	0,002	0,003	0,002	0,002	0,000	0,050	0,002
13/7/15	6,19	1,41	0,135	0,165	0,285	0,000	0,253	0,036	0,011	0,000	0,008	0,231	0,000	0,000	0,001	0,002	0,004	0,007	0,000	0,000	0,067	0,000
14/7/15	7,21	2,69	0,070	0,123	0,299	0,000	0,265	0,044	0,000	0,002	0,002	0,150	0,000	0,000	0,013	0,001	0,001	0,129	0,000	0,000	0,035	0,000
15/7/15	9,50	2,46	0,057	0,100	0,553	0,000	0,267	0,023	0,000	0,004	0,022	0,183	0,000	0,008	0,012	0,002	0,007	0,021	0,001	0,000	0,124	0,002
16/7/15	7,50	2,25	0,033	0,075	0,299	0,000	0,256	0,011	0,000	0,014	0,008	0,076	0,000	0,002	0,009	0,000	0,000	0,100	0,000	0,000	0,036	0,000
18/7/15	7,01	1,20	0,101	0,125	0,352	0,000	0,261	0,062	0,015	0,000	0,005	0,167	0,000	0,001	0,001	0,000	0,005	0,005	0,001	0,000	0,048	0,000
19/7/15	12,13	3,15	0,114	0,183	0,435	0,000	0,360	0,037	0,012	0,000	0,000	0,198	0,000	0,000	0,007	0,001	0,004	0,115	0,000	0,000	0,048	0,000
20/7/15	2,65	0,31	0,049	0,077	0,200	0,000	0,049	0,023	0,004	0,000	0,004	0,106	0,000	0,002	0,004	0,001	0,002	0,008	0,001	0,000	0,038	0,000
22/7/15	7,86	1,60	0,094	0,161	0,459	0,000	0,156	0,055	0,013	0,010	0,011	0,218	0,000	0,002	0,005	0,001	0,004	0,006	0,000	0,000	0,070	0,000
24/7/15	7,08	1,95	0,017	0,055	0,341	0,000	0,192	0,002	0,000	0,000	0,005	0,058	0,000	0,011	0,009	0,000	0,001	0,006	0,003	0,000	0,066	0,000
25/7/15	12,93	1,98	0,047	0,087	0,173	0,000	0,271	0,015	0,002	0,000	0,004	0,110	0,000	0,003	0,006	0,000	0,055	0,024	0,004	0,000	0,027	0,000
26/7/15	15,17	2,06	0,136	0,203	0,212	0,049	0,280	0,076	0,012	0,000	0,010	0,335	0,000	0,007	0,011	0,001	0,026	0,019	0,001	0,000	0,071	0,001

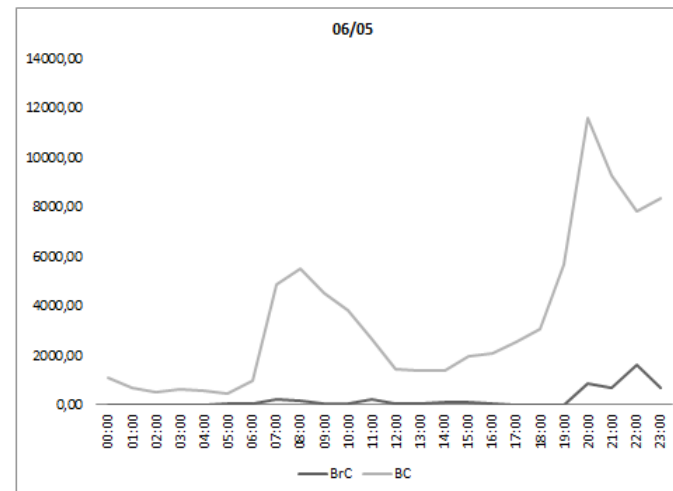
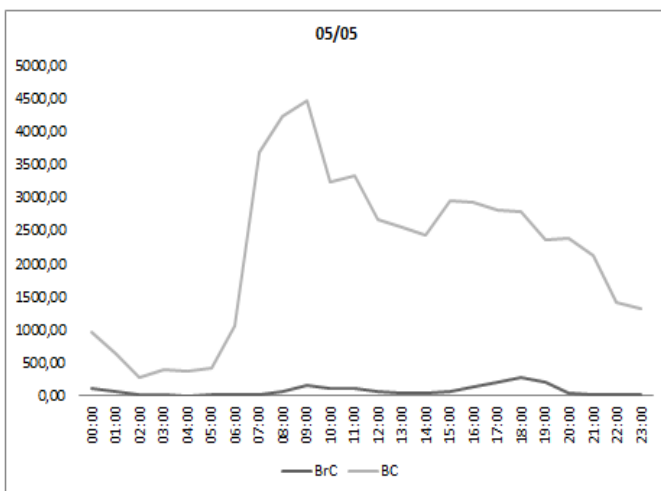
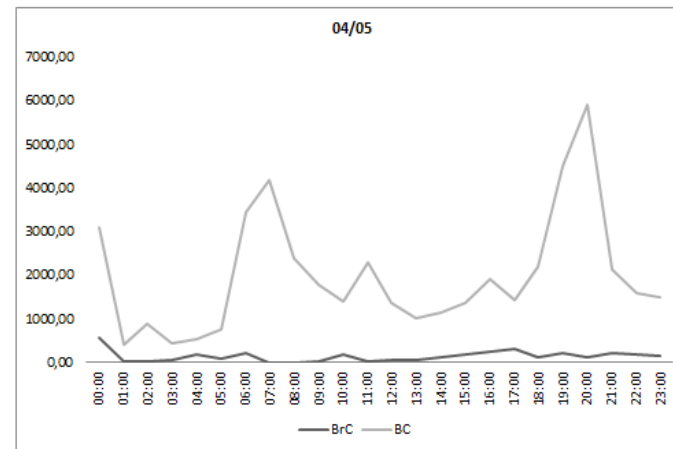
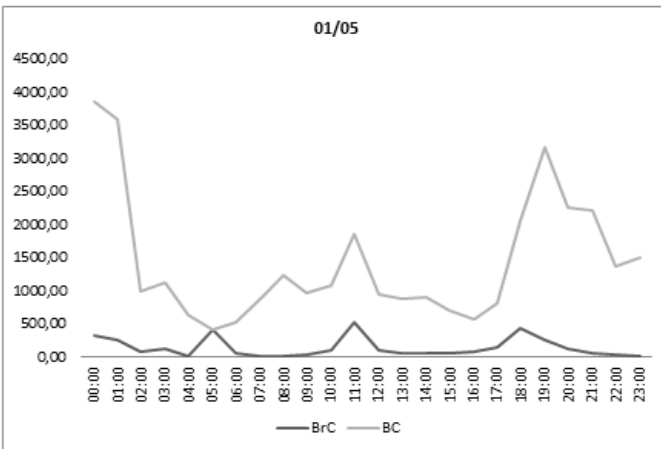
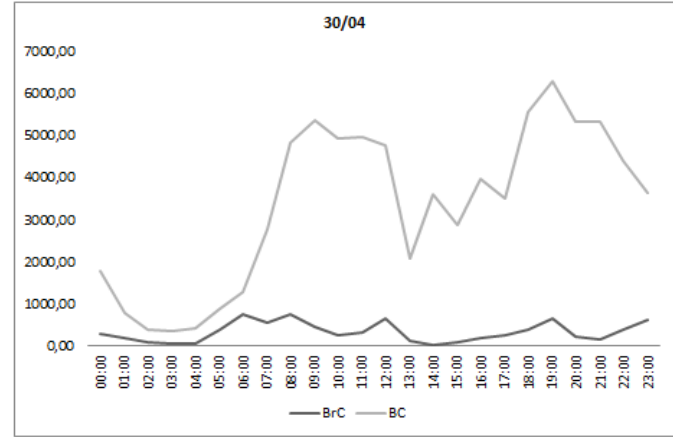
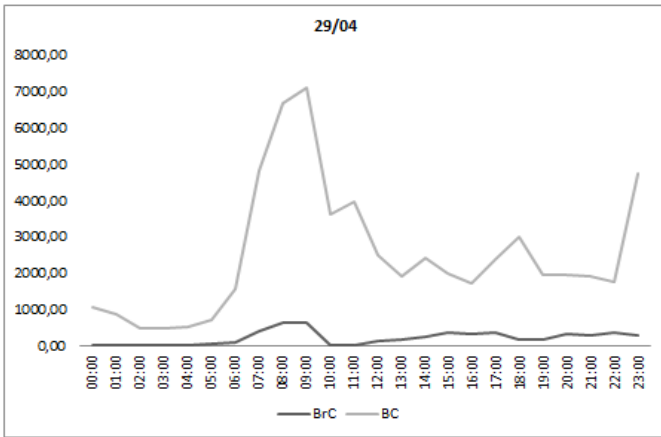
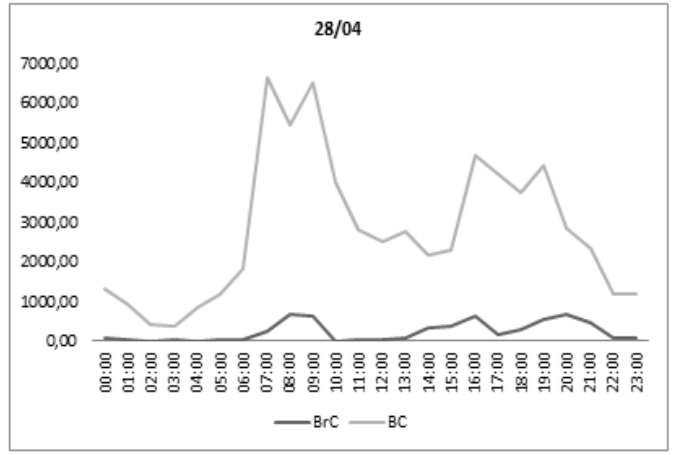
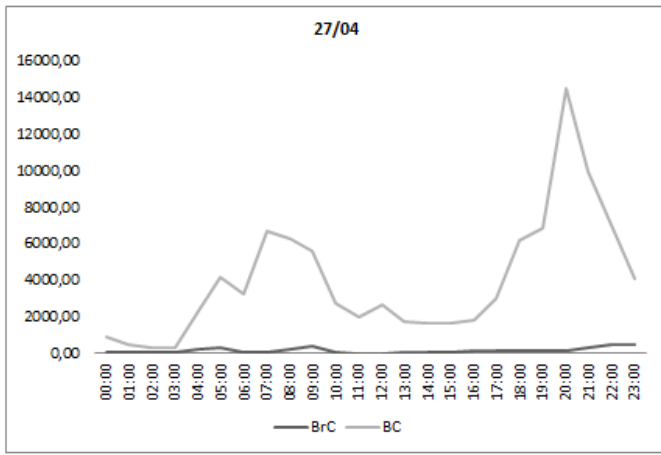
Data	MP <sub>2,5</sub>	BC	Al	Fe	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Si	Ni	Cu	Zn	Se	Br	Pb	Sr	Na	P	Co
28/7/15	26,12	4,14	0,169	0,498	0,335	0,110	0,599	0,209	0,037	0,009	0,024	0,444	0,000	0,007	0,035	0,003	0,029	0,026	0,000	0,000	0,058	0,001
29/7/15	17,31	2,85	0,140	0,350	0,230	0,000	0,295	0,158	0,033	0,002	0,009	0,382	0,000	0,005	0,015	0,002	0,013	0,012	0,003	0,000	0,024	0,000
30/7/15	36,30	5,18	0,023	0,109	0,000	0,000	0,105	0,022	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,001	0,000	0,000	0,000
31/7/15	20,38	3,42	0,342	0,436	0,534	0,000	0,607	0,353	0,039	0,007	0,022	0,594	0,000	0,007	0,015	0,004	0,014	0,027	0,000	0,000	0,132	0,000
1/8/15	17,02	2,05	0,217	0,262	0,459	0,000	0,353	0,092	0,026	0,000	0,010	0,381	0,000	0,001	0,005	0,004	0,011	0,016	0,000	0,000	0,077	0,000
2/8/15	16,34	2,96	0,253	0,325	0,520	0,000	0,465	0,052	0,035	0,001	0,005	0,379	0,000	0,000	0,006	0,005	0,013	0,018	0,000	0,000	0,079	0,000
3/8/15	15,60	2,69	0,333	0,391	0,345	0,000	0,404	0,194	0,038	0,006	0,013	0,571	0,000	0,002	0,016	0,002	0,012	0,012	0,000	0,000	0,073	0,000
5/8/15	24,42	3,83	0,528	0,652	0,625	0,000	0,627	0,420	0,061	0,009	0,027	0,918	0,000	0,009	0,013	0,007	0,017	0,017	0,000	0,000	0,124	0,000
6/8/15	25,68	3,95	0,510	0,611	0,454	0,000	0,559	0,334	0,060	0,006	0,029	0,840	0,000	0,008	0,015	0,005	0,050	0,028	0,003	0,000	0,118	0,000
7/8/15	24,31	3,57	0,861	1,015	0,476	0,000	0,746	0,475	0,110	0,012	0,032	1,301	0,000	0,011	0,014	0,005	0,014	0,022	0,000	0,000	0,171	0,002
8/8/15	16,04	2,32	0,598	0,613	1,103	0,000	0,584	0,256	0,071	0,000	0,020	0,928	0,000	0,003	0,011	0,005	0,026	0,015	0,002	0,000	0,172	0,000
9/8/15	11,44	1,42	0,197	0,211	1,515	0,000	0,344	0,063	0,018	0,001	0,011	0,322	0,000	0,002	0,004	0,006	0,015	0,006	0,000	0,000	0,178	0,001
10/8/15	8,37	2,18	0,261	0,305	0,837	0,000	0,285	0,165	0,030	0,001	0,009	0,422	0,000	0,007	0,009	0,004	0,018	0,013	0,001	0,000	0,083	0,000
11/8/15	3,71	1,75	0,305	0,313	1,240	0,000	0,297	0,175	0,029	0,001	0,011	0,559	0,000	0,000	0,007	0,006	0,013	0,003	0,000	0,000	0,146	0,000
12/8/15	4,92	2,31	0,346	0,405	0,666	0,000	0,353	0,264	0,036	0,005	0,012	0,593	0,000	0,000	0,006	0,006	0,001	0,029	0,000	0,000	0,071	0,000
13/8/15	3,66	1,83	0,355	0,377	0,864	0,000	0,383	0,240	0,036	0,000	0,019	0,658	0,000	0,006	0,011	0,004	0,010	0,118	0,000	0,000	0,163	0,000
14/8/15	4,36	2,55	0,444	0,466	0,853	0,000	0,469	0,288	0,046	0,001	0,017	0,757	0,000	0,002	0,016	0,006	0,012	0,037	0,000	0,000	0,138	0,000
15/8/15	9,07	2,68	0,559	0,622	0,416	0,000	0,643	0,281	0,077	0,000	0,017	0,785	0,000	0,002	0,010	0,004	0,019	0,019	0,000	0,000	0,108	0,000
16/8/15	4,35	1,74	0,286	0,279	1,414	0,000	0,378	0,081	0,029	0,001	0,019	0,552	0,000	0,004	0,007	0,006	0,021	0,005	0,000	0,000	0,236	0,000
17/8/15	8,35	1,72	0,237	0,269	0,782	0,000	0,242	0,141	0,026	0,002	0,002	0,389	0,000	0,000	0,003	0,005	0,005	0,003	0,000	0,000	0,073	0,000
18/8/15	11,29	1,90	0,331	0,345	0,431	0,000	0,418	0,211	0,039	0,000	0,009	0,511	0,000	0,000	0,007	0,004	0,006	0,000	0,000	0,000	0,082	0,000
19/8/15	5,15	1,34	0,089	0,099	0,372	0,000	0,188	0,031	0,006	0,000	0,013	0,221	0,000	0,006	0,058	0,002	0,002	0,008	0,000	0,000	0,095	0,000
20/8/15	1,55	1,49	0,108	0,134	0,331	0,000	0,103	0,064	0,010	0,000	0,003	0,240	0,000	0,001	0,003	0,004	0,005	0,000	0,000	0,000	0,028	0,000
21/8/15	0,98	1,83	0,095	0,146	0,217	0,000	0,143	0,064	0,009	0,002	0,005	0,221	0,000	0,001	0,002	0,003	0,008	0,007	0,000	0,000	0,024	0,000
22/8/15	16,52	2,03	0,154	0,190	0,274	0,000	0,367	0,180	0,017	0,002	0,003	0,295	0,000	0,000	0,006	0,002	0,017	0,073	0,000	0,000	0,019	0,000
23/8/15	3,21	1,16	0,027	0,027	0,686	0,000	0,351	0,000	0,004	0,001	0,000	0,011	0,000	0,004	0,007	0,000	0,004	0,008	0,003	0,000	0,086	0,000
24/8/15	-	1,34	0,016	0,064	0,065	0,000	0,016	0,007	0,003	0,001	0,004	0,051	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	0,018	0,000
25/8/15	4,57	1,90	0,015	0,073	0,126	0,000	0,094	0,004	0,003	0,010	0,001	0,042	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,005	0,000	0,000	0,015	0,000
26/8/15	4,54	1,72	0,071	0,134	0,489	0,000	0,203	0,024	0,008	0,002	0,014	0,159	0,001	0,004	0,027	0,001	0,000	0,017	0,000	0,000	0,089	0,000
27/8/15	3,38	-	0,067	0,124	0,471	0,000	0,372	0,019	0,008	0,003	0,011	0,148	0,000	0,009	0,026	0,001	0,011	0,004	0,000	0,000	0,111	0,000
28/8/15	9,65	1,86	0,071	0,097	0,871	0,000	0,264	0,025	0,007	0,003	0,000	0,111	0,000	0,000	0,007	0,002	0,011	0,007	0,000	0,000	0,085	0,000
29/8/15	14,73	1,64	0,093	0,129	0,203	0,017	0,289	0,159	0,009	0,001	0,001	0,190	0,000	0,002	0,008	0,001	0,004	0,038	0,000	0,000	0,029	0,000
31/8/15	27,71	4,87	0,277	0,333	0,639	0,024	0,707	0,133	0,023	0,006	0,015	0,529	0,000	0,016	0,022	0,003	0,036	0,163	0,000	0,000	0,158	0,000
1/9/15	10,47	2,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2/9/15	0,00	2,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3/9/15	11,77	3,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4/9/15	6,78	1,44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5/9/15	-	0,74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6/9/15	20,73	1,74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

