

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

JÉSSICA LIMA MENEZES

CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO E ANÁLISE DE RISCO
À SAÚDE NA CIDADE DE NATAL – RIO GRANDE DO NORTE

CURITIBA
2015

JÉSSICA LIMA MENEZES

CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO E ANÁLISE DE RISCO À
SAÚDE NA CIDADE DE NATAL – RIO GRANDE DO NORTE

Trabalho de Conclusão 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.

Orientador: Profº Dr. Ricardo Henrique Moreton Godoi.

CURITIBA
2015

RESUMO

O material particulado é composto por partículas sólidas ou líquidas no ar e pode ser formado na atmosfera ou emitido diretamente por combustão fóssil, por exemplo. Com diâmetro inferior a 2,5 µm tem capacidade de ser inalado e absorvido pelos alvéolos pulmonares atravessando a barreira de trocas gasosas, assim pode causar problemas cardíacos e respiratórios, de acordo com estudos já feitos. Este trabalho objetiva quantificar os efeitos à saúde humana na cidade de Natal no estado do Rio Grande do Norte através de análise gravimétrica, quantificação de black carbon e análise de fluorescência de raio-x, os quais quantificarão a concentração de MP_{2,5}, assim como de carbono negro e elementos químicos contidos nas amostras de filtros. Os dados foram amostrados no Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis diariamente, desde o mês de março até agosto de 2015, utilizando filtros de 37 mm em um impactador Harvard. A análise do impacto à saúde baseia-se na determinação do risco relativo de morte e concentração elementar, já o fator de enriquecimento determina a fonte (antropogênica ou natural) de um elemento em relação à sua natureza, dessa forma quantificou-se o efeito causado pelo MP_{2,5} na cidade de Natal. O resultado demonstrou uma concentração média de 8,96 µg/m³ para MP_{2,5} durante o período de seis meses. Valor inferior diante dos padrões da Organização Mundial da Saúde, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos e Conselho Nacional do Meio Ambiente padrão primário. O Black carbon foi quantificado em 1,01 µg/m³, obtendo sua maior quantidade em junho (1,18 µg/m³). A fluorescência de raios-x detectou 20 elementos nos filtros, dos quais a maioria apresentou origem antropogênica de acordo com o fator de enriquecimento, sendo Na, Mg, Sn, Zn, Al, Fe e Ti as fontes naturais. O risco relativo de mortalidade foi insignificante. Concentrações consideradas aceitáveis, para risco carcinogênico, de Chumbo e Níquel foram encontradas dentro do valor de 10⁻⁵. Entretanto, o risco não carcinogênico foi inferior a 1, o que o torna dentro do nível seguro.

Palavras-chave: Material particulado, saúde humana, qualidade do ar.

ABSTRACT

The particulate matter consists of solid or liquid particles in air and can be formed in the atmosphere or directly emitted by fossil combustion, for example. With a diameter less than $2,5\mu\text{m}$ is able to be inhaled and absorbed by the pulmonary alveoli through the barrier of gas exchange, so it can cause heart and respiratory problems, according to studies already done. This study aims to quantify the effects on human health in Natal in the state of Rio Grande do Norte through gravimetric analysis, quantification of black carbon and x-ray fluorescence analysis, which will quantify the concentration of $\text{PM}_{2,5}$, as well as of black carbon and other elements contained in the filter samples. Data were sampled in Gas Technology Centre and Renewable Energy daily from March to August 2015 using 37mm filters on a Harvard impactor. The health analysis is based on determining the relative risk of death and elemental concentration, since the enrichment factor determines the source (anthropogenic or natural) of an element relative to its nature, this way will quantify the effect caused by $\text{PM}_{2,5}$ in Natal. The results showed an average concentration of $8.96\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ for $\text{PM}_{2,5}$ during the six-month period. Lower than before the standards of World Health Organization, US Environmental Protection Agency and National Environmental Council primary standard. Black carbon was quantified at $1,01\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$. getting their largest amount in June ($1,18\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$). The x-ray fluorescence detected 20 elements in the filters, of which the majority had anthropogenic origin according to the enrichment factor and Na, Mg, Sn, Zn, Al, Fe and Ti natural sources. The relative risk of mortality was negligible. Concentrations deemed acceptable for carcinogenic risk, lead and nickel were found in the amount of 10^{-5} . However, non-carcinogenic risk was less than 1, which makes it within safe level.

Keywords: Particulate matter, human health, air quality.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Eliezer e Eliane e ao meu
marido, Marco Antonio, cujo apoio e
amor nunca deixaram faltar.

AGRADECIMENTOS

À Deus, autor da vida, que me proporcionou essa trajetória incrível desde o momento em que fui aprovada no vestibular. Sem Ele eu não estaria aonde estou, por isso sou grata por toda força e sabedoria que me foi dada. Mesmo sem merecer, sua graça se derrama sobre mim. O Seu amor nunca falhou.

Aos meus pais, cujo esforço em me darem sempre o melhor estudo nunca foi em vão. Obrigada pelo incentivo constante e pelas palavras de amor que me guiaram até aqui. Essa vitória também é de vocês!

Ao meu esposo que me acompanha desde os 15 anos de idade. Obrigada pelo seu amor e pelas palavras que tantas vezes me deram ânimo e força para prosseguir. Obrigada por ver potencial onde eu mesma muitas vezes não consegui.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ricardo Godoi, por ter me confiado à responsabilidade de gerenciar parte desse novo projeto em parceria com a Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Aos colegas de laboratório que me auxiliaram e me ensinaram em todo tempo.

À Gabriela Polezer, por todo ensinamento e tempo destinado a me ajudar, sem a sua cumplicidade este trabalho não estaria completo.

Aos professores, Dr. Eduardo Felga Gobbi e Dra. Yara Tadano, que aceitaram ser a banca examinadora na arguição deste trabalho de conclusão de curso.

Ao financiamento provido pelo CNPq.

Aos laboratórios Lacaut e LAMIR, pelo fornecimento de espaço físico para que esse projeto se concretizasse.

*“Para ser grande, sê inteiro. Nada teu
exagera ou exclui. Sê todo em cada coisa.
Põe quanto és no mínimo que fazes.
Assim, em cada lago, a lua toda brilha
porque alta vive.”*

Fernando Pessoa

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Camadas da atmosfera e algumas propriedades físicas.....	16
Figura 2: Esquema idealizado sobre propriedades e mecanismos de formação e remoção de partículas na atmosfera.	20
Figura 3: Localização do amostrador.	27
Figura 4: Impactador Harvard aberto com o local do filtro. Local de amostragem do impactador.	28
Figura 5: Balança analítica (primeira figura a esquerda), filtro em placa de petri identificada (segunda figura abaixo da esquerda) e dessecador (figura a direita).	29
Figura 6: Equipamento Espectrômetro de bancada EDXRF PANalytical MiniPal4.	30
Figura 7: Equipamento SootScan.....	32
Figura 8: Concentração diária de MP _{2,5}	36
Figura 9: Concentração média mensal de MP _{2,5}	37
Figura 10: Precipitação acumulada mensal.....	37
Figura 11: Concentração de BC de 03 de março a 23 de agosto.	38
Figura 12: Concentração média de BC por dia.	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos poluentes atmosféricos.	17
Tabela 2: Emissão global para material particulado atmosférico.....	21
Tabela 3: Padrões nacionais de qualidade do ar e métodos de referência.	22
Tabela 4: Estudos relacionados à saúde humana em relação a material particulado.	24
Tabela 5: Qualificação do ar referente à concentração de MP ₁₀	25
Tabela 6: Média mensal da concentração de MP _{2,5}	35
Tabela 7: Dias que excederam OMS, EPA e CONAMA Padrão Primário e precipitação correspondente. Fonte: Autora e EMPARN.	35
Tabela 8: Concentração média para cada elemento químico.	39
Tabela 9: Fator de enriquecimento para cada elemento químico.	40
Tabela 10: Valores de referência dos elementos crustais.....	41
Tabela 11 :HQ e CR para cada elemento. Residente em Natal.....	42
Tabela 12: HQ e CR para cada elemento. Trabalhador externo em Natal.....	43

LISTA DE SIGLAS

Al – Alumínio

Br- Bromo

Ca – Cálcio

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

Cl – Cloro

Co – Cobalto

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COV'S – Compostos Orgânicos Voláteis

Cr – Cromo

CTGÁS-ER – Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis

Cu – Cobre

EMPARN – Empresa de Pesquisa Agropecuária

Fe – Ferro

HO₂ – Hidroperóxido

IGSD – Instituto de Governança e Desenvolvimento Sustentável

K – Potássio

Mg – Magnésio

Mn – Manganês

MP – Material Particulado

MP₁₀ - Material Particulado de tamanho aerodinâmico menor que 10µm

MP_{2,5} – Material Particulado de tamanho aerodinâmico menor que 2,5µm

MPS – Material Particulado em Suspensão

Na – Sódio

Ni – Níquel

NO₂ – Óxido Nítrico

OH – Hidróxido

OMS – Organização Mundial da Saúde

P – Fósforo

Pb – Chumbo

PCVC – Poluente Climático de Vida Curta

PNUMA – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

PRONAR – Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar

Pt – Platina

PTS – Partículas Totais em Suspensão

RAIS – The Risk Assessment Information System (Sistema de Informação de Avaliação de Risco)

S – Enxofre

Se – Selênio

Si – Silício

Sn – Estanho

SO₂- Dióxido de Enxofre

Ti – Titânio

US EPA – US Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)

USP – Universidade de São Paulo

Zn – Zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVO GERAL	15
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 ATMOSFERA	15
3.1.1 Atmosfera e a Poluição do Ar	16
3.1.2 Partículas na Atmosfera	18
3.2 MATERIAL PARTICULADO	18
3.2.1 Material Particulado em Suspensão (Atmosférico)	18
3.2.2 Fontes de Emissão	20
3.3 LEGISLAÇÕES PARA QUALIDADE DO AR	22
3.3.1 Legislação Nacional	22
3.3.2 Legislação Internacional	23
4 METODOLOGIA	26
4.1 REGIÃO DE AMOSTRAGEM	26
4.2 AMOSTRAGEM DE MP	27
4.3 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA	29
4.4 ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIO-X	30
4.5 ANÁLISE DE CARBONO NEGRO	31
4.6 DETERMINAÇÃO DAS FONTES	32
4.6.1 Fator de Enriquecimento	32
4.7 ANÁLISE DE RISCO A SAÚDE	33
4.7.1 Risco Relativo de Mortalidade	33
4.7.2 Concentração Elementar	33

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 CONCENTRAÇÃO DE MP _{2,5}	34
5.2 BLACK CARBON	37
5.3 FLUORESCÊNCIA EM RAIO-X	38
5.4 FATOR DE ENRIQUECIMENTO	40
5.5 ANÁLISE DE RISCO À SAÚDE	42
6 CONCLUSÕES	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46
APÊNDICE – DADOS DE GRAVIMETRIA, BLACK CARBON E FRX	49

1 INTRODUÇÃO

Com início na Revolução Industrial, a demanda por soluções tecnológicas para o bem-estar da humanidade trouxe consigo também o conceito de poluição. Nos séculos XVIII e XIX a definição para poluição não era muito importante, assim como suas consequências já que o foco era a produção em massa, considerando que a natureza seria infinita no constante suprimento de matéria prima. Entretanto, já no século XX começaram a haver as primeiras consequências da utilização sem preceitos de matéria natural, como a queima de combustíveis fósseis. Neste mesmo século foi criada a ideia de *desenvolvimento sustentável*, a qual visou intercalar uma relação entre homem e natureza, sendo que ambos não sejam afetados significativamente, ou seja, é um desenvolvimento que supre as necessidades presentes e futuras. Sabe-se que muitos países criaram legislações com a finalidade de diminuir os danos causados inicialmente no passado, mas que mesmo no presente são extremamente significativos.

A poluição sempre esteve presente, mesmo que em forma natural. É fato que a ação antrópica causou e tem causado os maiores danos, e muitas vezes irreversíveis. A poluição afeta o meio físico, biológico e antrópico e por isso deve ser estudada a fim de minimizar seu impacto, ou até mesmo erradicá-la.

O material particulado, de acordo com US EPA (2006), é caracterizado por partículas sólidas ou líquidas presentes no ar, podendo ser formado na atmosfera ou ser emitido diretamente para essa. Sua principal forma de emissão é resultante da combustão de combustíveis fósseis, a qual impacta principalmente a saúde humana. Muitos estudos constataram um crescente índice de doenças respiratórias e cardíacas relacionadas à concentração de MP, e essas doenças afetam principalmente crianças e idosos.

Em pleno desenvolvimento socioeconômico a cidade de Natal tem conquistado um poder aquisitivo maior. Como consequência a frota de veículos tem aumentado significativamente, assim como seu setor industrial. Mesmo sendo uma cidade em expansão, não há muitos registros de estudos relacionados à concentração de material particulado e sua consequência à saúde humana, assim como não há muitos estudos em regiões litorâneas no país. De acordo com OLIVEIRA (2013), alguns estudos (ALVES, ALVES & SILVA, 2009) pontuais já mostram algumas implicações causadas pelo aumento populacional e o crescimento das emissões veiculares, da mesma forma que o seu estudo avalia a qualidade do ar em um ponto da área urbana de Natal.

O presente estudo visa contribuir para o aumento de informação e dados referente ao MP_{2,5} para a cidade de Natal, estudando os efeitos causados a saúde de forma quantitativa e qualitativa por análise em laboratório e análise de dados.