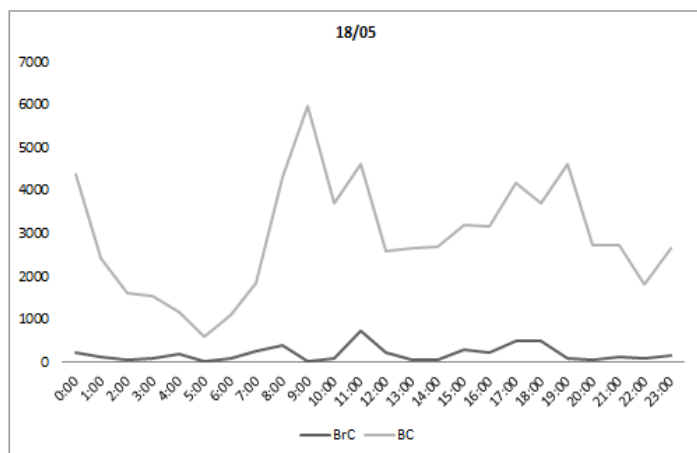
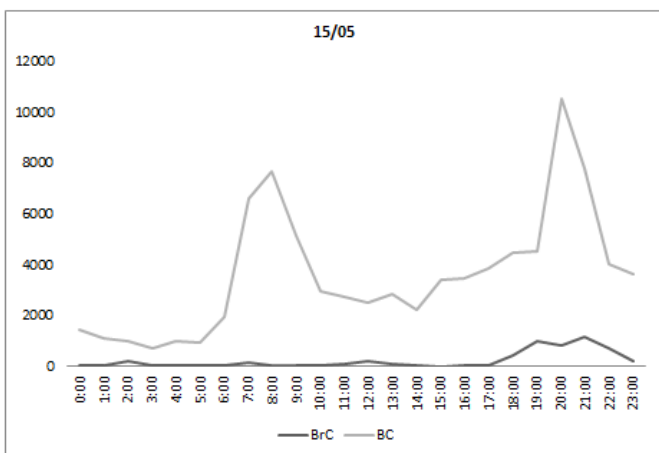
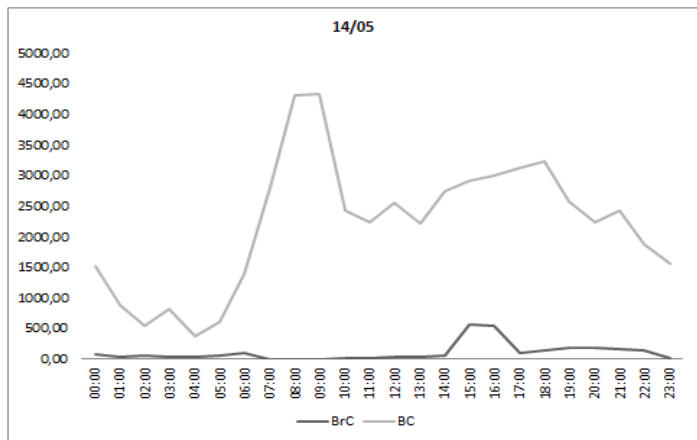
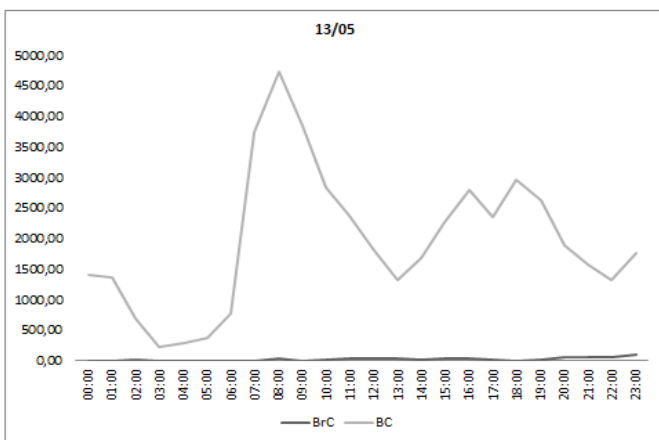
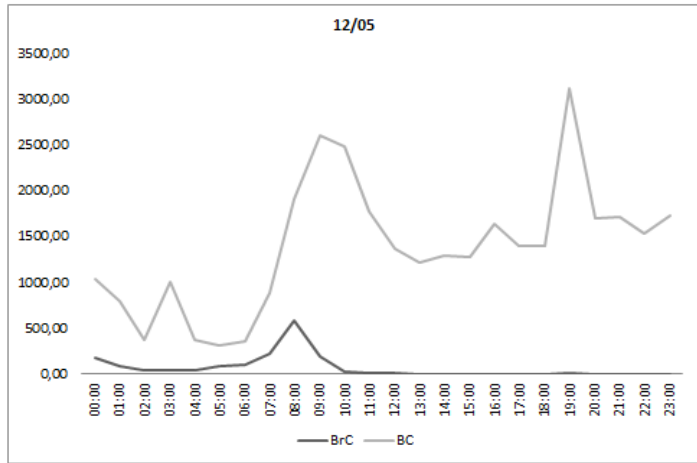
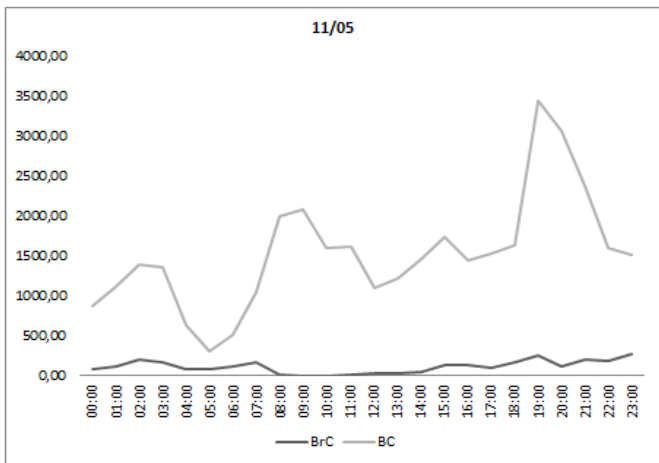
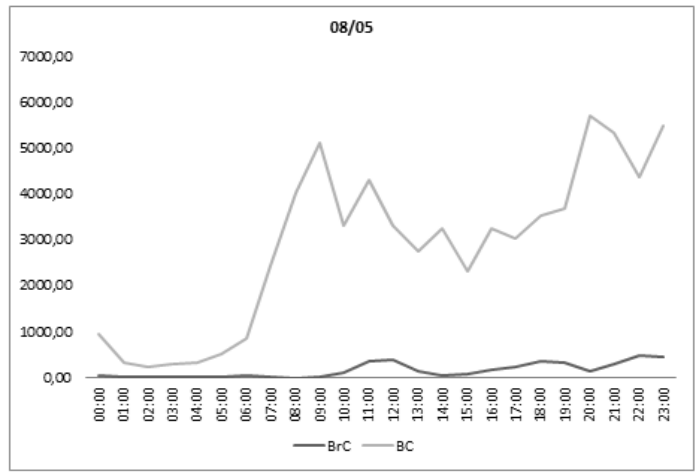
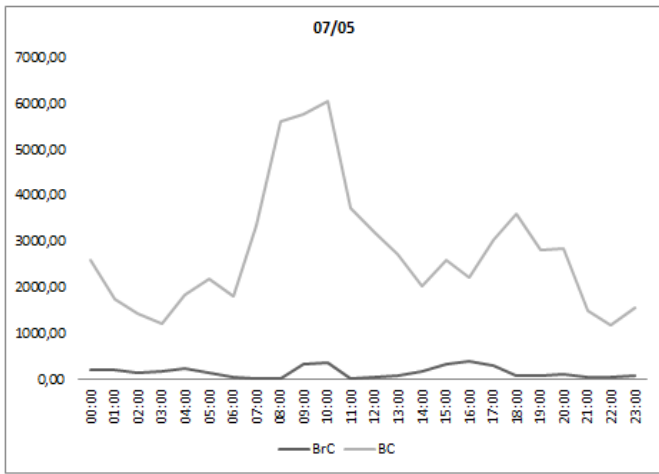
Data	MP <sub>25</sub>	BC	Al	Fe	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Si	Ni	Cu	Zn	Se	Br	Pb	Sr	Na	P	Co
7/9/15	12,33	1,80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8/9/15	8,63	1,91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9/9/15		1,78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10/9/15	8,85	1,89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11/9/15	1,19	1,39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12/9/15	1,01	1,21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13/9/15	0,00	1,24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14/9/15	3,29	1,52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15/9/15	10,00	2,27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17/9/15	19,79	3,44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18/9/15	13,29	2,48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19/9/15	9,77	1,29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20/9/15	11,98	1,94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21/9/15	16,28	2,89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23/9/15	36,93	5,39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24/9/15	20,57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26/9/15	8,44	1,65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27/9/15	5,19	0,95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28/9/15	4,88	1,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29/9/15	7,66	1,76	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30/9/15	-	2,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1/10/15	-	2,21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2/10/15	-	2,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

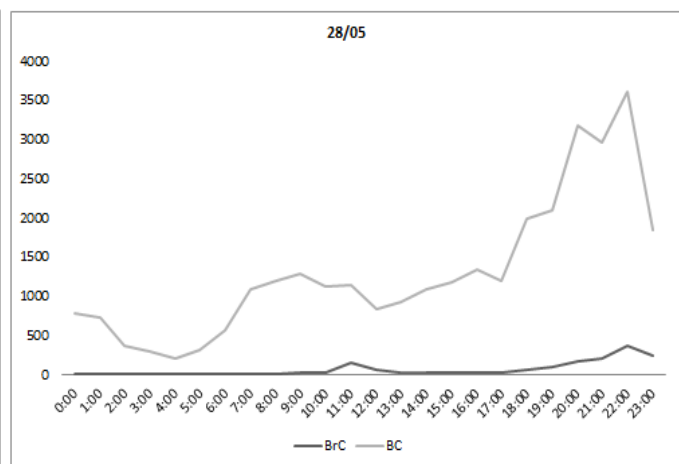
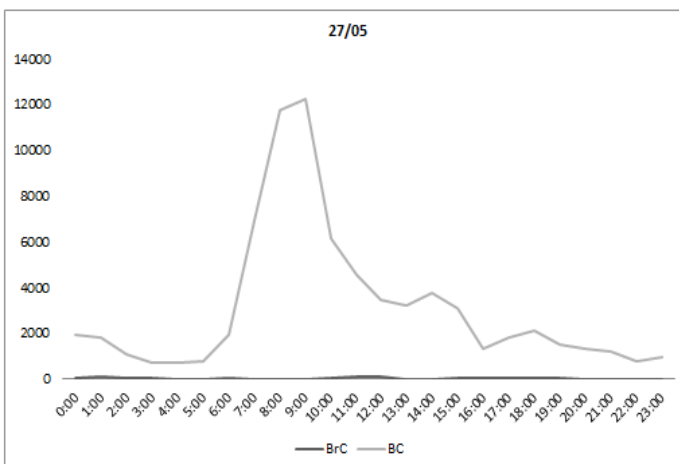
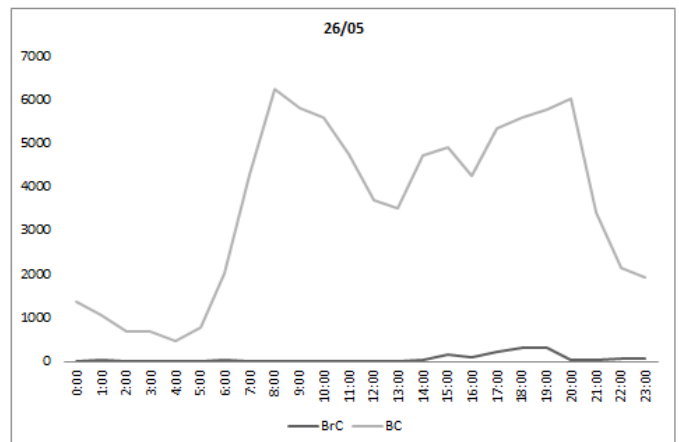
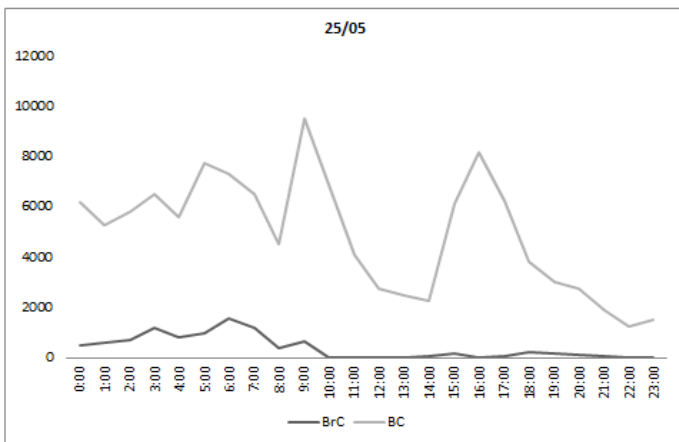
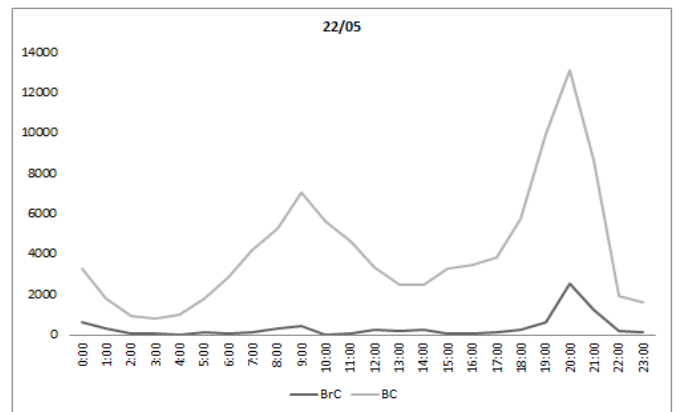
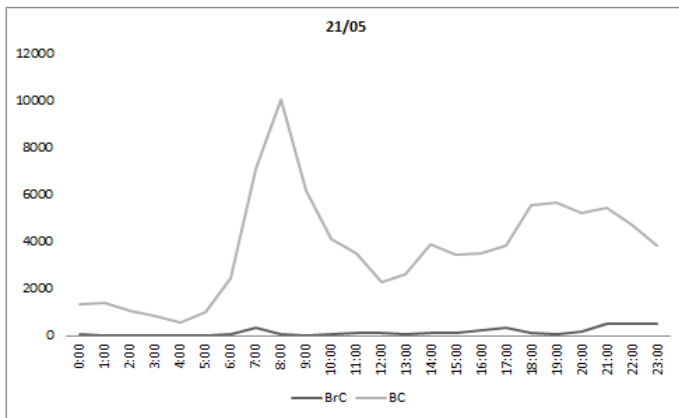
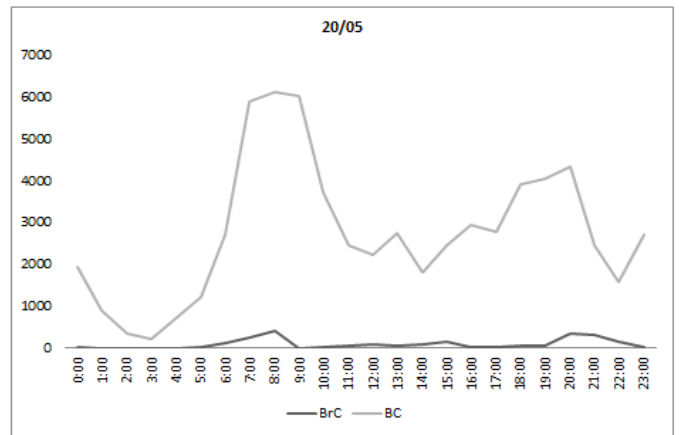
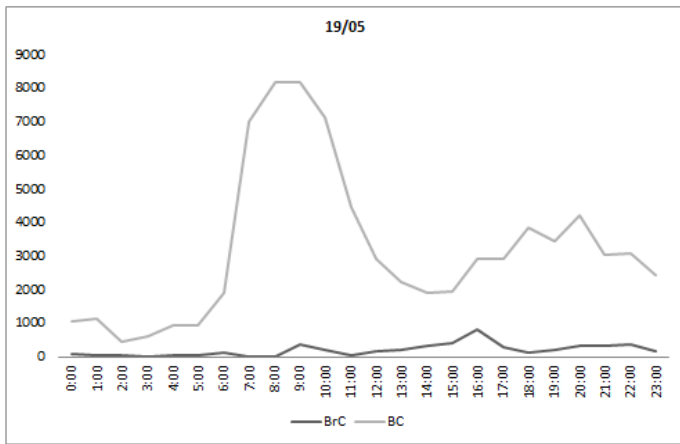
## APENDICE C – GRÁFICOS DAS CONCENTRAÇÕES DIÁRIAS DE *BLACK CARBON* E *BROWN CARBON*.