2 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo avaliar e caracterizar a qualidade do ar e o risco à saúde humana através de amostragem na cidade de Natal no estado do Rio Grande do Norte, obtendo uma primeira base de dados de MP_{2,5} para a região.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Realizar amostragem do material particulado de tamanho aerodinâmico menor que 2,5 µm diariamente de 02 de março a 23 de agosto;
- ✓ Realizar análise gravimétrica;
- ✓ Quantificação de Black Carbon através do *Magee Scientific Optical Transmissometer Data Acquisition System*;
- ✓ Análise elementar através da Fluorescência em Raio-X;
- ✓ Analisar a composição do MP para uma região litorânea através dos resultados obtidos no FRX e fator de enriquecimento;
- ✓ Avaliar os resultados e correlacionar com risco à saúde humana a partir das equações de análise de risco carcinogênico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir será apresentada a fundamentação teórica que inicia a dissertação sobre a atmosfera e sua relação com a poluição do ar. Posteriormente o estudo dará ênfase ao material particulado e as legislações vigentes tanto nacional quanto internacional e por fim tratará dos efeitos relacionados a saúde humana.

3.1 ATMOSFERA

Atmosfera é a camada invisível de gases que envolvem a Terra, sendo constituída principalmente por nitrogênio e oxigênio. Ela é composta por cinco camadas concêntricas, respectivamente denominadas: troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera (RESENDE, 2007).

Dividida em camadas com propriedades físico químicas, a atmosfera apresenta diferentes temperaturas de acordo com a distância em relação ao solo. A primeira camada é denominada troposfera, a qual possui cerca de 16 quilômetros em relação ao nível do mar e há significativa mudança de temperatura, já que com o aumento de altitude há a diminuição desta. Esta camada, por ser a única em contato com a crosta terrestre, se torna o elemento básico para a sobrevivência de todos os seres vivos, principalmente os aeróbicos devido ao fato de utilizarem O_2 em sua respiração. Acima desta camada encontra-se a tropopausa que possui uma temperatura constante e em seguida inicia-se a estratosfera, que diferentemente da troposfera, possui temperatura em ascensão juntamente com a altitude. De acordo com ROCHA, ROSA & CARDOSO (2005), o fenômeno é causado pelas moléculas de ozônio que absorvem radiação ultravioleta, porém a partir de determinado ponto a temperatura volta a decrescer (mesosfera) e depois volta novamente a crescer (termosfera). A figura 1 representa todas as camadas da atmosfera em relação a altitude, temperatura e pressão.

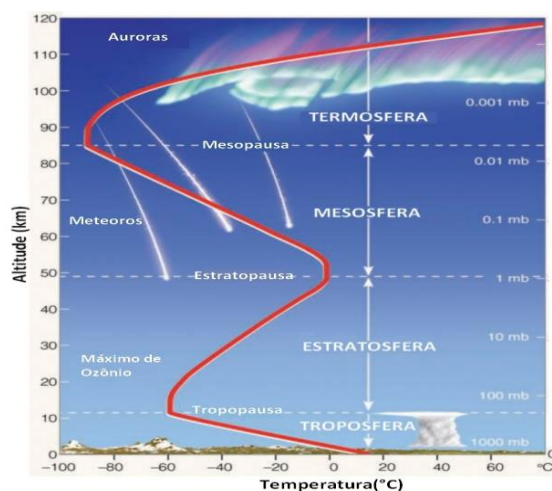


Figura 1: Camadas da atmosfera e algumas propriedades físicas
Fonte: Adaptado de ROCHA, ROSA & CARDOSO (2005).

A atmosfera é composta por gases, material sólido em dispersão, poeira em suspensão, pólen, micro-organismo, vapor d'água e outros, ou seja, há matéria gasosa, sólida e líquida o que aumenta ainda mais a possibilidade de concentração de poluição de toda espécie. Essas composições são estudadas principalmente na troposfera, já que é nela que se concentram as maiores transformações físico químico e biológicas desses componentes, as quais mantêm a atmosfera em estado estacionário.

3.1.1 Atmosfera e a Poluição do Ar

A resolução nº 3 de 28/06/1990 do CONAMA considera como poluente atmosférico *“qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os*

níveis estabelecidos, e que torne ou possa tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danosos aos materiais, à fauna, e à flora, ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.”

A fim de manter a atmosfera com seus compostos e partículas, existem duas fontes que fornecem esse alimento, as naturais e as antrópicas. Nas naturais incluem-se emissões vulcânicas e reações microbiológicas, já as antrópicas são de natureza humana como chaminés, transporte e geração de energia. A fonte pode ser classificada ainda como pontual, ou seja, quando há um ponto fixo de emissão ou difusa, quando essa emissão é espalhada. Pode-se relacionar a essas fontes uma chaminé fixa em uma indústria e um automóvel, respectivamente. A partir desses parâmetros classificam-se os poluentes como primário ou secundário. Poluente primário é aquele composto que chega à atmosfera pela emissão direta por uma fonte natural ou antrópica. Poluente secundário é o composto formado como produto de uma reação entre compostos existentes na atmosfera (ROCHA, ROSA & CARDOSO, 2005), como mostrado na tabela 1.

Tabela 1: Classificação dos poluentes atmosféricos.

Classificação	Exemplos
MATERIAL PARTICULADO	Poeiras, fumaças, fumos, névoas
GASES E VAPORES	CO, CO ₂ , SO ₂ , O ₃ , NO _x , HC, NH ₃ , CL, H ₂ S.
POLUENTES PRIMÁRIOS	CO, SO ₂ , CH ₄ , NH ₃ , CL, H ₂ S.
POLUENTES SECUNDÁRIOS	O ₃ , aldeídos, sulfatos, ácidos orgânicos, nitratos orgânicos.
POLUENTES ORGÂNICOS	HC, aldeídos, ácidos orgânicos, nitratos orgânicos, partículas orgânicas.
POLUENTES INORGÂNICOS	CO, CO ₂ , SO ₂ , NO _x , poeira mineral, névoas ácidas e alcalinas.

Fonte: Adaptado, ASSUNÇÃO, 1998.

NEVERS (2000) explicita que partículas de poluentes não são quimicamente uniformes e sim possuem uma grande variedade de tamanhos, formas e composição química, assim alguns são altamente nocivos à saúde e afetam a visibilidade mais do que outros. A maioria das partículas em suspensão na atmosfera possui diâmetro de 0,01 a 100µm e são produzidas por processos de combustão, evaporação e condensação (dos gases principalmente), sendo impossível de serem criadas por processos mecânicos. Essas partículas ainda possuem distinção quanto a sua forma física, pois algumas podem ser partículas sólidas, enquanto outras são líquidas ou gasosas. A vida útil, ou tempo de residência, na atmosfera por substâncias de traço é determinada pela velocidade dos mecanismos de decomposição, assim como sua distribuição espacial. Substâncias com decomposição lenta e vida útil alta (anos) podem ser dispersas ao redor do mundo apenas pelo vento e alcançam muitas regiões da troposfera. Já as de média vida útil (meses) são misturadas dentro de um hemisfério e apresentam diferentes concentrações entre norte a sul do globo. O aparecimento de componentes de curta duração

(horas ou menos), como OH e HO₂ são determinados pela composição e mecanismos de decomposição do local (BAUMBACH, 1996).

3.1.2 Partículas na Atmosfera

Considerada um grande reator químico, a atmosfera contém compostos altamente reativos, como o oxigênio e outros diversos em pequenas concentrações que podem atuar como reagentes ou catalisadores diante da luz solar, a qual é a fonte de energia para as reações.

Partículas de poeira na atmosfera diferem não apenas no tamanho, mas também em sua composição química devido ao diferente mecanismo que a formou. As partículas mais grossas são tipicamente originadas do vento e de erosões minerais, como cálcio e titânio (BAUMBACH).

BAUMBACH et. al. relata que na atmosfera, aerossóis podem ser formados quando gases reagem um com os outros, como por exemplo, na conversão gás-partícula do SO₂ para partículas de sulfato que frequentemente são neutralizadas pela amônia. A composição química do aerossol na atmosfera é influenciada pelas reações na superfície e envelopes hidratados na atmosfera mais alta e úmida. Tempestades no curso de nuvens cheias de gotículas são lançadas violentamente na direção vertical da coluna de ar por vários quilômetros e podem refletir a condição local da atmosfera.

As partículas presentes na atmosfera espalham luz em diferentes direções devido à diferença de tamanho entre elas. Os diâmetros são comparáveis aos comprimentos de onda da radiação visível e por isso atuam como um ponto emitindo luz. Ou seja, o efeito reduz a visibilidade e a quantidade de radiação solar que chega ao solo. Partículas de diâmetro entre 0,1-10µm atuam como núcleos que condensam vapor d'água e consequentemente formam nuvens, o que as liga diretamente a quantidade de chuva de uma região (ROCHA, ROSA & CARDOSO, 2005).

3.2 MATERIAL PARTICULADO

3.2.1 Material Particulado em Suspensão (Atmosférico)

O termo material particulado aparece na literatura com outras nomenclaturas como: aerossol, material particulado em suspensão, partículas em suspensão e partículas totais em suspensão. Alguns desses termos são definidos pela INTERNATIONAL ORGANIZATION for STANDARDIZATION – ISO (1995):

- Material particulado em suspensão (MPS): conjunto de partículas sólidas e/ou líquidas dispersas no ar. Compreende uma faixa de tamanho de algumas dezenas de nanômetros (nm) até algumas centenas de micrômetros (μm)
- Aerossol: Conjunto de partículas sólidas e/ou líquidas suspensas em um meio gasoso. Geralmente, o tamanho das partículas de aerossóis compreende uma faixa de 0,001 a 100 μm , porém nem todo aerossol pode ser considerado material particulado.

Partículas totais em suspensão (PTS): é uma estimativa da massa de partículas totais em suspensão, obtida através de um amostrador de grande volume (Hi-vol). Considerando o material particulado composto por partículas sólidas, líquidas e gasosas presentes na atmosfera, a quantificação da massa de todas as partículas é denominada Material Particulado Total em Suspensão (MPTS), o qual constitui a medida de massa total por unidade de volume ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Muitas dessas partículas são visíveis a olho nu, como a poeira. Já outras não o são, porém não deixam de ser extremamente significativas quanto à reação que causa ao ambiente e à saúde. As inaláveis possuem diâmetro aerodinâmico inferior a 10 μm (MP_{10}) que devido a sua característica conseguem ficar retidas no trato respiratório superior. Já as partículas com diâmetro aerodinâmico 2,5 μm possuem uma grande probabilidade de atingirem os pulmões e ficarem retidas nele por não terem um mecanismo natural de proteção para movê-las para fora, o que pode provocar danos à saúde. Um valor típico para MP_{10} em um local urbano é de 20-30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, já para $\text{MP}_{2,5}$ são usualmente na faixa de 10-20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (América do Norte) (BAIRD,2000).

Por essa razão, fez-se necessária a classificação de material particulado baseado em seu diâmetro aerodinâmico médio, assim partículas com diâmetro menor ou igual a 2,5 μm são caracterizadas como finas, já as maiores que 2,5 μm são identificadas como grossas, há ainda um novo termo para partículas menores ou iguais a 0,1 μm , denominados particulado ultrafino. A figura 2 demonstra a formação e remoção do particulado na atmosfera.

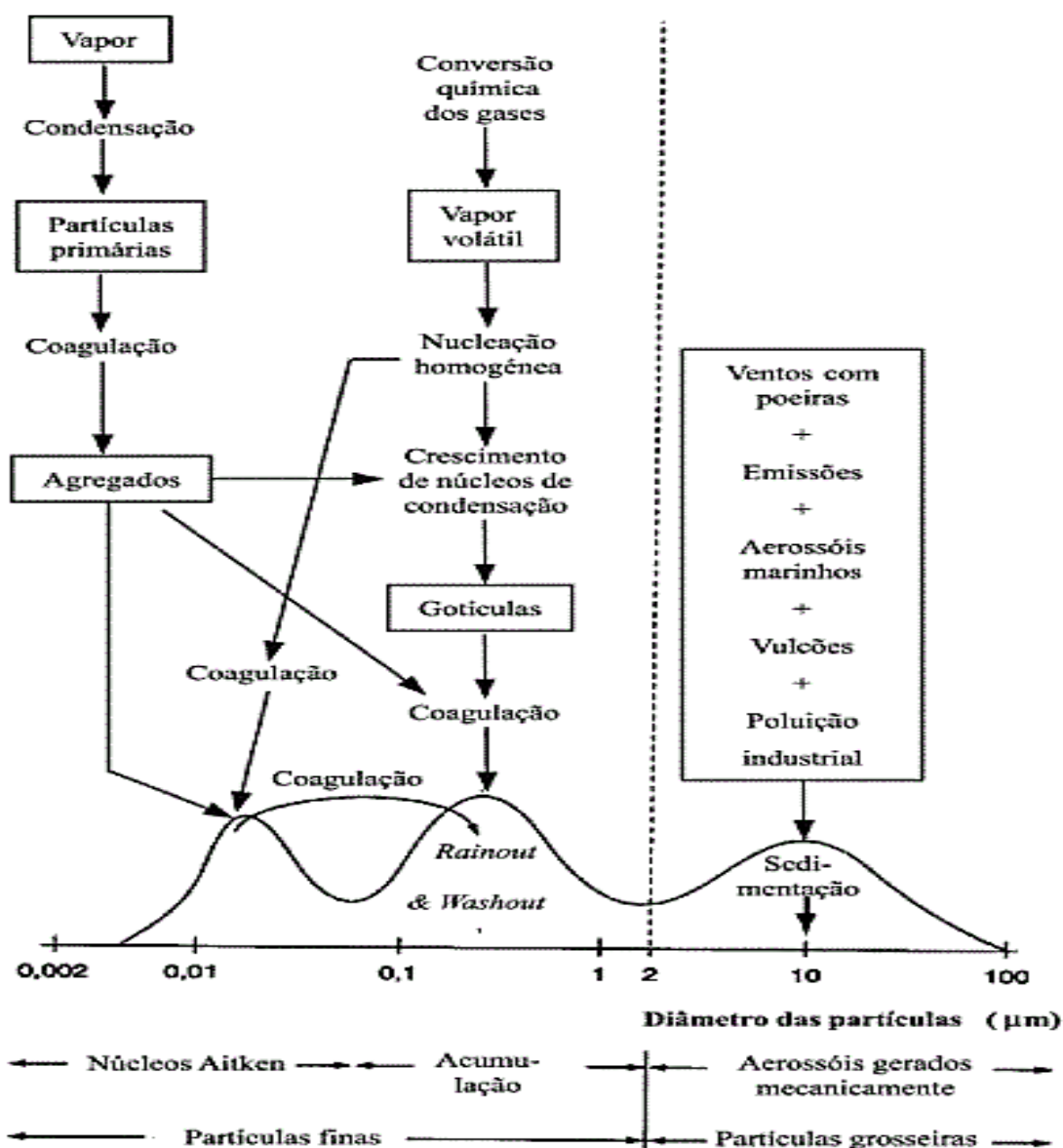


Figura 2: Esquema idealizado sobre propriedades e mecanismos de formação e remoção de partículas na atmosfera.
Fonte: ALVES (2005).