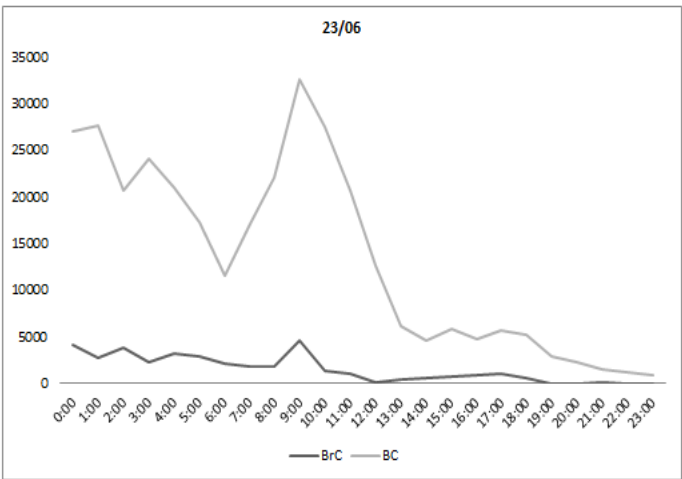
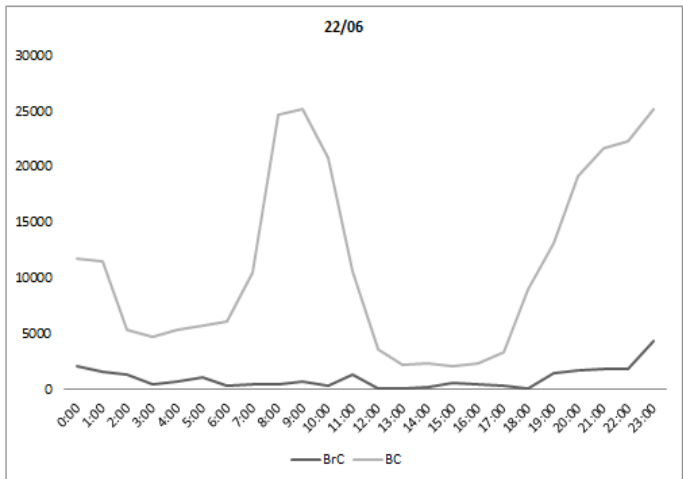
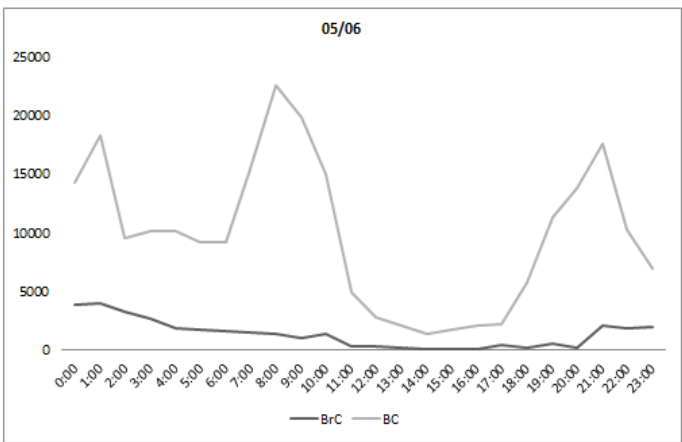
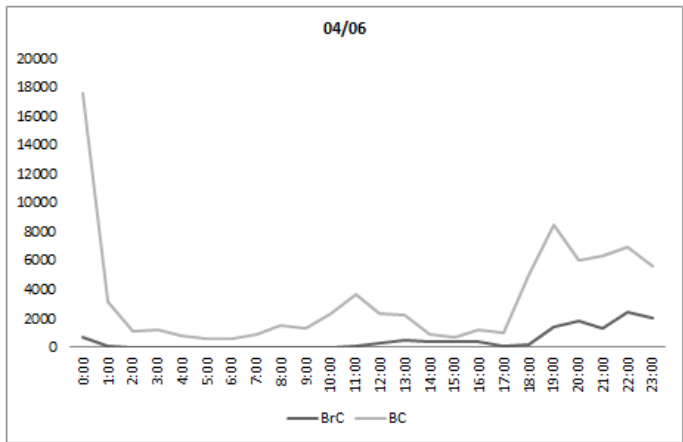
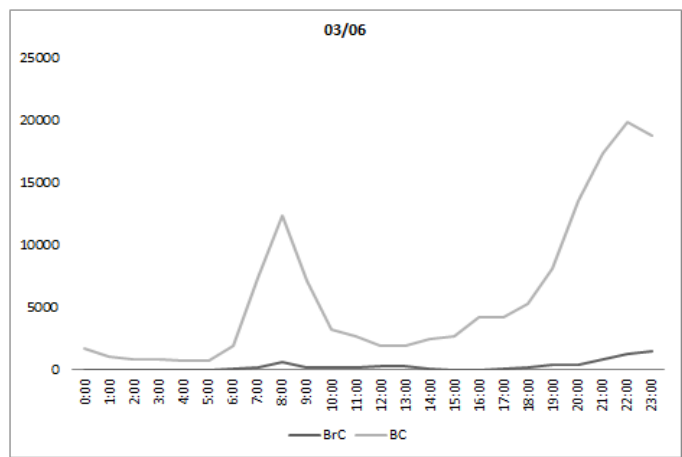
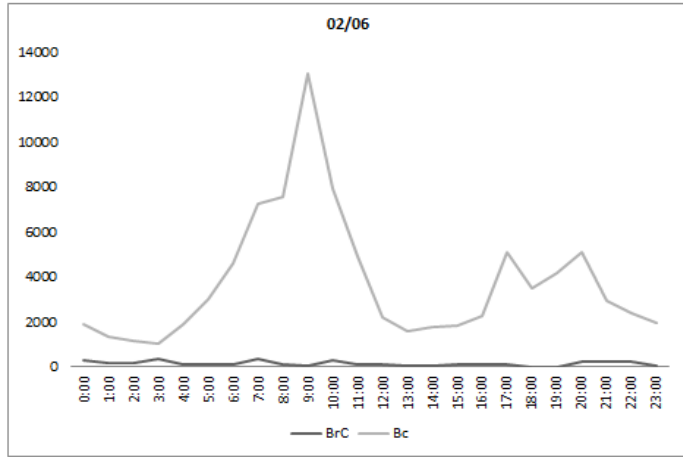
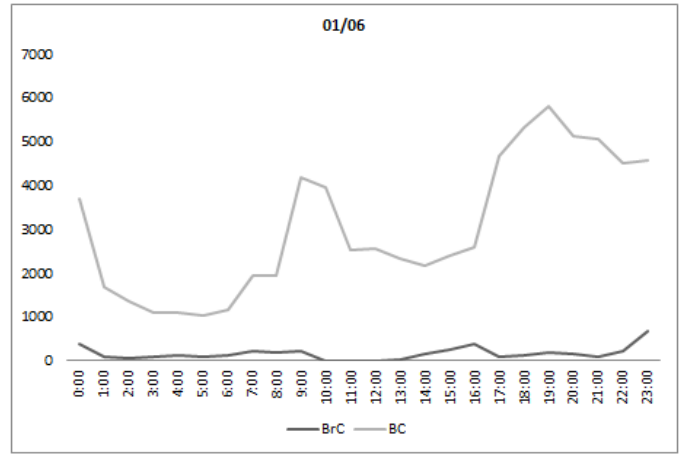
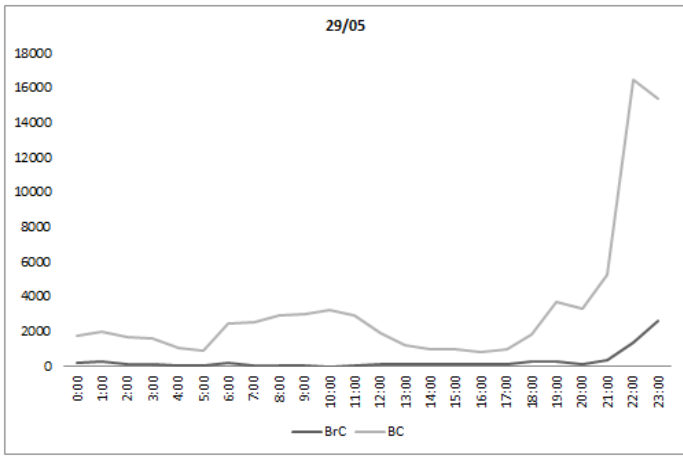
Os gráficos abaixo apresentam a variação da concentração de BC e BrC ao longo de dias úteis (segunda, terça, quarta, quinta e sexta-feira).

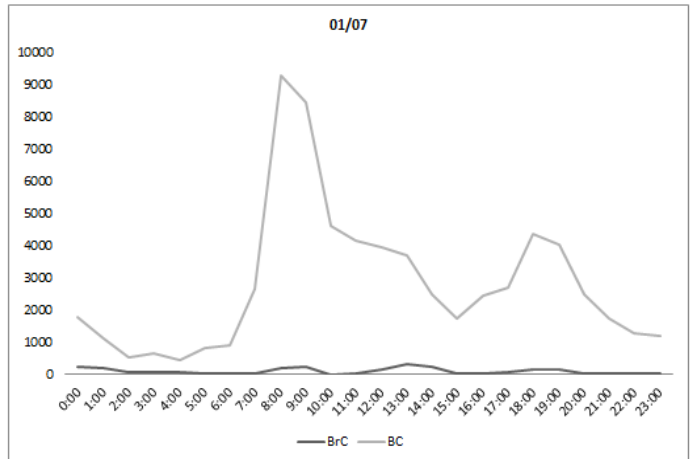
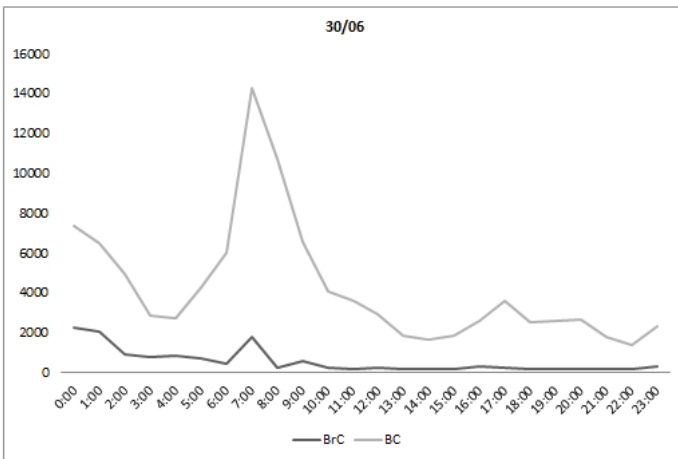
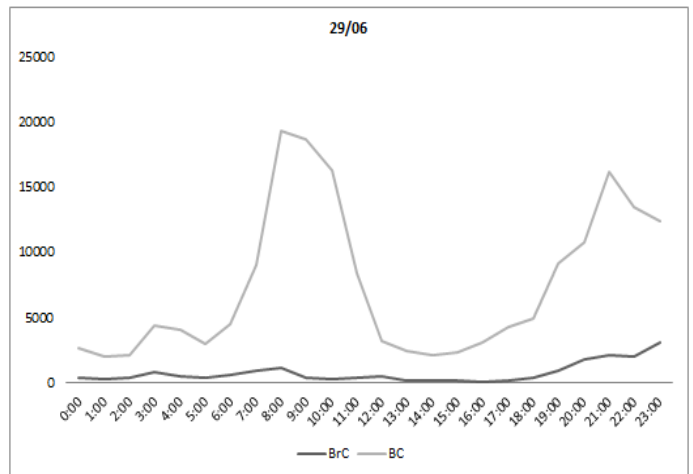
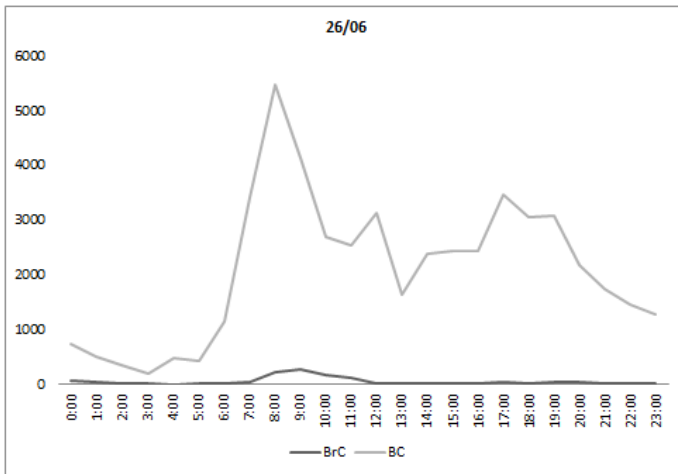
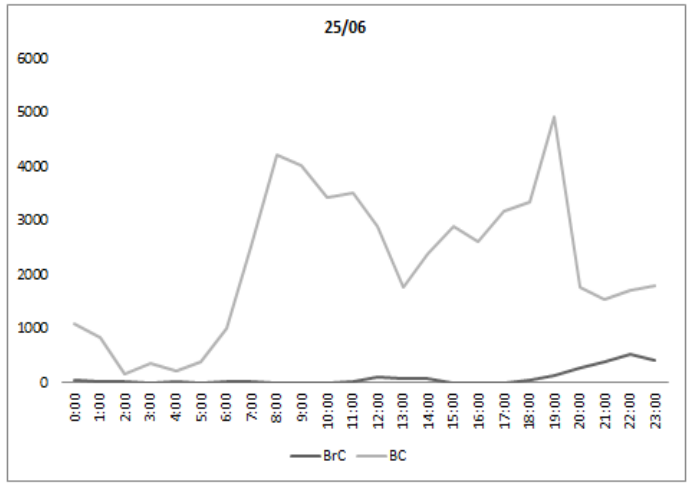
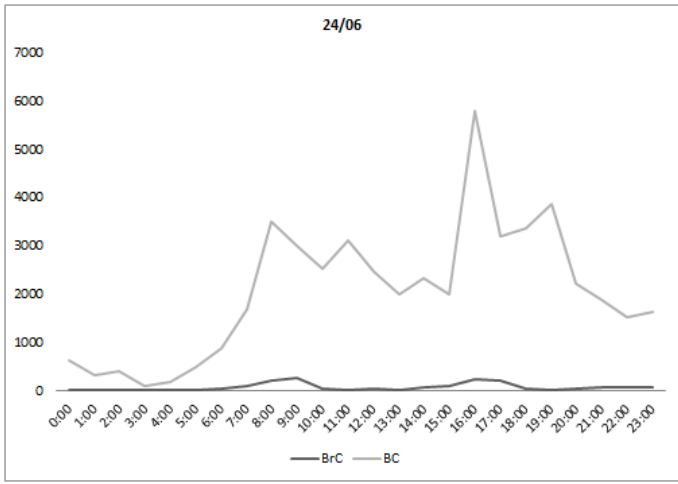




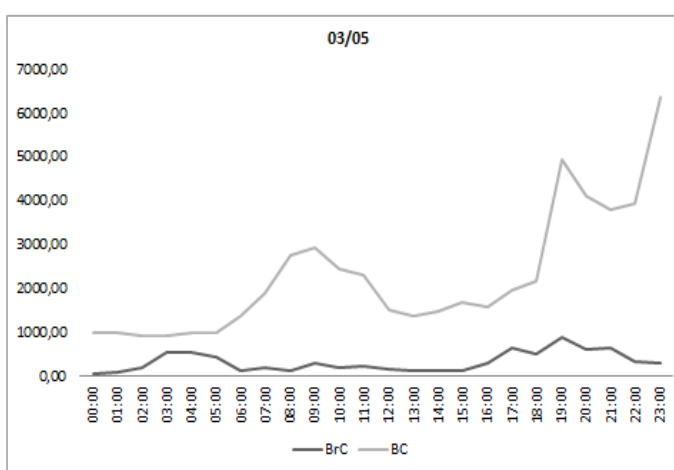
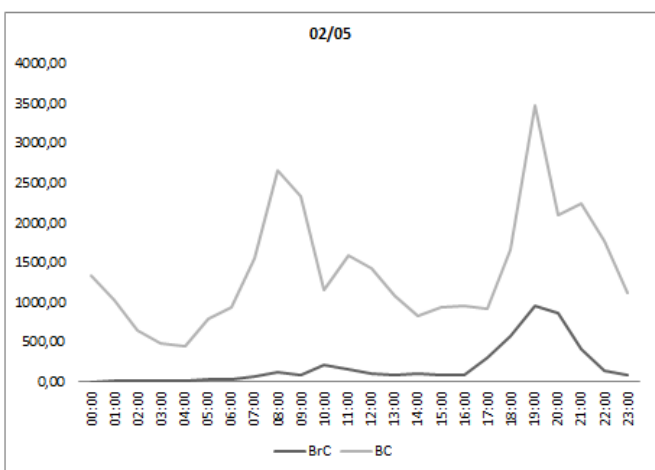
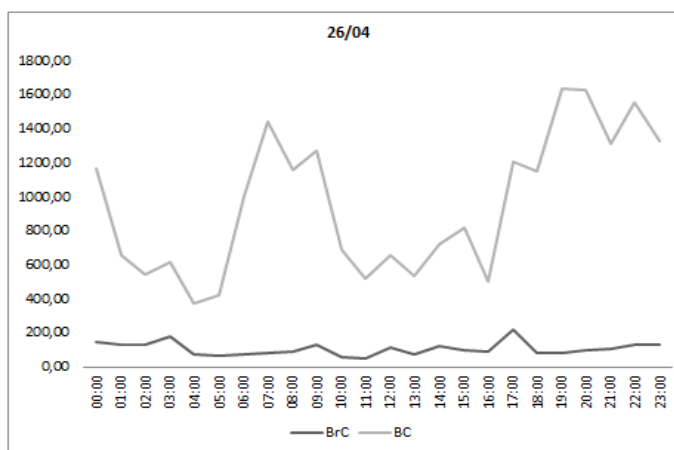
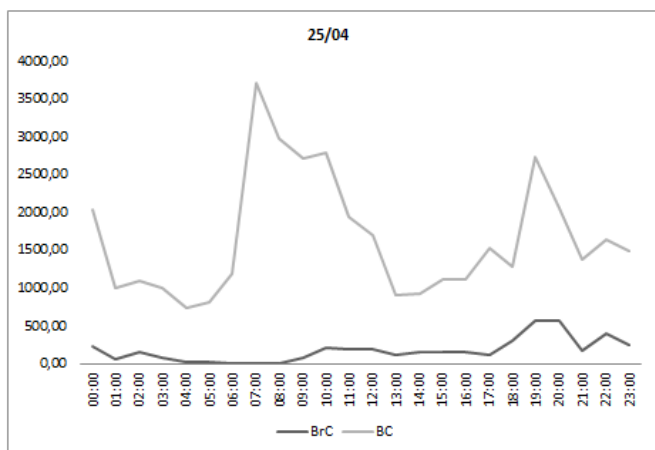
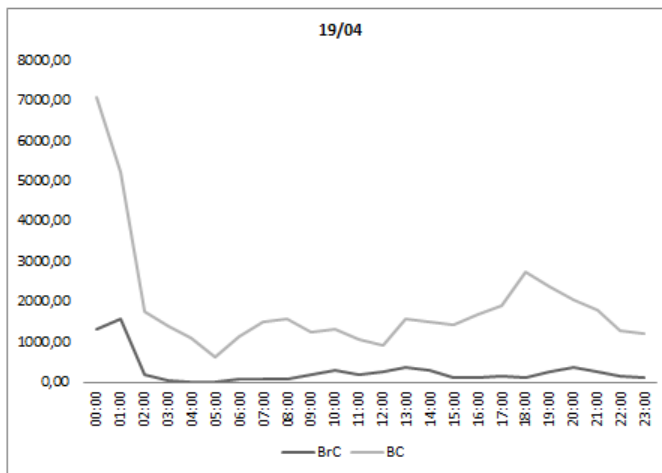
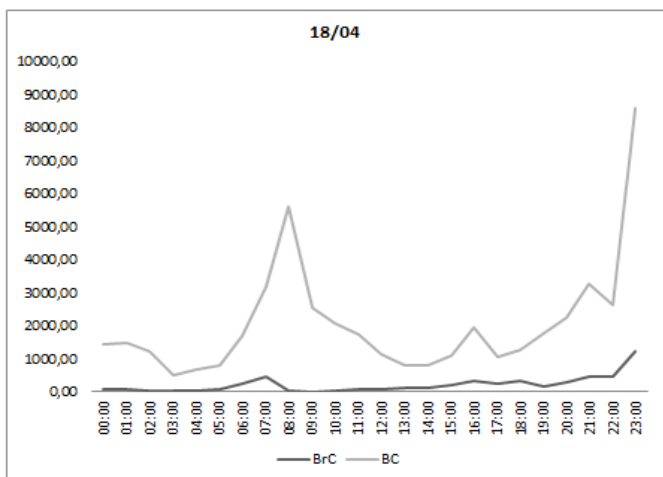