3.2.2 Fontes de Emissão

As fontes emissoras de partículas na atmosfera podem ter origem natural ou por atividades antrópicas. Para fontes naturais podem-se descrever atividades vulcânicas, o vento sobre o continente (suspensão de material sólido) e o vento sobre os oceanos (transporte de pequenas gotículas de água – spray marinho). Vírus e bactérias também são considerados material particulado atmosférico. Processos de combustão e industriais são os que mais classificam fontes antrópicas, assim como o uso de veículos que suspendem poeira e emitem partículas pelo cano de descarga. A tabela 2 mostra como as

atividades humanas interferem na quantidade de material particulado na atmosfera.

Tabela 2: Fontes de emissão global para material particulado atmosférico.

Fontes	Massa estimada (Tg/ano)	Classificação
Natural		
<u>Primária</u>		
Poeira do solo	1500	Principalmente grossa
Spray marinho	1300	grossa
Poeira vulcânica	30	grossa
Material biológico	50	grossa
<u>Secundária</u>		
Gases biogênicos	130	fina
Gases vulcânicos	20	fina
Compostos orgânicos biogênicos	60	fina
NOx (NO, NO ₂ , N ₂ O)	30	fina e grossa
TOTAL ORIGEM NATURAL	3100	
Atividades humanas		
<u>Primária</u>		
Indústria	100	fina e grossa
Fuligem	10	fina
<u>Secundária</u>		
Gás SO ₂	190	fina
Queima biomassa	20	fina
NOx (NO, NO ₂ , N ₂ O)	50	grossa
Compostos orgânicos	10	fina
TOTAL ORIGEM ANTRÓPICA	450	

Fonte: Adaptado de ROCHA, ROSA & CARDOSO (2005).

Assunção (1998) classifica o material particulado de acordo com seu método de formação em quatro classes: poeiras, fumos, fumaça e névoas. As poeiras são partículas sólidas formadas geralmente por processos de desintegração mecânica, com acima de 1 µm, como poeiras de cimento e amianto. Os fumos são partículas sólidas formadas por condensação ou sublimação de substâncias gasosas originadas da vaporização/sublimação de sólidos de pequeno tamanho, como por exemplo, fumos de cloreto de amônia. As fumaças são partículas sólidas, formada na queima de combustíveis fósseis, materiais asfálticos ou madeira. Contêm fuligem (partículas líquidas) e, no caso de madeira e carvão, uma fração mineral (cinzas). São caracterizadas por partículas de diâmetro muito pequeno. Finalmente, as névoas são partículas líquidas produzidas por condensação ou por dispersão de um líquido. Seu tamanho, em geral, é maior que 5 µm e pode-se citar as névoas de pulverização de pesticidas e névoas de operação de pinturas por compressor como exemplos.

Segundo ROCHA, ROSA & CARDOSO, (2005), os processos de combustão constituem as grandes fontes de energia e emissão de compostos para a atmosfera do mundo contemporâneo. Para obter energia e realizar trabalho para as atividades diárias, a sociedade moderna utiliza processos de combustão de materiais com diferentes propósitos. A consequência direta é a deterioração das condições ambientais e de saúde, resultando na mudança da

composição da atmosfera. Assim se faz necessário que a geração de energia e suas consequências sejam amplamente discutidas, a fim de buscar soluções práticas e de menor custo ambiental.

3.3 LEGISLAÇÕES PARA QUALIDADE DO AR

Com a finalidade de prevenção e controle da poluição, os limites legais de concentração de determinados poluentes são impostos para atender aos padrões de qualidade do ar de um determinado local.

3.3.1 Legislação Nacional

A Resolução CONAMA nº05 de 15/06/1989, a qual instituiu o PRONAR, objetivou o controle de poluição atmosférica e prevenção do Brasil. O PRONAR tem como estratégia básica limitar, em escala nacional, os níveis de emissão por tipologia de fonte e poluentes prioritários, reservando o uso de padrões de qualidade do ar como ação complementar de controle, (RESENDE, 2007). Os padrões de qualidade do ar estabelecidos foram transformados na Resolução CONAMA nº03 de 1990, a qual distinguiu em padrões primários e secundários, a fim de legalmente estabelecer limites máximos para a concentração de um poluente atmosférico e proteger a saúde humana e seu bem-estar, como exposto na tabela 3.

Os padrões chamados de primários são requeridos para proteger a saúde pública com uma margem adequada de segurança e são definidos como as concentrações de poluentes que, ultrapassadas poderão afetar saúde da população (CONAMA, 1990). Os padrões secundários para a qualidade do ar especificam um nível de concentração de poluentes necessários para proteger o bem estar público de quaisquer efeitos adversos associados à presença dos poluentes do ar. São definidas como “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, flora, materiais e ao meio ambiente em geral”(CONAMA, 1990).

Tabela 3: Padrões nacionais de qualidade do ar e métodos de referência.

Poluente	Tempo de amostragem	Padrão primário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Padrão Secundário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Método de medição
Partículas totais em suspensão	24 horas (1)	20	150	Amostrador de grandes volumes
	MGA (2)	80	50	

Poluente	Tempo de amostragem	Padrão primário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Padrão Secundário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Método de medição
Dióxido de enxofre	24 horas (1)	35	100	Pararosanilina
	MAA (3)	80	40	
Monóxido de carbono	1 hora (1)	40000(35ppm)	40000(35ppm)	Infravermelho não dispersivo
	8 horas (3)	10000(9ppm)	10000(9ppm)	
Ozônio	1 hora (1)	160	160	Quimiluminescência
Fumaça	24 horas (1)	150	100	Refletância
	MAA (3)	60	40	
Partículas inaláveis	24 horas (1)	150	150	Separação inércia/ filtração
	MAA (3)	50	50	
Dióxido de nitrogênio	24 horas (1)	320	190	Quimiluminescência
	MAA (3)	100	100	

(1) Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano

(2) Média geométrica anual

(3) Média aritmética anual

Fonte – CONAMA (1990).

No Brasil a legislação vigente abrange somente MP_{10} . Por isso faz-se necessária a implementação de limites, estabelecidos por lei, para o $\text{MP}_{2,5}$, a fim de se conscientizar sobre os riscos que podem ser causados a saúde humana.

3.3.2 Legislação Internacional

O Brasil ainda não possui uma legislação referente ao $\text{MP}_{2,5}$, logo estabeleceu-se como referência os padrões da OMS que determina uma concentração anual média de $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ e de $25\mu\text{g}/\text{m}^3$ para 24 horas de exposição. Já para MP_{10} , os padrões da OMS são mais restritivos, pois aplicam o valor máximo de $20\mu\text{g}/\text{m}^3$, enquanto que o padrão brasileiro é de $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ para padrão primário.

Os padrões da US EPA para $\text{MP}_{2,5}$, estabelecem que a média aritmética das médias anuais dos últimos três anos consecutivos não pode ultrapassar $12\mu\text{g}/\text{m}^3$ e a média de três anos das médias de 24 horas não pode ultrapassar $35\mu\text{g}/\text{m}^3$. A União Européia estabeleceu o valor-alvo de $25\mu\text{g}/\text{m}^3$ (média anual), em vigor desde 2010, entendendo-se por valor-alvo um nível fixado, a atingir, na medida do possível, num prazo determinado (OLIVEIRA, 2013).

3.4 EFEITOS NA SAÚDE HUMANA

Normalmente eventos de poluição atmosférica não são noticiados, entretanto, os danos causados a saúde humana através da poluição do ar possuem uma variedade de escalas. Os materiais envolvidos são raramente tóxicos e geralmente não são liberados em grandes concentrações, em relação àqueles que possam causar um desastre ambiental. Seus efeitos frequentemente não resultam de uma exposição aguda, mas sim de repetidas exposições a baixas concentrações por um longo período de tempo (NEVERS, 2000). BAUMBACH (1996) relaciona a nocividade dos poluentes atmosféricos de acordo com os seguintes fatores:

- toxicidade dos poluentes;
- concentração do poluente versus tempo de exposição = dose resposta;
- efeito combinados de vários poluentes;
- condições ambientes como temperatura, radiação, movimento do ar e umidade;
- idade e condições de saúde do indivíduo.

Há uma gama de estudos sendo realizados e publicados sobre os efeitos dos poluentes atmosféricos na saúde humana, como os apresentados na tabela 4. Sabe-se que a maioria dos poluentes são gases totalmente transparentes, com exceção no NO₂, que é marrom, assim a maioria dos efeitos visíveis são causados devido à interação da luz com o material particulado em suspensão.

Tabela 4: Estudos relacionados à saúde humana em relação a material particulado.

Autor	Estudo	Poluente	Efeito na saúde
WANG, Xi (2013)	Associação entre partículas finas, partículas grossas, negro de carbono em um hospital na cidade chinesa.	MP ₁₀ , MP _{2,5} , BC	Aumento nos atendimentos de emergência com o aumento da concentração de poluentes.
MAGARI, Shannon R. (2002)	A Associação da concentração de partículas de metal no ar com variabilidade de frequência cardíaca	MP _{2,5} com metal	Exposição a metais no ar alteram funções cardíacas.
BRUGGE, Doug (2007)	Poluentes de exaustão de veículos motorizados próximo a estradas: Uma revisão de evidências epidemiológicas de riscos para a saúde cardíaca e pulmonar	MP _{2,5} , BC, CO e NO _x	Desenvolvimento de asma e redução da função pulmonar em crianças.
CAO, Junji (2012)	Constituintes de material particulado fino e mortalidade	MP _{2,5} , carbono orgânico e carbono	Relação com mortalidade, doenças

	Estudo	Poluente	Efeito na saúde
	cardiopulmonar em uma cidade chinesa fortemente poluída	elementar	cardiovasculares e respiratórias.
ANDERSON, Jonathan O. (2012)	Limpeza do ar: a avaliação dos efeitos da poluição do ar partículas sobre a saúde humana	MP	Efeitos cardiovasculares, respiratórios.

Fonte – A autora.

O material particulado inalável é um dos principais poluentes responsáveis pelas causas de óbitos e internações hospitalares descritos pela literatura, sendo que as partículas respiráveis (diâmetro menor que 2,5 μm) possuem a capacidade de penetrar pelas vias aéreas e atingir as porções mais profundas do sistema respiratório, desencadeando reações inflamatórias nos alvéolos pulmonares (OLIVEIRA, 2013). Segundo RESENDE (2011), pessoas com doenças respiratórias ou do coração, crianças e idosos ao entrarem em contato com essas partículas aumentam o risco de morte, devido ao fato de estarem mais expostos as doenças, ou no caso de crianças, em virtude da formação dos pulmões, que acabam exigindo maior atividade e por consequência, maior absorção de partículas.

As exposições em curto prazo podem prejudicar e ainda aumentar a irritabilidade de uma doença respiratória como a asma, provocando uma eventual falta de ar. Já as exposições em longo prazo causam possíveis mortes prematuras e doenças respiratórias crônicas, como no caso de um trabalhador no manejo e corte da cana de açúcar, ou de um atendente de posto de combustível, em ambos os casos há exposição diária e inúmeros poluentes que ficam suspensos no ar serão consequentemente inalados pelos trabalhadores. Estudos demonstram que o material particulado em áreas urbanas se relaciona diretamente com a quantidade de mortes e hospitalizações relacionadas a doenças cardíacas e pulmonares, como a Faculdade de Medicina da USP demonstrou um aumento de 23% do número de admissão de crianças menores de 13 anos em prontos socorros em São Paulo, nos dias em que as concentrações de partículas inaláveis chegaram a 95 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Sendo também verificado um aumento de 13% na mortalidade de idosos com concentrações de MP_{10} na ordem de 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

A fim de conscientizar e informar o grau de tolerância ao MP_{10} a CETESB criou uma tabela que traz referências a serem seguidas para que a qualidade do ar possa alcançar um nível habitável.

Tabela 5: Qualificação do ar referente à concentração de MP_{10} .

Qualificação do ar	Concentração MP_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Efeitos à saúde
Boa	0-50	Sem efeitos.
Regular	51-150	Sem efeitos.
Inadequada	151-250	Leve agravamento em pessoas suscetíveis a doenças respiratórias e cardíacas ou pequenas irritações em pessoas saudáveis.
Má	251-420	Decréscimo da resistência física e

Péssima	421-500	agravamento dos sintomas em pessoas suscetíveis a doenças respiratórias e cardíacas. Sintomas na população sadia. Aparecimento de doenças, agravamento de sintomas. Decréscimo de resistência em pessoas saudias.
Crítica	501-600	Morte prematura de pessoas susceptíveis a doenças cardíacas e respiratórias e de idosos. Sintomas adversos em pessoas saudias.

Fonte- CETESB (2013).

Capitais como Curitiba e São Paulo já possuem limites de concentração para MP₁₀, porém ainda existem muitos estados que ainda não estabeleceram esses limites e tão pouco algum estudo sobre o impacto do MP foi feito. Há a necessidade da implementação de medidas que devem ser determinadas tanto para MP₁₀ quanto para MP_{2,5}.

4 METODOLOGIA

Para se examinar o material particulado emitido ou contido no ar ambiente devem-se seguir alguns fatores que são relevantes de acordo com BAUMBACH (1996), entre eles:

- concentração de massa total contida no material particulado;
- concentração da parcela fina das partículas;
- distribuição de tamanhos;
- composição química.

Na qualidade do ar tanto partículas sedimentáveis, ou não, são de grande interesse, principalmente as que ficam em suspensão, pois uma vez respiráveis esses poluentes podem ser transportados pelo corpo humano.

4.1 REGIÃO DE AMOSTRAGEM

Localizado no nordeste brasileiro, a estação de captação de material particulado situa-se no estado do Rio Grande do Norte. A cidade de Natal possui 869.954 habitantes, segundo estimativa do IBGE 2015, estando a 33m acima do nível do mar e com vegetação tabuleiro litorâneo. O clima é tropical com variação média máxima de temperatura de 29,7°C e mínima de 23,5°C. O período de amostragem (de março a agosto) abrangeu a época mais chuvosa na região, entre abril e junho.

Os amostradores foram instalados na Avenida Capitão-Mor Gouveia, no bairro Lagoa Nova, a latitude 5° 49' 26'' sul e longitude 35° 13' 34'' oeste, no CTGÁS-ER (Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis) a

aproximadamente 10km de distância do mar. A avenida é utilizada como rota de ônibus locais, intermunicipais e interestaduais, além de caminhões que descarregam produtos alimentícios no CEASA. A localização também é estratégica, pois liga a zona norte à zona sul da cidade de Natal. Está próxima também a Petrobrás UO-RNCE e ao Parque Natural Municipal Dom Nivaldo Monte. A figura 3 demonstra detalhadamente a aproximação do local de amostragem com o mar e sua relação com as áreas ao redor do amostrador. A amostragem teve início no dia 02 de março de 2015 e finalizou no dia 23 de agosto de 2015.

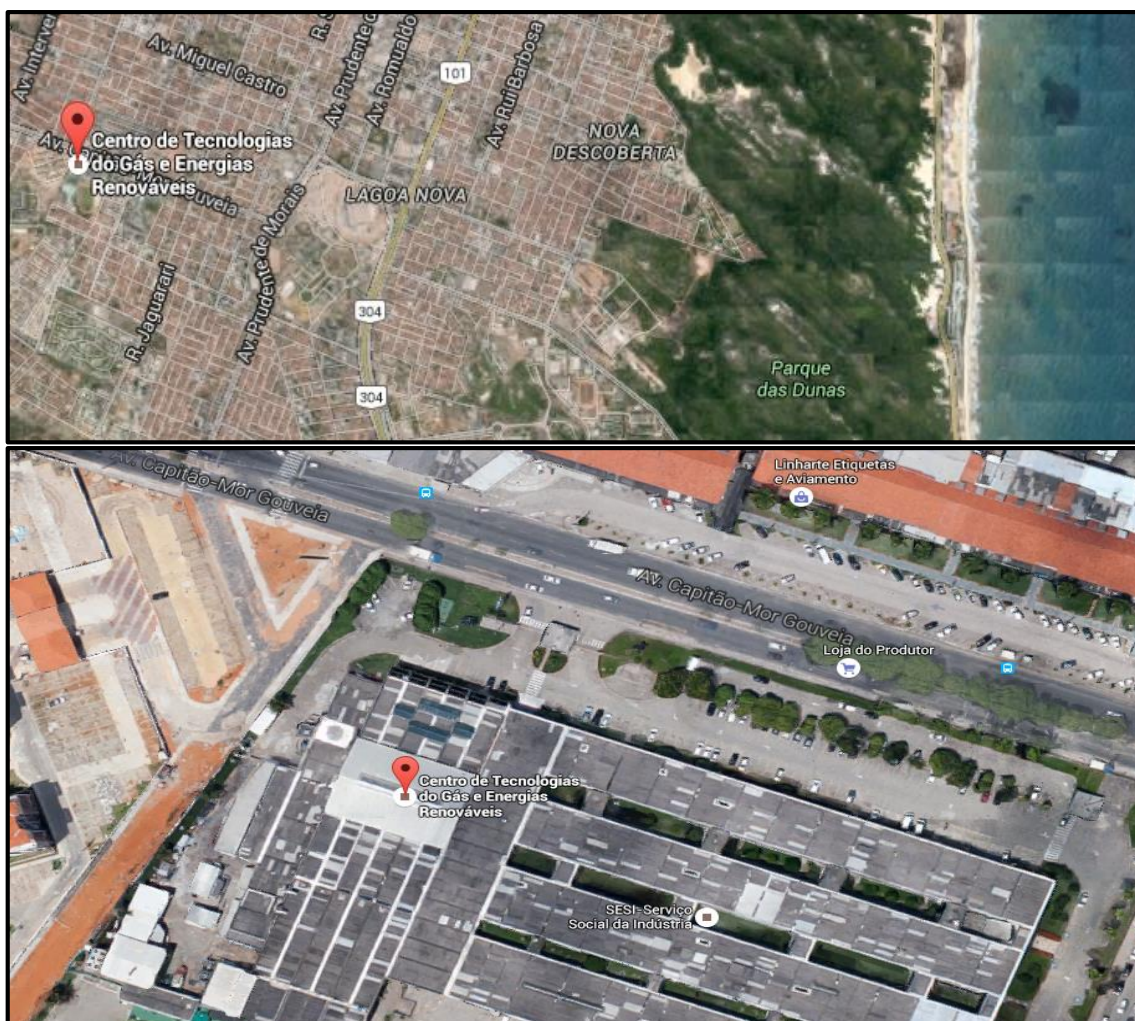


Figura 3: Localização do amostrador.

Fonte: Google Maps (2015).

4.2 AMOSTRAGEM DE MP

As amostragens ocorreram entre 02 de março e 23 de agosto de 2015, sendo que foram amostradas em um período de 24 horas. Para cada período um novo filtro é substituído no impactador Harvard LVS (Low Volume Sampler)

e o posterior é devidamente embalado para evitar a proliferação de possíveis fungos. O impactador e o local de amostragem podem ser verificados na figura 4. O equipamento é projetado para captar material inalável como MP₁₀ e MP_{2,5}, sendo que primeiramente somente o MP grosso fica retido. Posteriormente, as partículas de tamanho aerodinâmico menor ou igual a 2,5 µm são capturadas pelo filtro. O filtro de polycarbonato utilizado é o Nucleopore Track – Etch Membrane de 37mm da marca Whatman, que possui alta resistência química e estabilidade térmica.



Figura 4: Impactador Harvard aberto com o local do filtro. Local de amostragem do impactador.
Fonte: A autora.

As observações diárias foram devidamente anotadas em folhas de campo, as quais possuem as seguintes informações em relação aos dados do experimento:

- dia: amostragem realizada diariamente, inclusive aos sábados e domingos.

- hora: entre 8h00 e 9h00 da manhã.

- fluxômetro: medição da velocidade do ar.

- notas: local onde se descreve a nomenclatura destinada a cada filtro.

A folha de campo ainda possui informações sobre o projeto, como local, situação, responsáveis e data de entrada da folha. Essas informações são de extrema importância para que o projeto se mantenha organizado devido à quantidade de amostragens realizadas. Os filtros são individualmente alocados em placas de petri que o restringem ao contato com o meio. A cada dez filtros o décimo primeiro é denominado “branco”, pois este é utilizado como parâmetro de pesagem e calibração para os aparelhos envolvidos na análise.

O envio de filtros para o Rio Grande do Norte foi contabilizado em 66 filtros a cada um mês e meio, os quais possuem duração de 2 meses de amostragem.

4.3 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

A facilidade tanto para a análise quanto para os cálculos faz da análise gravimétrica um ótimo método para amostragem quando realizado com cuidado, já que devido a sua realização demorada pode ocasionalmente gerar erros, os quais são acumulativos e formam uma cadeia de erros.

A análise gravimétrica é um método analítico quantitativo, o qual envolve a pesagem de um elemento ou um composto na forma mais pura possível e está baseada na medida indireta da massa dos constituintes da amostra. Com a massa depositada obtida e, conhecendo-se o volume total de ar amostrado no coletor de material particulado, é possível calcular a concentração média na atmosfera.

Para amostragem de $MP_{2,5}$ os filtros devem ser colocados em placas de petri abertas com a superfície brilhante voltada para cima e destinados ao dessecador por no mínimo 24 horas antes da pesagem. O programa utilizado é o SartoCollect 1.0, o qual determina o peso inicial e final do filtro em relação ao valor apresentado na balança. Antes de se colocar o filtro na balança, este deve passar pelo neutralizador estático por 5 segundos, a fim de retirar qualquer carga eletrostática ou umidade que possam interferir na pesagem. Esses procedimentos podem ser observados segundo a figura 4.



Figura 5: Balança analítica (primeira figura a esquerda), filtro em placa de petri identificada (segunda figura abaixo da esquerda) e dessecador (figura a direita).

Fonte: A autora.

O processo de pesagem individual dos filtros ocorre em sistema de triplicata a fim de diminuir a cadeia de erros que podem ser obtidos devido a

fatores externos. O ambiente também é monitorado para que a umidade se mantenha em $\pm 50\%$ e a temperatura a $\pm 20^\circ\text{C}$. Para o cálculo de concentração de material particulado utiliza-se a seguinte equação:

$$MP_{2,5}(\frac{\mu g}{m^3}) = \frac{\text{massa depositada}(\mu g) \cdot 1000}{\text{Vazão}(10L \cdot \text{min}^{-1}) * \text{Período de coleta}(\text{min})}$$

Equação (1)

4.4 ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A espectrometria de fluorescência de raios-X dispersiva é comumente utilizada para a análise de material particulado objetivando-se conhecer as proporções de cada elemento que se encontra presente no filtro, tendo como vantagem a não destruição da amostra.

O elemento contido no filtro é excitado, ou seja, o átomo fundamental ao receber energia externa a absorve promovendo elétrons a níveis mais energéticos e assim ao um “estado excitado”, com a ajuda de raio-x monocromático. Quando excitado dessa maneira, cada elemento emite um raio-x característico (fluorescência em raios-X), do qual o comprimento de onda ou energia é usado para identificação e definição da intensidade do elemento de massa da superfície do filtro examinado, os quais determinam os elementos que estão contidos neste (BAUMBACH, 1996).

Utilizando o Espectrômetro de Bancada EDXRF PANalytical MiniPal4 juntamente com o software do equipamento, pode-se chegar a concentração elementar de aerossol de sódio até urânio. O equipamento possui 12 posições de amostragem e fornece energia dispersiva de fluorescência de raio-x. O resultado é dado em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e a partir dele é possível calcular o fator de enriquecimento e as análises de risco a saúde.



Figura 6: Equipamento Espectrômetro de bancada EDXRF PANalytical MiniPal4.

Fonte: A autora.

4.5 ANÁLISE DE *BLACK CARBON*

A decomposição do metano na troposfera e na estratosfera leva a formação do monóxido de carbono, o qual é também formado por vários outros processos como a oxidação de hidrocarbonetos de árvores coníferas e através do solo em regiões quentes. A fonte antropogênica se concentra principalmente pela combustão incompleta e particulados a partir de motor de veículos. Medições de um perfil vertical de CO em diferentes localizações, demonstraram que a concentração de CO diminui com o aumento da altitude, o que indica que sua maior concentração está na troposfera (BAUMBACH, 1996).

De acordo com PNUMA, um estudo conduzido pela IGSD concluiu que o segundo maior poluente causador de impacto para as mudanças climáticas é o carbono negro. A análise também evidenciou que seu potencial poluidor é duas vezes maior do que já se apresentava, logo diminuir a sua emissão é muito importante para a redução das mudanças climáticas, pois é um poluente climático de vida curta (PCVC). A redução do carbono negro traz muitos benefícios à saúde humana, pois é um grande causador de doenças respiratórias, assim como também oferece um significativo benefício às plantas e conseqüentemente a agricultura com o aumento de produtividade.

O procedimento padrão para análise quantitativa de *Black Carbon* utiliza o equipamento SootScan em filtros de quartzo com auxílio do analisador de fuligem de bancada *Magee Scientific Optical Transmissometer Data Acquisition System*. O equipamento contém duas fontes de luz com 880nm e 370nm de comprimento de onda, sendo que o primeiro fornece a medição quantitativa de *black carbon* e o segundo a qualitativa em relação aos compostos orgânicos aromáticos. Dessa forma, determina-se a distribuição das fontes da amostragem de MP_{2,5}.

$$BC \left(\frac{\mu g}{m^3} \right) = \frac{\text{Área}(cm^2).ATN}{Vol.(m^3).Sigma}$$

(Equação 2)

Para determinação da concentração de BC em $\mu g/m^3$ utiliza-se a equação 2, na qual “ATN” é o valor de atenuação medido pela lâmpada do comprimento de onda do infravermelho, “Área” refere-se ao valor da área útil do filtro, que para 37 mm considera-se 30 mm de diâmetro para o cálculo, “Vol.” o volume de ar que passou pelo amostrador na coleta e “Sigma” constante de transmissão da luz para cada material determinada pelo fabricante, neste caso utiliza-se o valor de 8,3 (quartzo ou policarbonato)(POLEZER,2013).