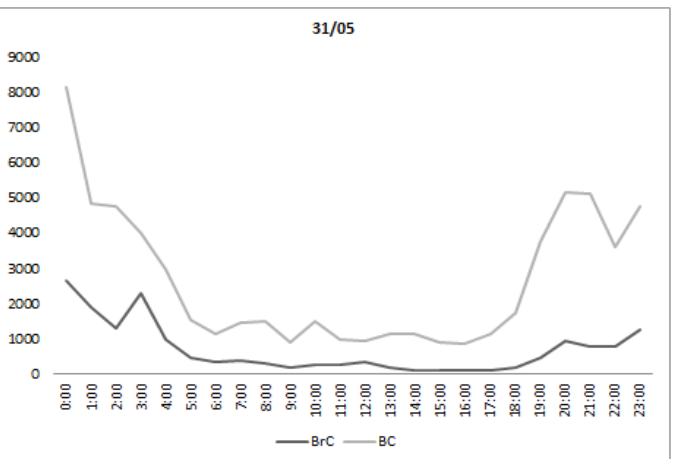
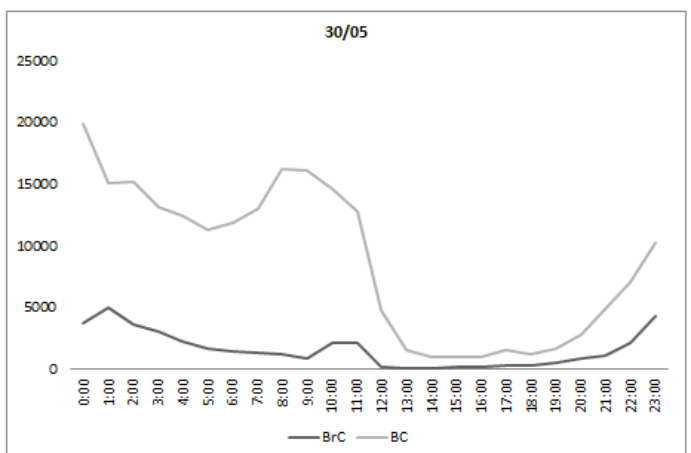
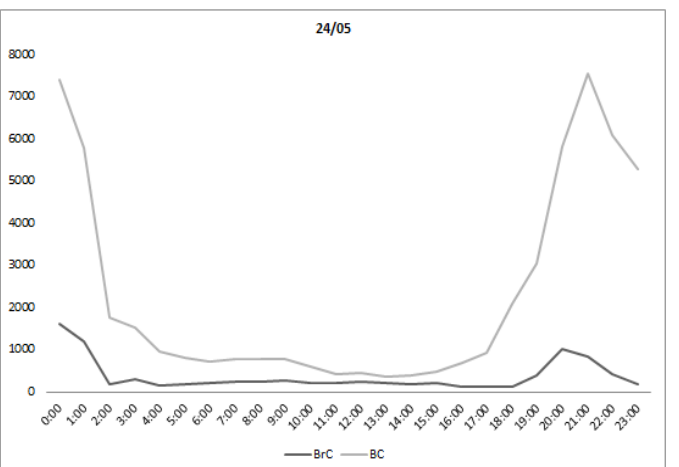
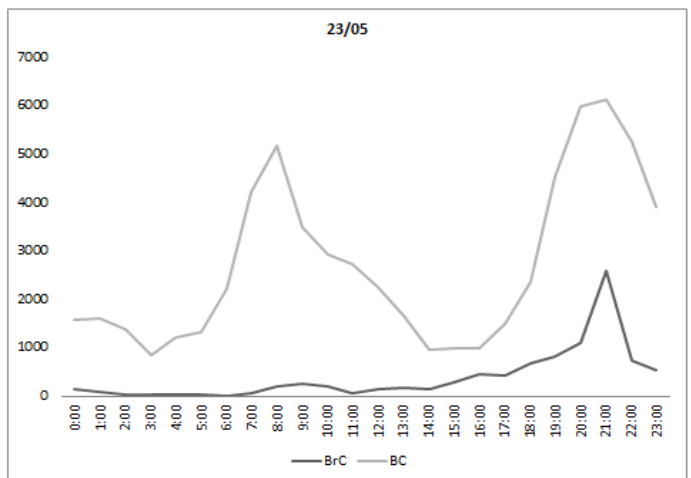
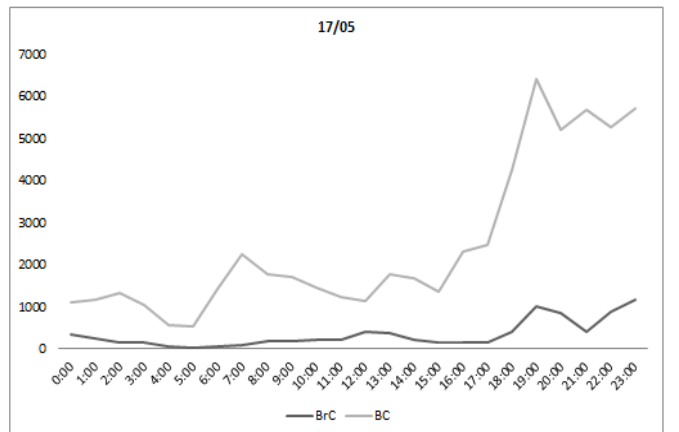
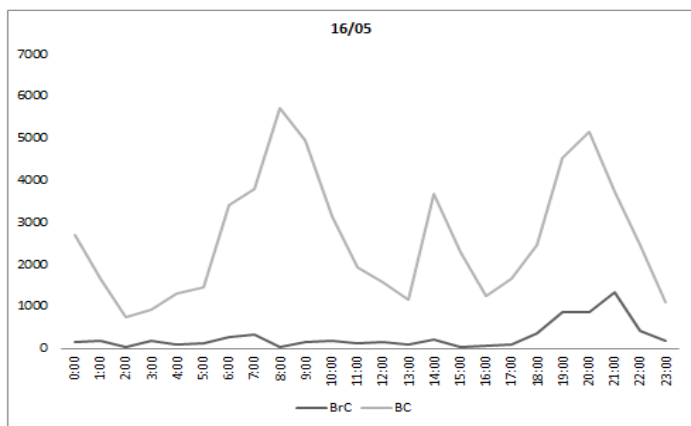
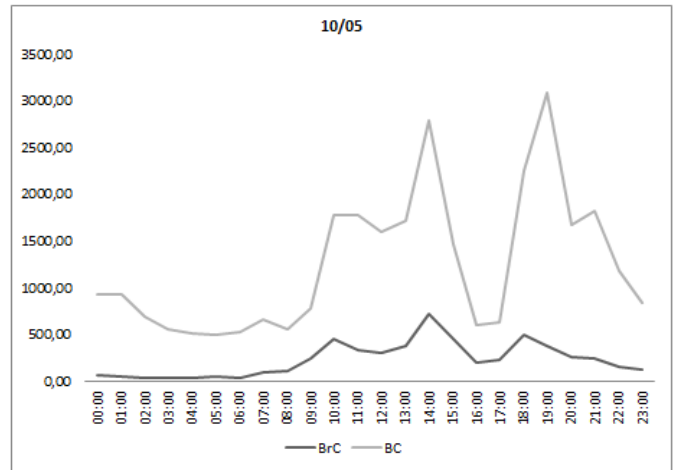
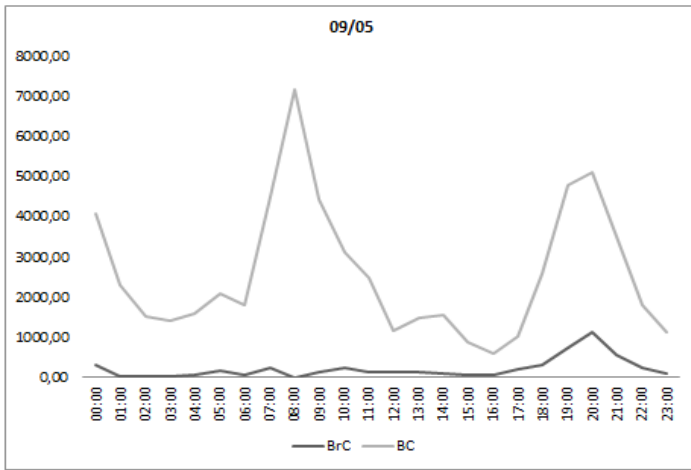


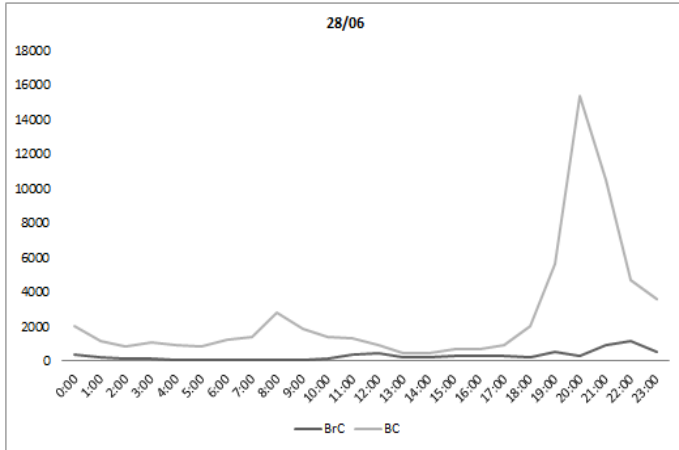
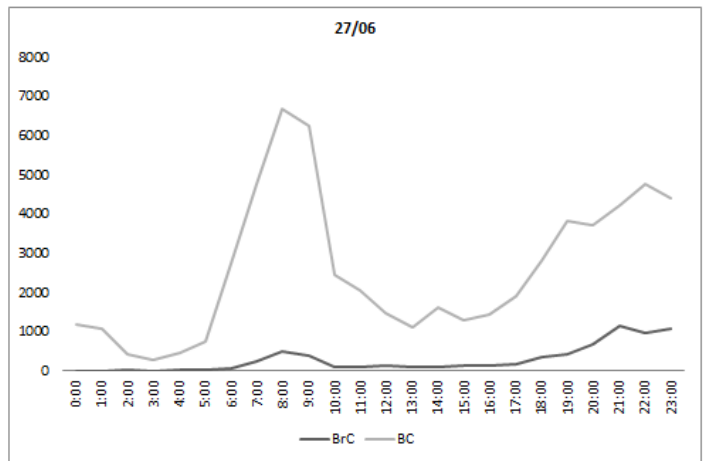
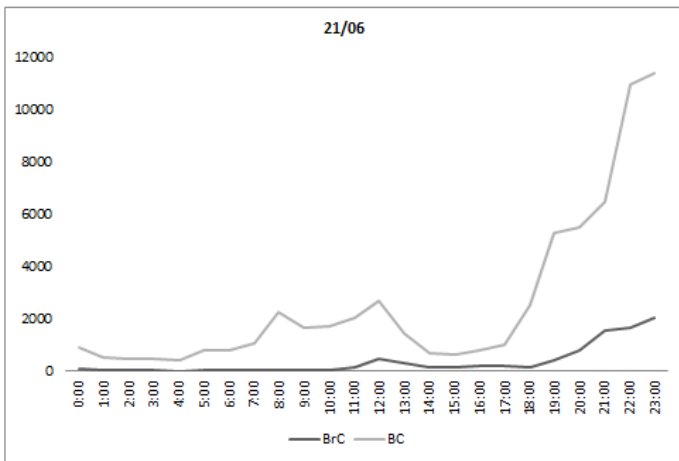
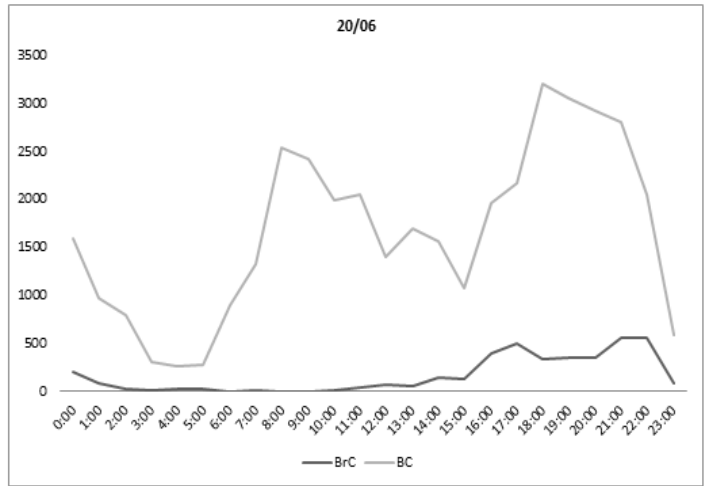
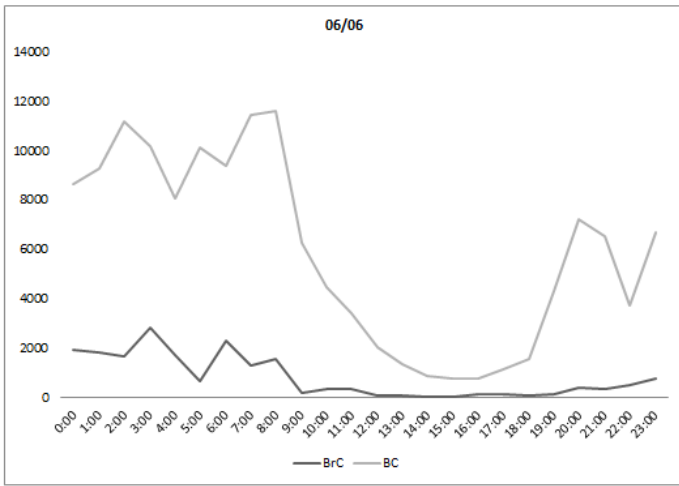