Figura 7: Equipamento SootScan.
Fonte: A autora.

Devido à diversidade de filtros, com diâmetros variáveis que o *SootScan* analisa, é necessária a calibragem para o filtro de 37 mm. Nesse processo é utilizado o filtro intitulado “branco”, o qual servirá de base juntamente com o filtro em branco do equipamento, assim as lâmpadas se ajustarão ao modelo do filtro. É indispensável a calibração antes de qualquer medição, mesmo que essa tenha sido pausada. O procedimento é realizado em triplicata, logo o valor utilizado é a média dos três valores encontrados.

4.6 DETERMINAÇÃO DAS FONTES

4.6.1 Fator de Enriquecimento

Definido por GRESENS (1967) como a dupla razão normalizada para um elemento de referência (RE), o fator de enriquecimento (FE) é utilizado como uma ferramenta para analisar a extensão da poluição por metais (AMORIN, 2004). Quando o valor do FE é igual ou menor a 1 diz-se que a fonte é de origem natural, porém se o valor for igual ou superior a 10 a fonte é antropogênica.

Segundo a equação 3 o “x experimental” é a concentração do elemento da amostra, o “x ref. experimental” é a concentração do elemento de referência, o qual é encontrado na amostra, já o “x crustal” se refere a concentração do elemento estudado na natureza e por fim o “x ref. crustal” é a concentração do elemento de referência encontrado na amostra (MOLNAR, 1993).

Si, Fe e Al são utilizados como elementos de referência com o propósito de normalização e para o elemento de referência FE é igual a 1.

$$FE = \frac{\frac{x_{experimental}}{x_{ref.experimental}}}{\frac{x_{crustal}}{x_{ref.crustal}}}$$

(Equação3)

4.7 ANÁLISE DE RISCO A SAÚDE

4.7.1 Risco Relativo de Mortalidade (RRM)

O risco relativo (RR) mede o excesso de risco para um determinado dano nos indivíduos expostos a um fator de risco, comparando aos que não foram expostos.

A fim de estimar a mortalidade através do efeito da poluição no ar, o RRM quantifica a agressão à saúde através do MP fino que agride em forma de doenças respiratórias e cardiovasculares. O RRM é o risco relativo de morte de 6% para o acréscimo na concentração média diária anual acima de 10µg/m³ para o incremento adicional de 10µg/m³. Deve-se conhecer a concentração média anual do qual se subtrai o valor limite recomendável, porém nesse estudo foi feita apenas uma previsão de como o RRM irá se comportar, pois ao invés de se ter uma concentração para um ano, será obtido somente para 6 meses.

$$RRM = (Concentração\ média\ anual - 10) \cdot 0,06\%$$

(Equação 4)

(SALDIVA, P. H. N. et al,2009)

4.7.2 Concentração Elementar

A fim de determinar os riscos causados à saúde humana em razão da exposição à poluição e principalmente a concentração elementar, são definidos em relação à probabilidade de o indivíduo contrair câncer ou outras doenças não relacionadas: CR risco carcinogênico e HQ risco não carcinogênico, os quais podem ocorrer por inalação, ingestão ou contato térmico. A US EPA criou um cálculo de estimativa por inalação, o qual se encontra no guia que prevê riscos à saúde (US EPA(A), US EPA(F)).

$$HQ = \frac{CDI_{HQ}}{RFCi}$$

(Equação 5a)

$$CDI_{HQ} \left(\frac{mg}{m^3} \right) = \frac{C \left(\frac{\mu g}{m^3} \right) ET \left(\frac{horas}{dia} \right) EF \left(\frac{dias}{anos} \right) ED(anos)}{ED(anos)} \cdot \frac{1\ dia}{24\ horas} \cdot \frac{1\ ano}{365\ dias} \cdot \frac{1000\mu g}{1mg}$$

(Equação 5b)

$$CR = IUR \cdot CDI_{CR}$$

(Equação 6a)

$$CDI_{CR} \left(\frac{mg}{m^3} \right) = \frac{C \left(\frac{\mu g}{m^3} \right) ET \left(\frac{horas}{dia} \right) EF \left(\frac{dias}{anos} \right) ED(anos)}{LT(anos)} \cdot \frac{1 dia}{24 horas} \cdot \frac{1 ano}{365 dias}$$

(Equação 6b)

Sendo:

ED: Duração da exposição;

EF: Frequência da exposição;

ET: Tempo de exposição (horas/dias);

LT: Expectativa de vida (anos);

C: Concentração dos elementos no ar ($\mu g/m^3$);RfCi: Concentração de inalação (mg/m^3);IUR: Risco unitário de inalação ($1/(\mu g/m^3)$)

A partir desses métodos pode-se determinar o grau associado ao risco que a poluição local pode causar. Se CR for menor a 10^{-6} o limite é insignificante e não se considera um risco, para CR entre 10^{-6} e 10^{-4} o risco se torna aceitável e para CR maior que 10^{-4} há necessidade de remediação, pois se apresenta como um risco real. Já para HQ, o risco não carcinogênico, maior que 1, considera-se um risco fora do nível seguro (US EPA(A), US EPA(F)).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CONCENTRAÇÃO DE $MP_{2,5}$

A amostragem de material particulado resultou em 189 filtros (N), porém somente 112 foram analisados, pois muitos não corresponderam as especificações das análises. Primeiro devido a manchas e sujeira presentes nos filtros. Além disso, algumas análises mostraram que muitos dos filtros foram amostrados fora dos padrões de vazão (entre 8 e 12 L/min) e tempo (entre 22 e 26 horas). Desta forma, estes filtros foram excluídos, pois afetariam a qualidade do resultado desse estudo.

A tabela 6 apresenta os valores médios de $MP_{2,5}$ encontrados nos meses de março a agosto de 2015, assim como o desvio médio de cada período. A concentração de $MP_{2,5}$ foi calculada de acordo com a equação 1. A tabela completa referente a concentração diária de $MP_{2,5}$ encontra-se no Apêndice.

Tabela 6: Média mensal da concentração de MP_{2,5}.

MP _{2,5} Mensal (µg/m ³)	Mês	Desvio
14,97	Março	1,45
9,48	Abril	0,71
5,59	Maio	1,06
3,38	Junho	0,94
11,27	Julho	1,34
8,73	Agosto	0,73

Comparando-se os valores obtidos aos padrões estipulados pela OMS, nos meses de março e julho a concentração média de MP_{2,5} ultrapassou a marca de 10 µg/m³. Entretanto, os meses de abril, maio e agosto, também ultrapassaram o limite da OMS, EPA (12 µg/m³) e CONAMA padrão primário (50 µg/m³) apenas em alguns dias, como pode ser observado na tabela 7.

Equiparando-se com um estudo recente de 2012, para a cidade de Natal (OLIVEIRA). Onde os valores médios mensais extrapolaram a variação entre 2,84 µg/m³ e 7,89 µg/m³, observa-se que houve um aumento na concentração de MP_{2,5}.

Áreas litorâneas como Istambul apresentam variação de 23,8 µg/m³ a 81,5 µg/m³ (ONAT, SAHIN & AKYUZ, 2013) e México entre 60 µg/m³ e 93 µg/m³ (MUGICA-ALVAREZ, 2013), as quais são muito superiores, em concentração, em relação a cidade de Natal. No entanto, nos dias 24 de março e 07 de abril as concentrações (70,98 µg/m³ e 62,79 µg/m³, respectivamente), se aproximaram dos valores do México, considerado um dos países com maior poluição atmosférica do mundo devido à Cidade do México (GF). A tabela 7 apresenta os dias que ultrapassaram os valores máximos de MP_{2,5} de acordo com a OMS, US EPA e CONAMA padrão primário.

Na figura 7 encontram-se os valores diários de material particulado entre os dias 03 de março e 23 de agosto de 2015. Assim como a precipitação acumulada por dia nesse mesmo período.

Tabela 7: Dias que excederam OMS, EPA e CONAMA Padrão Primário e precipitação correspondente. Fonte: Autora e EMPARN.

Data	MP _{2,5} (µg/m ³)	Precipitação(mm)
06/mar	34,42	66,2
08/mar	14,79	9
13/mar	37,16	2,9
16/mar	35,52	0
17/mar	25,84	0
18/mar	15,98	0
19/mar	15,89	3,7
24/mar	70,98	35,6
26/mar	20,63	0
07/abr	62,79	0
08/abr	26,84	4,8
09/abr	27,63	19,9
22/mai	11,16	0
05/jul	33,09	18
07/jul	27,02	0

Data	MP2,5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Precipitação(mm)
09/jul	21,92	0
17/jul	17,11	46,4
27/jul	31,26	66,6
31/jul	11,92	2,1
05/ago	12,57	0
06/ago	10,49	1,2
09/ago	14,31	0,2
10/ago	21,12	0
13/ago	20,89	3,8

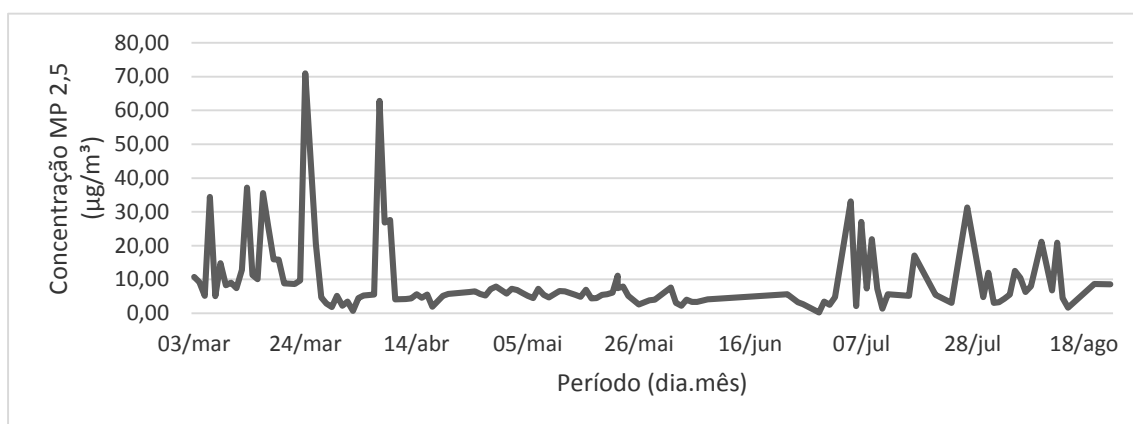


Figura 8:Concentração diária de MP_{2,5}.

Pode-se contrapor a média mensal da concentração de MP_{2,5} com a precipitação acumulada (figuras 8 e 9). Assim constata-se que nos meses de março e julho, os quais correspondem ao período com maior concentração de aerossol, também concentram a maior precipitação, de aproximadamente 300mm. Esse resultado pode ser explicado pelo fenômeno de “*rainout*”, no qual gases e partículas de MP_{2,5} são incorporados as gotas de chuva dentro da nuvem. Dessa forma o material continua suspenso na superfície. Outro fator pode ser o “*washout*”, que incorpora partículas de material particulado suspenso abaixo das nuvens de chuva quando caem. Essas duas situações podem explicar a alta concentração de MP_{2,5} no dia 24 de março que foi o mês com maior precipitação. Esse resultado é contrário ao que se esperava, pois grandes concentrações de MP_{2,5} normalmente acontecem em períodos secos, já que toda a fuligem expelida fica no nível da cidade, ocasionando inclusive inversões térmicas. No dia 07 de abril não houve nenhuma precipitação e a concentração foi a segunda maior dentre os 6 meses de amostragem, sendo que esse resultado era mais esperado, pois em dias mais secos a concentração de material particulado tende a ser maior.

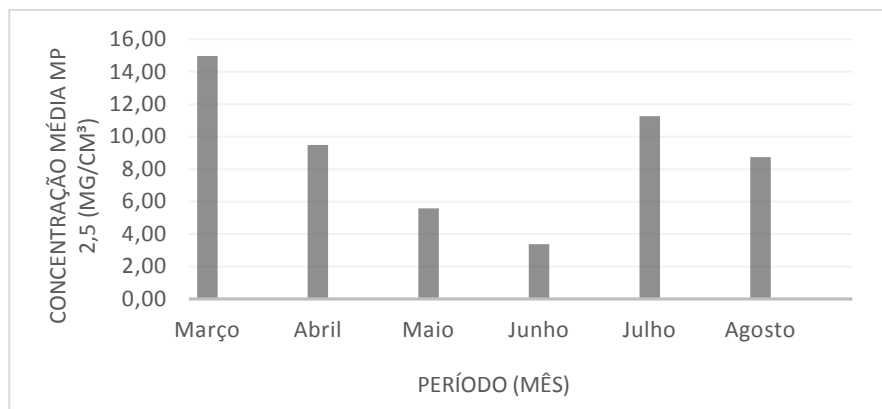


Figura 9:Concentração média mensal de MP_{2,5}

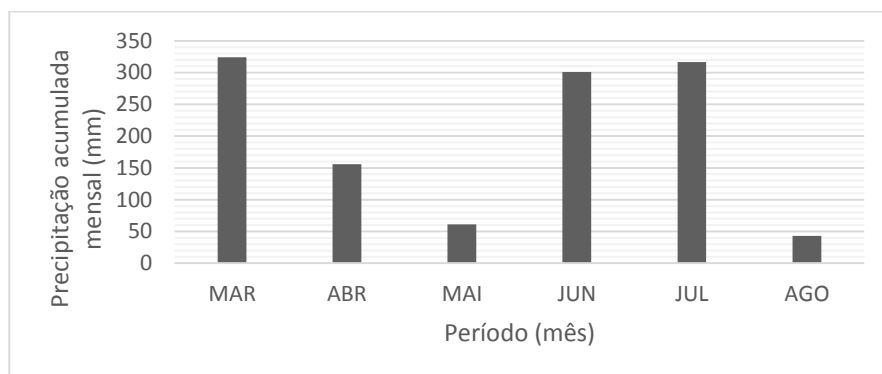


Figura 10:Precipitação acumulada mensal.

5.2 BLACK CARBON

Através do transmissômetro, pode-se proporcionar a atenuação óptica e concentração de BC em aproximadamente 30 segundos para cada filtro. É um método não destrutivo e não há necessidade da utilização de gases, por essa razão os filtros podem ser analisados inclusive após a amostragem. O método OT21 está de acordo com a EPA MP_{2,5} (Método Federal de Referência), o que possibilita a análise sobre filtros já arquivados, por se tratar de material não volátil.

A análise dos resultados foi feita de acordo com a equação 2 e a análise no SootScan é resultado da atenuação do infravermelho, o qual corresponde a 880nm de comprimento de onda, proporcionando a concentração quantitativa de carbono negro. A partir da figura 11 pode-se observar que o mês de junho apresentou a maior concentração de BC, de aproximadamente 1,18µg/m³.

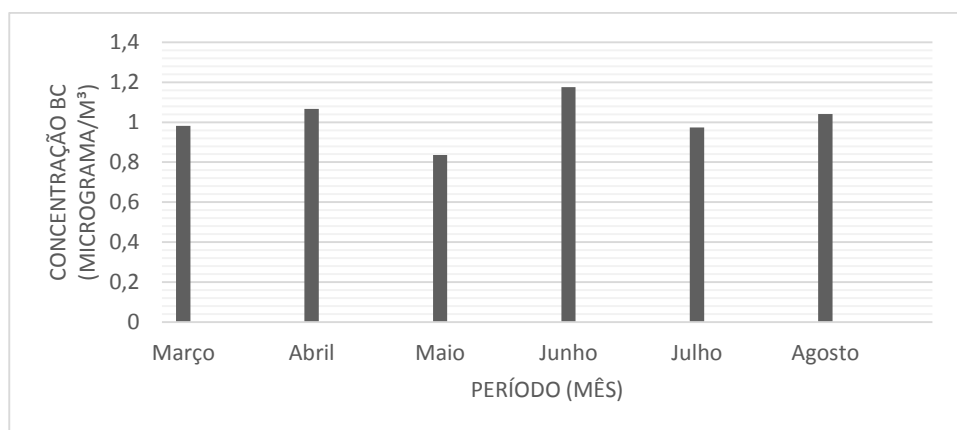


Figura 11:Concentração de BC de 03 de março a 23 de agosto.

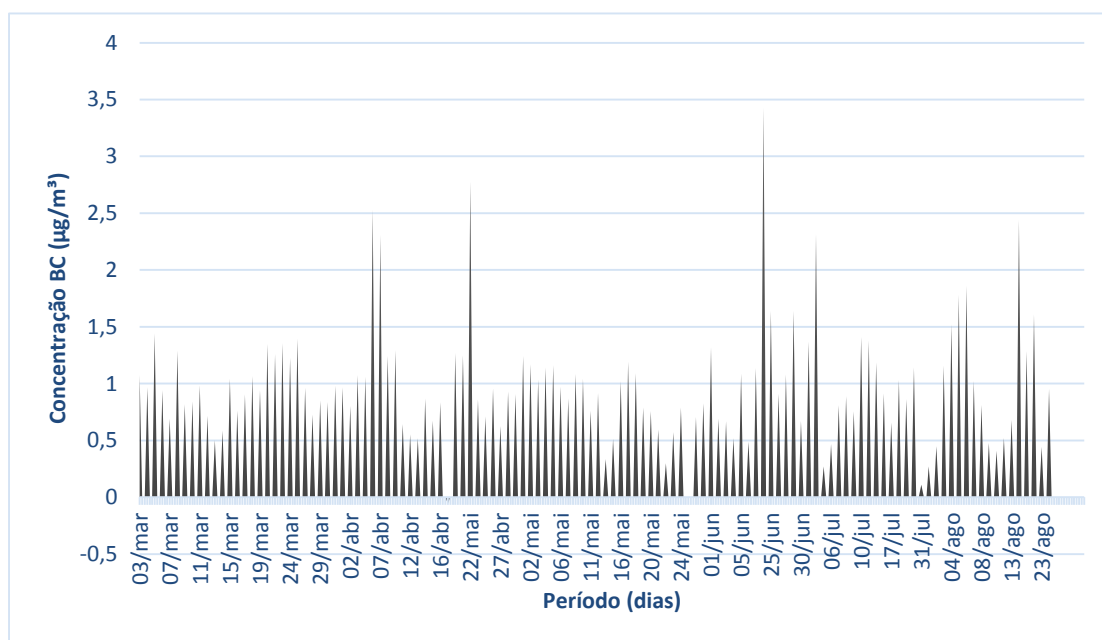


Figura 12:Concentração média de BC por dia.

Já a partir da figura 10, averiguamos com mais detalhe as concentrações, sendo possível detectar que os dias 05 de março, 06 de abril, 22 de maio, 23 de junho, 02 de julho e 14 de agosto apresentaram as maiores acumulações de BC, devido provavelmente ao aumento do número de veículos nas ruas, já que nesses dias ocorreram valores significativos de precipitação.

5.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Na última fase do estudo os filtros passaram pelo FRX, utilizando o espectrômetro EDXRF PANalytical MiniPal4. A figura 13 exhibe o resultado

referente as concentrações dos elementos químicos encontrados e a tabela 8 o resultado quantitativo.

Tabela 8:Concentração média para cada elemento químico.

Concetração méd. (ng/m³)	Desvio	Mediana
0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0
0,2	0,0	0,0
1,4	0,0	1,0
2,4	0,0	2,3
3,3	0,1	0,0
3,5	0,0	3,4
3,5	0,0	3,6
4,0	0,0	2,9
4,8	0,0	4,1
5,0	0,0	2,0
5,4	0,0	5,0
6,7	0,0	6,7
10,2	0,0	7,9
13,9	0,0	12,7
17,2	0,0	14,9
30,9	0,1	16,3
59,7	0,1	37,5
64,4	0,2	31,0
67,0	0,2	31,4
130,0	0,2	95,6
180,2	0,2	156,4
240,4	0,3	228,7

O desvio padrão foi calculado para cada elemento, a partir das concentrações diárias. A dispersão em relação à média, ou seja, o desvio foi baixo, logo os valores estão próximos as médias.

Foram calculadas as concentrações para cada elemento, sendo que inicialmente o resultado é dado em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, por isso é feita a conversão dividindo esse resultado pelo volume registrado para cada filtro e multiplicando pelo valor da área deste ($7,065\text{cm}^2$), obtendo-se assim em $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Detectaram-se 20 elementos, sendo que a maior concentração foi encontrada para o enxofre (S). Sn e Mg não entraram na contagem por apresentarem concentração abaixo do limite de detecção. Segue a ordem de concentração decrescente:

S > K > Si > Cl > Al > Fe > P > Ca > Mn > Pb > Pt > Ti > Ni > Se > Cu > Co > Na > Sr > Cr > Zn

A alta concentração de enxofre pode estar ligada ao Dióxido de Enxofre (SO_2), um gás incolor, com odor picante e que pode ser um indicador de qualidade do ar. É proveniente da queima de combustíveis fósseis, como sua impureza, e permanece na atmosfera em forma de gotícula. Na atmosfera sua reação resulta na chuva ácida devido a formação de ácido sulfúrico, o qual pode reagir com a amônia presente no ar e formar o sulfato de amônia. O SO_2 pode provocar irritações alérgicas, problemas respiratórios e cardiovasculares devido ao fato de ser altamente solúvel para as mucosas no trato aéreo superior (DUCHIADE,1992). Existem muitos estudos relacionando a concentração deste poluente a mortes e doenças cardiovasculares e respiratórias no Brasil e ao redor no mundo (ESQUIVEL, GOMES & GRAUER, 2009 ; PAPE, 1988; AMANCIO E NASCIMENTO,2012; FERREIRA & CARDOSO, 2013). A composição química da areia está associada ao quartzo e dióxido de silício, o que pode explicar a alta concentração de silício encontrada.

5.4 FATOR DE ENRIQUECIMENTO

O fator de enriquecimento, o qual determina a origem de cada elemento encontrado na análise de FRX, segue na tabela 9. Para a determinação desses valores utilizou-se a equação 3 e o Si (silício) foi o elemento de referência escolhido. Para o cálculo é necessário o conhecimento dos valores de crustais dos elementos, apresentados na tabela 10.

Tabela 9:Fator de enriquecimento para cada elemento químico.

Elementos	FE médio
Mg	0
Sn	0
Na	0
Si	1
Ca	1
Al	2
Ti	3
Fe	3
Zn	8
Sr	18
K	21
Mn	41
Cr	42
P	82
Cu	190
Ni	192
Co	413

Elementos	FE Médio
Cl	1391
Pb	1540
S	2572
Br	13461
Se	198957
Pt	1848236

Tabela 10: Valores de referência dos elementos crustais.

Elemento crustal	CRUSTAL (g/ton)
Mg	20900
Al	81300
Fe	50000
S	260
Cl	130
K	25900
Ca	36300
Ti	4400
Cr	100
Mn	950
Si	277200
Ni	75
Cu	55
Zn	70
Se	0,05
Br	2,5
Pb	13
Na	28300
Co	25
P	1050
Pt	0,01
Sn	2
Sr	375

Fonte: MASON, 1966.

A partir das concentrações obtidas as fontes foram separadas em antropogênicas, ou seja, originada de atividades humanas ou naturais. Para valores iguais e superiores a 10 encontramos as fontes antropogênicas, que se enquadram para: Cl, K, Ca, Si, Cr, Cu, Pb, Co, Ni, Mn, Se, Pt, S, Sr, Br e P. Já as fontes naturais são: Na, Mg, Sn, Zn, Al, Fe e Ti porém estavam abaixo do nível de detecção de Sn e Mg. Como esperado, a maior fonte foi a antropogênica, devido ao avanço e crescimento da cidade de Natal há um grande aumento de poluição causada por novas indústrias, expansão da frota de veículos e diminuição da área verde, a qual é substituída por asfaltos. A cidade de Natal também se destaca pelo grande número de produção têxtil. Essa produção passa por processo de fiação, beneficiamento, tecelagem/malharia, enobrecimento e tingimento, os quais emitem Cl₂ (gás

cloro), SO_x (óxidos de enxofre), NO_x, COV'S (compostos orgânicos voláteis) e vapores (GOVERNO DE SÃO PAULO). Essa manufatura pode ser responsável por parte das concentrações de Cl e S, que apresentam concentração relativamente elevada em relação a outros elementos.

5.5 ANÁLISE DE RISCO À SAÚDE

Nesta última etapa objetivou-se identificar se as concentrações dos elementos encontrados possuíam capacidade de atuar como agentes cancerígenos, isto é, provocar ou estimular o aparecimento de câncer em um organismo. Essa relação pode ser calculada através das equações 5a, 5b, 6a e 6b, sendo HQ o risco não carcinogênico e o CR o risco carcinogênico.

Utilizou-se a ferramenta de cálculo químico de risco médio, cedido pelo RAIS, e idealizou-se para a situação de uma pessoa residente na cidade de Natal e para um trabalhador externo. Na primeira disposição (tabela 11) considerou-se uma amostragem de 10 anos, para 350 dias a cada ano, (desconsideram-se 15 dias devido a um período de férias) 24 horas por dia e expectativa de vida de 73 anos (no Brasil a expectativa de vida é igual a 73,62 anos). Já na segunda (tabela 12) há uma carga horária de 8 horas por dia, com uma frequência de 225 dias por hora, expectativa de vida de 73 anos e amostragem de 10 anos.

Tabela 11 :HQ e CR para cada elemento. Residente em Natal.

HQ resident	CR resident	Elemento
0,56	0,00	Co
0,44	0,00	Cl
0,33	0,00	Ni
0,27	0,00	Mn
0,01	0,00	Al
0,00	0,00	Se
0,00	0,00	Na
0,00	0,00	K
0,00	0,00	Mg
0,00	0,00	Ca
0,00	0,00	Zn
0,00	0,00	Si
0,00	0,00	Cr
0,00	0,00	Cu
0,00	0,00	Pb
0,00	0,00	Fe
0,00	0,00	Ti
0,00	0,00	Pt
0,00	0,00	Sn

HQ resident	CR resident	Elemento
0,00	0,00	S
0,00	0,00	Sr
0,00	0,00	Br
0,00	0,00	P

Tabela 12: HQ e CR para cada elemento. Trabalhador externo em Natal.

HQ outdoor	CR outdoor	Elemento
0,02	0,00	Co
0,01	0,00	Cl
0,01	0,00	Ni
0,01	0,00	Mn
0,01	0,00	Cr
0,00	0,00	Al
0,00	0,00	Se
0	0,00	Na
0	0,00	K
0	0,00	Mg
0	0,00	Ca
0	0,00	Zn
0	0,00	Si
0	0,00	Cu
0	0,00	Pb
0	0,00	Fe
0	0,00	Ti
0	0,00	Pt
0	0,00	Sn
0	0,00	S
0	0,00	Sr
0	0,00	Br
0	0,00	P

Na primeira observação em relação a um morador, o nível de Co para CR foi considerado aceitável, pois o valor de $1,07 \cdot 10^{-5}$ se encontra entre 10^{-6} e 10^{-4} . Pb e Ni possuem valores de concentrações insignificantes, dado que seus valores são inferiores a 10^{-6} ($2,77 \cdot 10^{-8}$ e $3,97 \cdot 10^{-7}$, respectivamente). As medidas para HQ foram todas inferiores a 1, logo não há presença de risco.