Os gráficos abaixo apresentam a variação da concentração de BC e BrC ao longo de finais de semana (sábado e domingo).

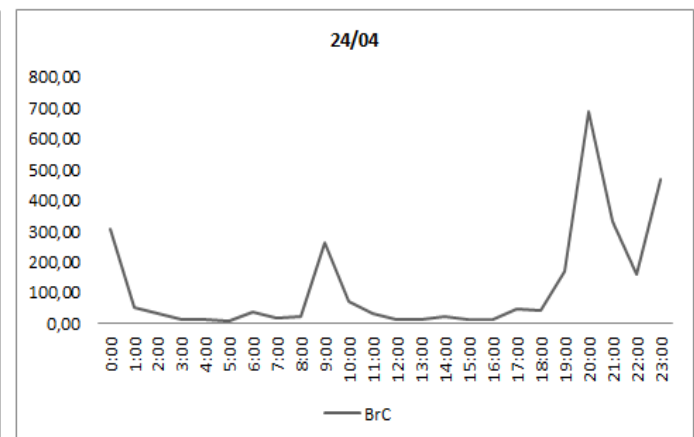
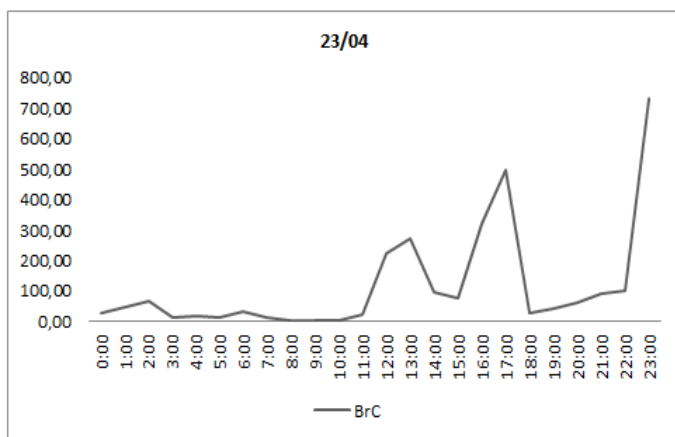
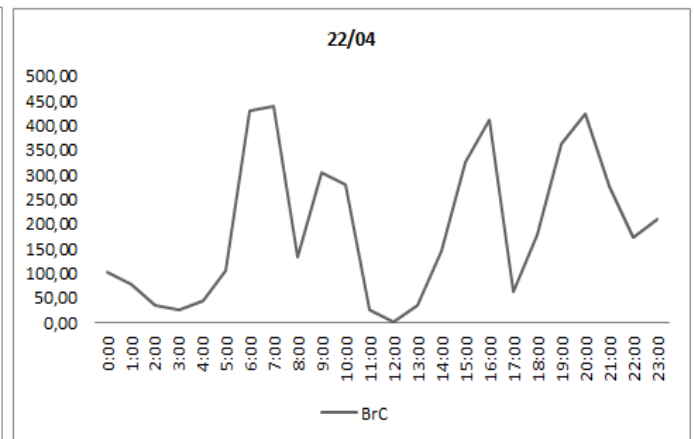
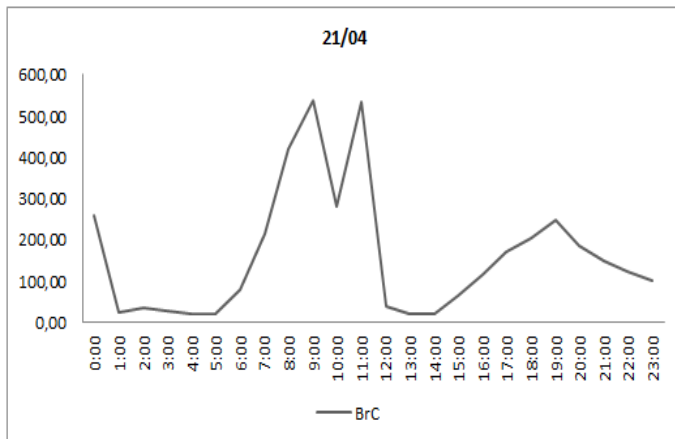
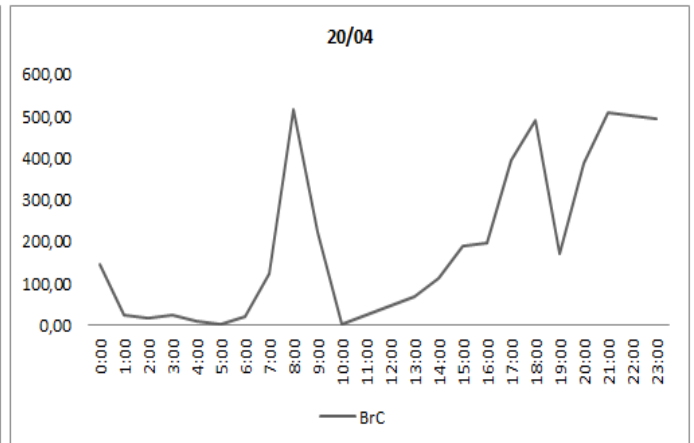
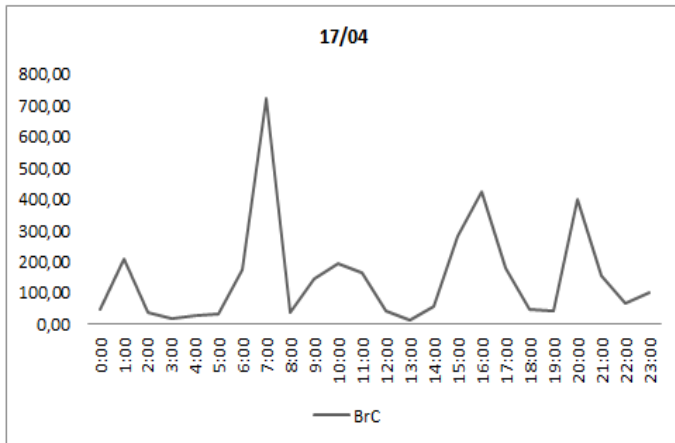