Considerando a análise de risco para um trabalhador que se move exteriormente o risco CR foi considerado aceitável para o Co, já que novamente seu valor ficou entre 10^{-6} e 10^{-4} . Pb e Ni apresentaram risco insignificantes, pois estão abaixo de 10^{-6} . HQ foi inferior a 1 em todos os elementos, por essa razão não há risco.

O Risco Relativo de Mortalidade leva em consideração o valor da concentração média de $MP_{2,5}$. No período de seis meses, a concentração de

aerossol foi de $8,96 \mu\text{g}/\text{m}^3$, logo por ser um valor inferior a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ o cálculo do RRM foi negativo, significando que não há risco ou dano para a população que é exposta a essa concentração de MP.

6 CONCLUSÕES

No período de março a agosto foram realizadas 189 amostragens, contudo apenas 112 filtros foram considerados aceitáveis e de acordo com os padrões para que as análises pudessem ser feitas com o mínimo de erro. Em alguns dias as amostragens não foram realizadas devido a alguns fatores como o desligamento da bomba, impossibilidade do amostrador e dias de chuva intensa. Todas as análises foram feitas em triplicata, o que também diminuiu a incidência de erros nos cálculos. A maior quantidade de filtros válidos ocorreu no mês de maio. O objetivo geral de avaliar e caracterizar a qualidade do ar e o risco à saúde para a cidade de Natal foi alcançado. Assim como os objetivos específicos referentes a realização de amostragem, avaliação e análise dos resultados puderam ser executados plenamente.

Para o estudo gravimétrico foram calculadas as médias aritméticas para cada mês, resultando em uma concentração maior de $\text{MP}_{2,5}$ para o mês de março e julho. Esses meses também representaram a maior precipitação durante o período de 6 meses (324mm e 316,5mm). A concentração média de aerossol ($8,96 \mu\text{g}/\text{m}^3$) para esse período foi inferior a qualquer parâmetro estipulado pela WHO, EPA ou CONAMA. Assim as concentrações estão em um nível seguro. Porém em relação a estudos anteriores o $\text{MP}_{2,5}$ aumentou consideravelmente, o que se deve ao crescimento da frota de veículos, indústria têxtil e ao próprio crescimento da cidade de Natal.

O *Black Carbon* é o componente primário do $\text{MP}_{2,5}$ e sua baixa ou alta concentração pode causar irritabilidade e mortalidade prematura, além de câncer. É formado através da combustão incompleta e é emitido pela fuligem antropogênica. A maior concentração registrada foi no mês de junho, chegando a $1,18 \mu\text{g}/\text{m}^3$, seguido de agosto e abril. Diferente do MP, o *black carbon* diminui sua concentração à medida que se afasta de sua fonte, horário de pico por exemplo, onde há maior frota de veículos acumulada, por isso é difícil prever seu impacto para toda a população. Portanto, o valor encontrado se torna válido apenas para região de entorno ao amostrador.

A partir das concentrações elementais, constatou-se utilizando os dados do FRX que as maiores fontes são de origem antropogênica. Os quatro componentes com maiores concentrações foram o enxofre, potássio, silício e cloro. O resultado pode se relacionar com o aumento de frota veicular, a concentração de indústria têxtil (Cl e S) e a presença do mar (Cl).

O RRM foi determinado a partir da concentração média do $\text{MP}_{2,5}$ no período de seis meses e seu valor foi insignificante, assim não há risco ou dano para as pessoas que estão sendo expostas diariamente a essa concentração. Entretanto, constatou-se que em muitos dias as concentrações de $\text{MP}_{2,5}$ foram superiores as vigentes em lei. Desta forma há um certo risco em alguns

períodos, porém na maior parte do tempo, as concentrações estão de acordo com os padrões estipulados como limite.

A fim de determinar a probabilidade de um indivíduo estar exposto a uma concentração com potencial cancerígeno foram calculados os índices CR e HQ. Resultou-se em valores aceitáveis para chumbo e níquel, isto é, a cada 100.000 pessoas 1 possui probabilidade de desenvolver doença carcinogênica. Medidas inferiores a 1 foram encontradas para HQ, ou seja, não há risco significativo.

A cidade de Natal apresentou pouco risco em relação a saúde, todavia devido ao seu crescente crescimento as concentrações de $MP_{2,5}$ tem se elevado. Este estudo serve de alerta para que haja uma comoção para que a cidade possa se desenvolver sem alterar a qualidade de vida da população. Os resultados desse estudo indicam a importância de dar continuidade às medidas de MP, carbono negro e especiação química na cidade de Natal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMORIM, W. B. **Monitoramento da Concentração e Caracterização de Material Particulado Suspenso na Atmosfera**. Tese Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 2004.

AMANCIO C.T. & NASCIMENTO L.F.C. **Association of Sulfur Dioxide Exposure with Circulatory System Deaths in a Medium-Sized City in Brazil**. Brazilian Journal of Medical e Biological Research. 2012.

ASSUNÇÃO, J.V. **Poluição atmosférica**. In: CASTELLANO E, G., ed. Desenvolvimento sustentado: problemas e estratégias. São Paulo: Academia de Ciências do Estado de São Paulo, 1998, p. 271-308.

BAIRD C., CANN M. & GRASSI M. T., Química Ambiental. 4ª ed. Artmed, 2011.

BAUMBACH G., **Air Quality Control**. Springer, 1996.

CETESB. **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2012/ CETESB – São Paulo: CETESB, 2013.**

CONAMA. Resolução nº 3 de 28 de junho de 1990.

CONAMA. Resolução nº 5 de 15 de junho de 1989.

DUCHIADE M.P. **Poluição do Ar e Doenças Respiratórias: Uma Revisão**. 1992.

GF Emílio. **A Extrema Poluição da Cidade do México**. 2012. <<http://jornalggn.com.br/blog/luisnassif/a-extrema-poluicao-da-cidade-do-mexico>>. Acesso em 18/11/2015.

GOVERNO DE SÃO PAULO. **Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil – Série P+L**. 2009

ESQUIVEL G.A.R., GOMES J. & GRAUER A.F. **Avaliação da Correlação entre as Concentrações de Poluentes Atmosféricos e a Mortalidade de Idosos no Município de Curitiba**. 2009.

FERREIRA, A.M.C. & CARDOSO A.M. **Estudo Exploratório da Qualidade do Ar em Escolas de Educação Básica, Coimbra, Portugal**. 2013.

Transmissômetro SootScan modelo OT21. Disponível em: <http://www.mageesci.com/sootscan_model_ot21_transmissometer/sootscan_model_ot21_transmissometer.html>. Acesso em 19/11/2015.

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

MOLNAR, A. et al. Elemental Composition of Atmospheric Aerosol-Particles Under Different Conditions in Hungary. **Atmospheric Environment Part a-General Topics**, v. 27, n. 15, p. 2457-2461, Oct 1993.

MUGICA-ALVAREZ, **Concentration and properties of airborne particles in the Mexico City subway system. Atmos Environ.** 2013.

ISO 1995. **International Organization for Standardization.**

NEVERS N., **Air Pollution Control Engineering.** 2nd ed., University of Utah, Mc Graw Hill, 2000.

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

OLIVEIRA, Mariana Helena. **Determinação da Concentração de Metais no Material Particulado (PM₁₀ e PM_{2,5}) do Ar Atmosférico em uma Área Urbana da Cidade de Natal – RN.** Dissertação de Mestrado. Natal, 2013.

PAPE C. **Poluição do Ar por Dióxido de Enxofre.** Dissertação de mestrado. 1988

PNUMA, Disponível em: <<http://www.pnuma.org.br/noticias>>. Acesso em 02/04/2015.

POLEZER, Gabriela. **Avaliação da Participação das Fontes Automotivas na Emissão de Material Particulado Fino e os Riscos à Saúde Associados.** Dissertação de graduação. Curitiba, 2013.

PUC,RIO. **Revisão Bibliográfica: O Carbono Negro, suas características, comportamento e interações no meio ambiente.**

RAIS(A). RAIS Risk Exposure Models for Chemicals User's Guide. 2013. Disponível em: <http://rais.ornl.gov/tools/rais_chemical_risk_guide.html>. Acesso em: 20/11/2015.

RESENDE, Fernando. **Poluição Atmosférica por Emissão de Material Particulado: Avaliação e Controle nos Canteiros de Obras de Edifício.** Dissertação de Mestrado. São Paulo, 2007.

ROCHA C. R., ROSA A. H. & CARDOSO A. A., **Introdução a Química Ambiental.** Porto Alegre : Bookman, 2004.

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

US EPA(A). **Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I Human Health Evaluation Manual (Part A)** 1989.

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

VASCONCELOS, Simone: Análise de Componentes Principais. Disponível em <<http://www2.ic.uff.br/~aconci/PCA-ACP.pdf> >. Acesso em 27/04/2015.

WHO (ONU), **World Health Organization. Air Quality Guidelines for Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulphur Dioxide.** Global update 2005. Summary of Risk Assessment. Geneva, 2006.

APÊNDICE – DADOS DE GRAVIMETRIA, BLACK CARBON E FRX

Data (2015)	MP2,5($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Data (2015)	MP2,5($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
03/mar	10,7155732	1,07814619	25/abr	6,505647893	0,710385885
04/mar	9,177543572	0,965777603	26/abr	5,698476369	0,956840919
05/mar	5,113788985	1,44269686	26/abr	5,698476369	0,956840919
06/mar	34,42427828	0,940781883	27/abr	5,223350146	0,93102962
07/mar	5,079867158	0,689646854	28/abr	7,121311461	0,908912952
08/mar	14,78553496	1,28999563	29/abr	7,938099491	1,242541295
09/mar	8,26648962	0,816491307	01/mai	5,807918501	1,168855906
10/mar	9,042738227	0,841662377	02/mai	7,214978774	1,033580137
11/mar	7,428908891	0,982598357	03/mai	6,868272238	1,141457071
12/mar	12,84268947	0,717266893	04/mai	6,00369237	1,161777199
13/mar	37,15682585	0,50226393	05/mai	5,117707468	0,972352032
14/mar	11,27361761	0,585581405	06/mai	4,44784778	0,867425103
15/mar	10,07782789	1,044338804	07/mai	7,263684016	1,083969388
16/mar	35,51567068	0,761950515	08/mai	5,460293287	1,042854684
17/mar	25,83691769	0,903876035	09/mai	4,641755002	0,762493236
18/mar	15,97543335	1,0655451	11/mai	6,537959806	0,916980477
19/mar	15,89161216	0,941364538	12/mai	6,515064835	0,335599578
20/mar	8,828364618	1,349437943	14/mai	5,408578125	0,513657902
22/mar	8,664318114	1,260608643	15/mai	4,878989365	1,020797488
23/mar	9,702195835	1,356905995	16/mai	6,926190064	1,193260925
24/mar	70,98053014	1,226988884	17/mai	4,346383002	1,090010783
26/mar	20,62878947	1,396456533	18/mai	4,49319742	0,790373032
27/mar	4,662515112	0,965005578	19/mai	5,381762113	0,757181135
28/mar	2,910398205	0,728390101	20/mai	5,65020252	0,596168049
29/mar	1,870818916	0,851401176	21/mai	6,107447617	0,298184843
30/mar	5,137614679	0,838790164	22/mai	7,40092806	0,571974454
31/mar	2,176880191	0,979849441	23/mai	7,876658325	0,79044512
01/abr	3,430823771	0,965635843	24/mai	5,137677275	0
02/abr	0,66061488	0,802778573	26/mai	2,601907785	0,705005924
03/abr	4,460507695	1,073874124	28/mai	3,781821229	0,827189995
04/abr	5,213258067	1,060294298	29/mai	3,963839212	1,3200222
06/abr	5,480215512	2,534139995	01/jun	7,644952149	0,689583258
07/abr	62,78642207	2,308382045	02/jun	3,057908297	0,669099555
08/abr	26,84163659	1,243364453	03/jun	2,196102022	0,520420997
09/abr	27,63348213	1,294469099	04/jun	3,985575429	1,089423899
10/abr	4,070540897	0,643412092	05/jun	3,308291247	0,487858481
12/abr	4,156965518	0,553232123	06/jun	3,37410488	1,13739332

13/abr	4,398833251	0,519208116	08/jun	4,132221346	3,42920037
14/abr	5,649930468	0,869614749	23/jun	5,584629562	1,639555461
15/abr	4,559249576	0,674364767	25/jun	3,280706573	0,911159118
16/abr	5,494119859	0,833358583	26/jun	2,649764417	1,078935947
17/abr	1,930317543	-0,056091884	28/jun	1,023723342	1,641076139
19/abr	5,116987929	1,269718734	29/jun	0,253706525	0,671701274
20/abr	5,700671089	1,24762661	30/jun	3,395612721	1,370930249
24/abr	6,326102441	0,858920767	01/jul	2,473227334	2,315937902
Data (2015)	MP2,5($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Data (2015)	MP2,5($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
02/jul	4,799520038	0,272230647	02/ago	3,221933602	1,782603233
05/jul	33,09336553	0,468344235	03/ago	4,275641326	1,8600442
06/jul	2,078830187	0,807929932	04/ago	5,483689049	1,023277951
07/jul	27,02352463	0,887676868	05/ago	12,56659468	0,811192239
08/jul	7,359835969	0,755991485	06/ago	10,49207972	0,47566094
09/jul	21,92042675	1,411385811	07/ago	6,269512075	0,408256205
10/jul	7,193128114	1,378509809	08/ago	8,016353526	0,520522999
11/jul	1,326865743	1,185503949	09/ago	14,31147231	0,678356985
12/jul	5,59206512	0,912345677	10/ago	21,11873149	2,440396671
16/jul	5,166556267	1,030953837	12/ago	6,713607523	1,285024187
17/jul	17,10737965	0,862767463	13/ago	20,88986823	1,609799881
21/jul	5,383830421	1,141345297	14/ago	4,500315505	0,442016589
24/jul	3,051820348	0,111030433	15/ago	1,605696176	0,953464856
27/jul	31,25662293	0,270276455	20/ago	8,662273253	0,408256205
30/jul	4,799892696	0,449650526	23/ago	8,513140263	0,520522999
31/jul	11,91827911	1,158143275			
01/ago	3,064186992	1,520783048			