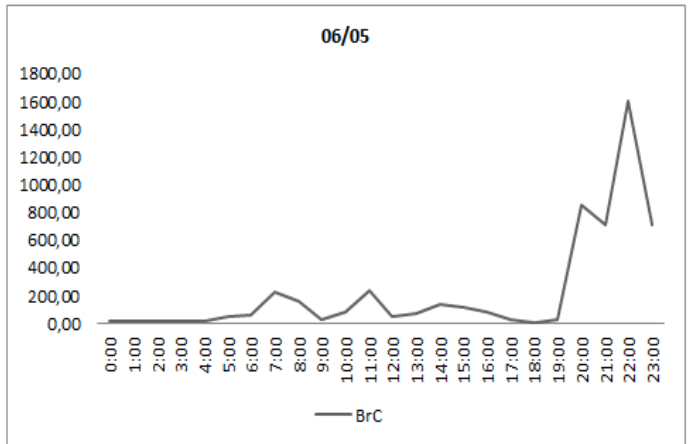
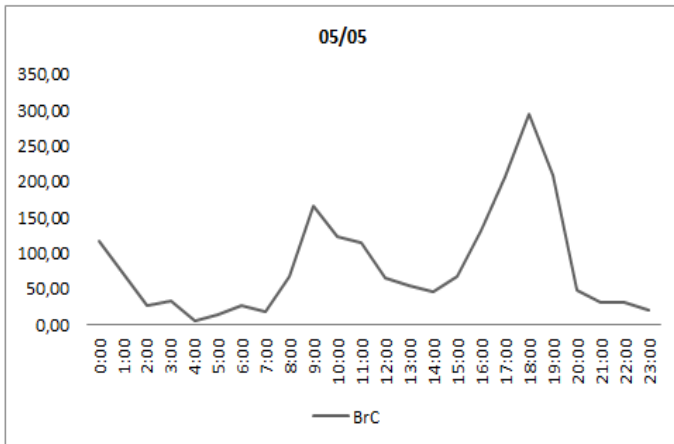
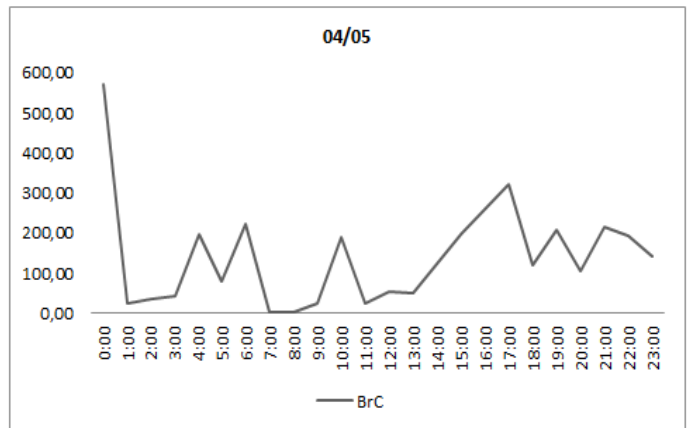
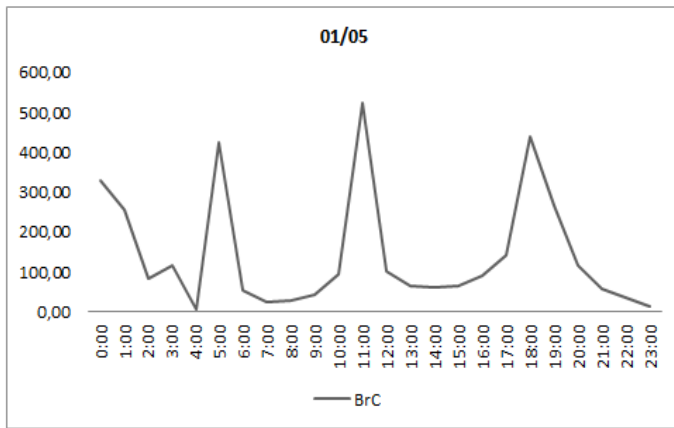
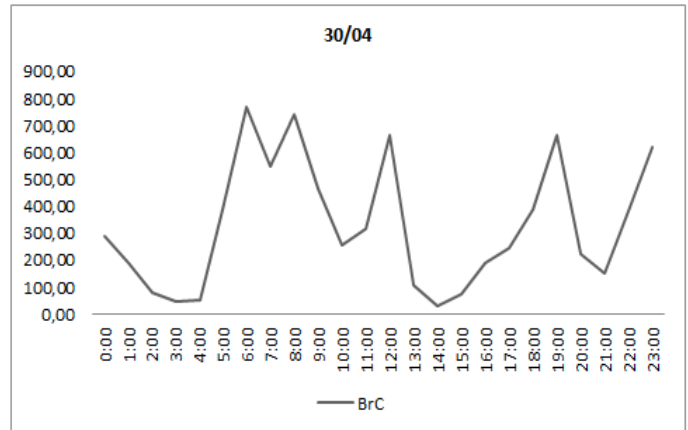
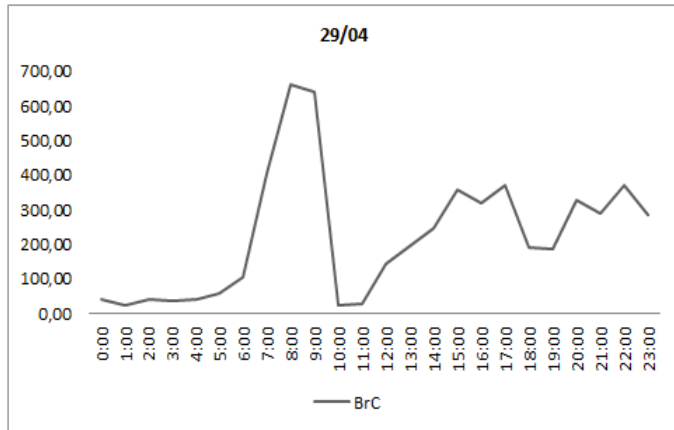
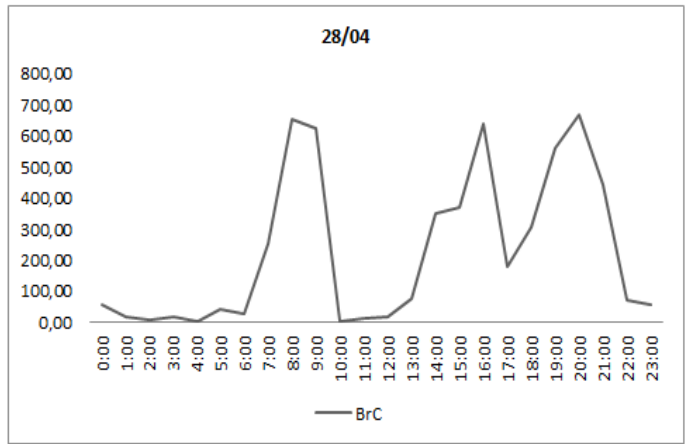
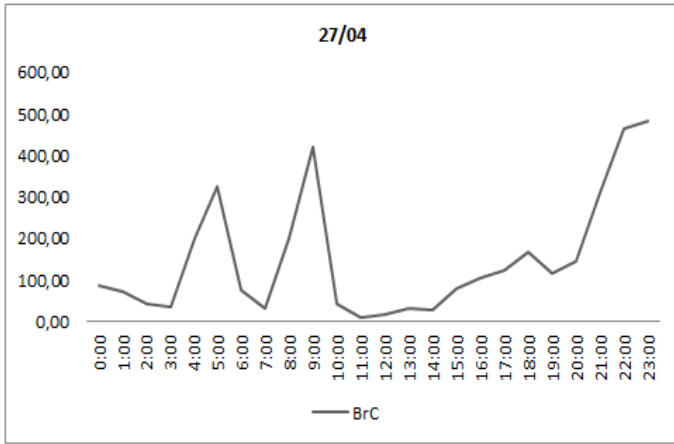


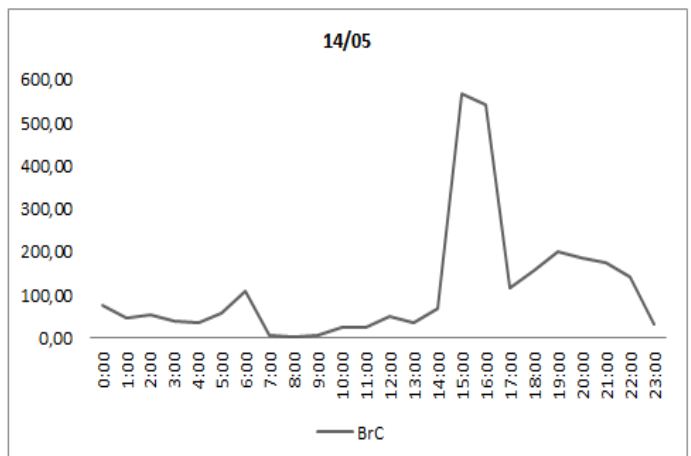
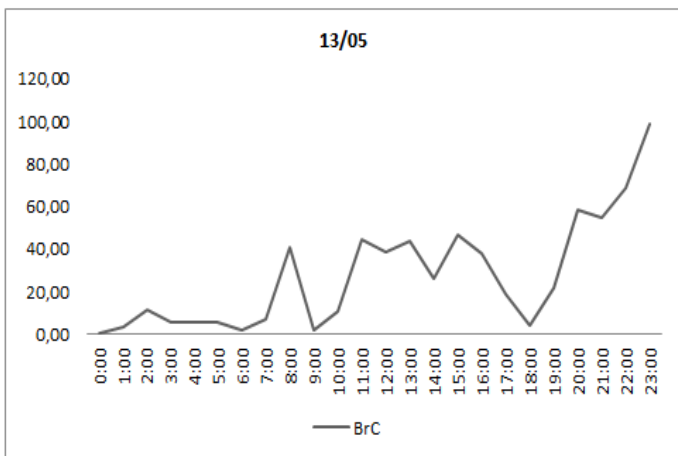
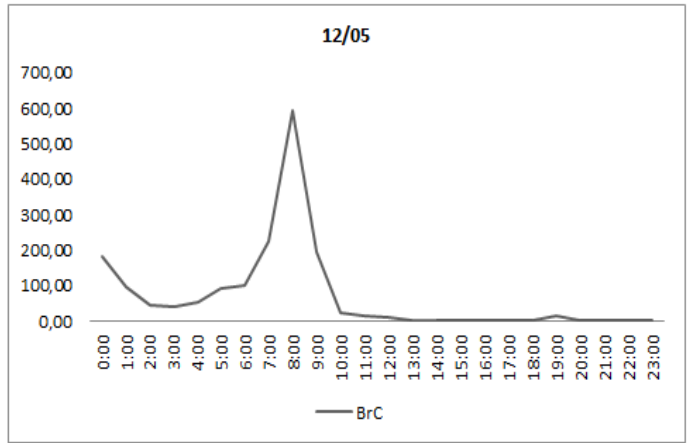
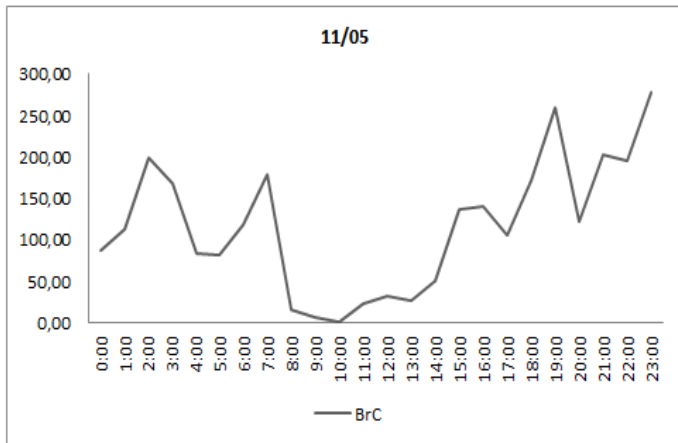
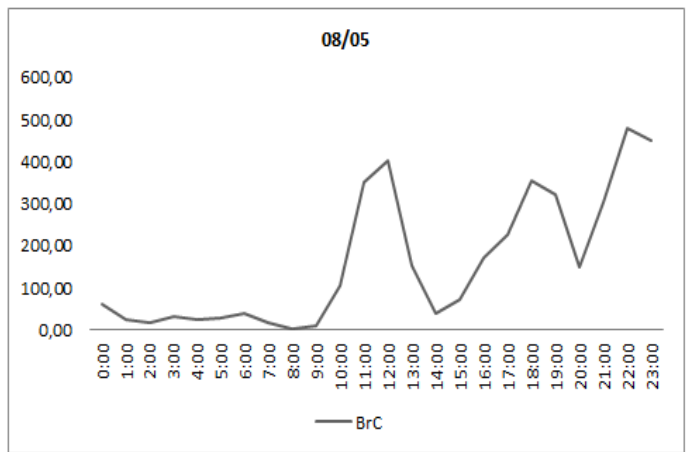
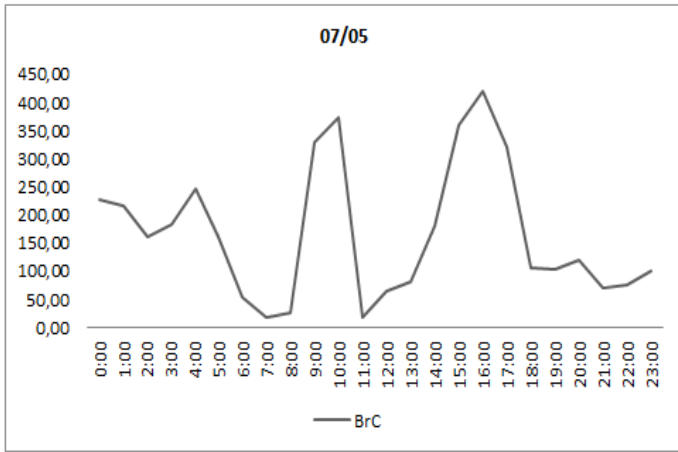


## APENDICE D – GRÁFICOS DAS CONCENTRAÇÕES DIÁRIAS DE *BROWN CARBON*.

Os gráficos abaixo apresentam a variação da concentração de BrC<sub>2,5</sub> ao longo de dias úteis (segunda, terça, quarta, quinta e sexta-feira).







Os gráficos abaixo apresentam a variação da concentração de BrC<sub>2,5</sub> ao longo de finais de semana (sábado e domingo).