Fluorescência em Raio-x ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

Identificação	Na	Cl	K	Mg	Ca	Zn	Al	Si	Cr	Cu	Pb
NT-02	0	0	0,259	0	0,034	0	0,037	0,12	0,008	0	0,002
NT-03	0	0	0,473	0	0,011	0	0,021	0,114	0,001	0,001	0,009
NT-04	0	0	0,276	0	0,019	0	0,093	0,252	0,003	0,003	0
NT-05	0	0	0,362	0	0,023	0	0,05	0,153	0,003	0	0,007
NT-06	0	0	0,226	0	0,024	0	0,318	0,75	0,002	0,005	0,025
NT-07	0	0	0,278	0	0,055	0	0,389	0,858	0,003	0,013	0,017
NT-09	0	0,377	0,49	0	0,064	0	0,1209	0,2476	0,002	0,001	0,014
NT-10	0	0,418	0,673	0	0,047	0	0,106	0,271	0,011	0,005	0,005
NT-11	0	0,577	0,803	0	0,049	0	0,573	0,1226	0,003	0,009	0,017
NT-12	0,29	0,4	0,674	0	0,042	0	0,443	0,981	0,004	0,006	0,015
NT-13	0,49	0,291	0,484	0	0,051	0	0,43	0,933	0,002	0,005	0,014
NT-14	0	0,191	0,467	0	0,13	0	0,403	0,902	0,003	0,004	0,024
NT-15	0	0,259	0,577	0	0,181	0	0,141	0,2935	0,001	0,015	0,025
NT-16	0	0	0,13	0	0,006	0	0,175	0,306	0	0	0,001
NT-17	0	0,077	0,489	0	0,038	0	0,385	0,876	0,004	0,011	0,02
NT-18	0	0,001	0,507	0	0,041	0	0,274	0,624	0,001	0,005	0,005
NT-19	0	0	0,164	0	0,031	0	0,056	0,241	0,003	0,019	0
NT-20	0	0	0,206	0	0,012	0	0,037	0,159	0,002	0,004	0,01
NT-32	0	0	0,171	0	0,021	0	0,022	0,132	0,002	0,018	0,013
NT-33	0	0	0,248	0	0,008	0	0,019	0,131	0,004	0,014	0,008
NT-34	0	0	0,138	0	0,011	0	0,023	0,184	0,006	0,023	0,003
NT-35	0	0	0,388	0	0,003	0	0,076	0,23	0,006	0,007	0,003
NT-37	0	0	0,542	0	0,046	0	0,542	0,1103	0,004	0	0,006

NT-38	0	0	0,169	0	0,019	0	0,079	0,214	0,002	0,006	0,008
NT-39	0	0	0,207	0	0,015	0	0,082	0,273	0,003	0,013	0,005
NT-40	0	0	0,052	0	0,01	0,013	0,56	0,532	0	0	0
NT-41	0	0	0,116	0	0,017	0	0,024	0,176	0,003	0,01	0,005
NT-43	0	0,033	0,154	0	0,019	0	0,051	0,213	0,001	0,001	0,006
NT-44	0	0,222	0,311	0	0,043	0	0,18	0,486	0,004	0,013	0,022
NT-45	0	0,045	0,229	0	0,018	0	0,089	0,242	0	0	0,008
NT-46	0	0,223	0,307	0	0,04	0	0,046	0,18	0,003	0,006	0,009
NT-47	0	0,091	0,207	0	0,039	0	0,066	0,231	0,002	0,006	0,016
NT-48	0	0	0,002	0	0	0	0	0,08	0,003	0,01	0,002
NT-50	0	0	0,296	0	0,03	0	0,264	0,527	0	0	0,014
NT-51	0	0,022	0,225	0	0,043	0	0,337	0,773	0,002	0,003	0,014
NT-53	0	0,014	0,237	0	0,115	0,004	0,129	0,1868	0,004	0	0,013
NT-55	0	0,351	0,453	0	0,081	0	0,637	0,1203	0,014	0	0,013
NT-56	0	0,176	0,349	0	0,08	0	0,797	0,1455	0,001	0	0,016
NT-58	0	0,231	0,364	0	0,054	0	0,226	0,537	0,002	0,011	0,019
NT-59	0	0,373	0,498	0	0,078	0	0,487	0,1083	0,002	0,014	0,021
NT-60	0	0,135	0,42	0	0,076	0	0,58	0,1232	0,001	0,009	0,024
NT-62	0	0,458	0,65	0	0,031	0	0,098	0,292	0,002	0,005	0,014
NT-63	0	0,403	0,612	0	0,034	0	0,081	0,229	0,001	0,01	0,027
NT-57	0	0,372	0,488	0	0,063	0	0,231	0,604	0,004	0,034	0,031
NT-64	0	0,116	0,344	0	0,043	0	0,1	0,277	0,003	0,01	0,028
NT-65	0	0	0,198	0	0,027	0	0,094	0,256	0,011	0,002	0,015
NT-66	0	0,031	0,184	0	0,038	0	0,113	0,343	0,001	0,004	0,016
NT-67	0	0,061	0,262	0	0,055	0	0,182	0,551	0,004	0,03	0,024
NT-68	0	0,246	0,368	0	0,058	0	0,228	0,549	0,003	0,012	0,026
NT-69	0	0,244	0,405	0	0,05	0	0,294	0,762	0,005	0,019	0,023

NT-70	0	0,067	0,331	0	0,015	0,001	0,086	0,258	0,001	0,001	0,011
NT-73	0	0,184	0,399	0	0,039	0	0,067	0,168	0,004	0,003	0,013
NT-74	0	0,177	0,437	0	0,042	0	0,07	0,207	0,002	0,013	0,017
NT-76	0	0,001	0,219	0	0,026	0	0,031	0,201	0	0,012	0,009
NT-77	0	0,001	0,201	0	0,018	0	0,041	0,18	0,004	0,006	0,007
NT-78	0	0	0,175	0	0,039	0	0,042	0,21	0,004	0,015	0,006
NT-79	0	0	0,156	0	0,017	0,002	0,028	0,131	0,003	0,012	0,009
NT-80	0	0,025	0,211	0	0,032	0	0,023	0,212	0,003	0,016	0,012
NT-81	0	0,042	0,193	0	0,032	0	0,023	0,153	0,002	0,005	0,016
NT-82	0	0	0,216	0	0,027	0	0,021	0,138	0,003	0,004	0,004
NT-83	0	0	0,178	0	0,014	0	0,023	0,134	0,005	0,008	0,003
NT-84	0	0,364	0,506	0	0,065	0	0,219	0,571	0,002	0,011	0,021
NT-85	0	0,468	0,652	0	0,048	0	0,185	0,431	0,002	0,007	0,015
NT-86	0	0,521	0,726	0	0,039	0	0,085	0,233	0,004	0,01	0,018
NT-88	0	0	0	0	0	0	0	0,061	0,002	0,006	0
NT-90	0	0,142	0,278	0	0,021	0	0,013	0,157	0,003	0,006	0,008
NT-91	0	0	0,121	0	0,024	0	0,024	0,162	0,003	0,001	0,002
NT-94	0	0	0,107	0	0,028	0	0,491	0,62	0,003	0,002	0,005
NT-95	0	0,224	0,313	0	0,081	0,001	0,052	0,422	0,003	0,063	0
NT-96	0	0,069	0,203	0	0,034	0	0,023	0,195	0,001	0,013	0,022
NT-97	0	0,284	0,437	0	0,02	0	0,017	0,121	0,002	0,008	0,022
NT-98	0	0,083	0,231	0	0,027	0	0,036	0,188	0,01	0,007	0,017
NT-99	0	0,459	0,738	0	0,026	0	0,028	0,152	0,003	0,014	0,042
NT-101	0	0,324	0,513	0	0,029	0	0,026	0,153	0,001	0,006	0,021
NT-116	0	0	1,226894	0	0	0,008	0,166	0,081	0	0	0,056
NT-118	0	0	0,189	0	0,018	0	0,049	0,149	0,001	0	0,009
NT-119	0	0,137	0,3	0	0,032	0	0,034	0,17	0,002	0,007	0,019

NT-121	0	0,035	0,329	0	0,002	0	0,021	0,087	0,002	0	0,012
NT-122	0	0,007	0,286	0	0,022	0	0,026	0,113	0,001	0,001	0,022
NT-123	0	0,329	0,437	0	0,017	0	0,003	0,127	0,002	0,011	0,018
NT-125	0	0,499	0,523	0	0,087	0	0,036	0,259	0,002	0,022	0,02
NT-128	0	0,42	0,639	0	0,02	0	0,019	0,189	0,007	0,013	0,024
NT-129	0	0,284	0,418	0	0,036	0	0,024	0,19	0,001	0,007	0,009
NT-130	0	0	0,156	0	0,027	0	0,029	0,138	0,005	0,003	0,01
NT-131	0	0,056	0,247	0	0,05	0	0,055	0,271	0,003	0,022	0,012
NT-132	0	0	0,193	0	0,045	0	0,05	0,183	0,007	0,007	0,013
NT-133	0	0	0,55	0	0,033	0	0,081	0,214	0,004	0	0,01
NT-134	0	0	0,733	0	0,02	0	0,078	0,175	0,003	0,006	0,015
NT-135	0	0,098	0,597	0	0,014	0	0,079	0,173	0,003	0	0,009
NT-139	0	0,003	0,094	0	0,014	0	0,114	0,264	0,002	0	0,009
NT-140	0	0,604	0,827	0	0,033	0	0,052	0,296	0,003	0,012	0,024
NT-147	0	0,273	0,669	0	0,058	0	0,061	0,192	0,002	0,008	0,02
NT-150	0	0,042	0,275	0	0,106	0,008	0,747	0,15	0,008	0	0,007
NT-154	0	0,535	0,821	0	0,053	0	0,066	0,361	0,001	0,015	0,025
NT-155	0	0,152	0,276	0	0,017	0	0	0,19	0,002	0,007	0,012
NT-156	0	0,316	0,429	0	0,028	0	0,01	0,183	0,002	0,013	0,026
NT-157	0	0,343	0,483	0	0,031	0	0,025	0,133	0	0,003	0,011
NT-158	0	0,145	0,459	0	0,064	0	0,063	0,308	0,003	0,031	0,023
NT-159	0	0,098	0,885	0	0,035	0	0,064	0,163	0,002	0,005	0,02
NT-160	0	0,102	0,106689	0	0,026	0	0,058	0,094	0,001	0,007	0,017
NT-161	0	0	0,117489	0	0,023	0	0,076	0,144	0,003	0,004	0,008
NT-162	0	0	0,664	0	0,01	0	0,048	0,147	0,002	0,012	0,005
NT-163	0	0,012	0,493	0	0	0	0,032	0,107	0	0,001	0,021
NT-164	0	0,097	0,325	0	0,033	0	0,055	0,183	0,002	0	0,009

NT-165	0	0,373	0,497	0	0,041	0	0,028	0,255	0,003	0,022	0,033
NT-167	0	0,275	0,379	0	0,023	0	0,012	0,171	0,002	0,004	0,018
NT-168	0	0,134	0,37	0	0,03	0	0,02	0,157	0,002	0,01	0,014
NT-169	0	0	0,190089	0	0,032	0	0,115	0,111	0,003	0,004	0,011
NT-170	0	0,142	0,852	0	0,005	0	0,054	0,081	0,001	0	0,006
NT-175	0	0,121	0,329	0	0,033	0	0,041	0,238	0,002	0,007	0,014
NT-178	0	0,125	0,472	0	0,028	0	0,04	0,238	0,002	0,022	0,017
NT-179	0	0	0,528	0	0,003	0,003	0,051	0,169	0,001	0,005	0,004

Identificação	Fe	Co	Ti	Ni	Mn	Se	Pt	Sn	S	Sr	Br	P
NT-02	0,078	0,005	0,005	0,006	0,019	0,009	0	0	0,906	0	0,02	0,034
NT-03	0,047	0,006	0,001	0,008	0,025	0,007	0,007	0	0,595	0,004	0,009	0,037
NT-04	0,125	0,005	0,007	0,006	0,022	0,007	0	0	0,407	0,003	0,011	0
NT-05	0,059	0,007	0,015	0,007	0,022	0,01	0,004	0	0,1109	0,013	0,014	0,082
NT-06	0,219	0,007	0,016	0,002	0,028	0,01	0,017	0	0,1023	0,011	0,016	0,087
NT-07	0,238	0,007	0,021	0,005	0,042	0,009	0,012	0	0,906	0,007	0,021	0,064
NT-09	0,596	0,009	0,06	0,007	0,047	0,013	0	0	0,889	0	0,003	0,072
NT-10	0,093	0,008	0,006	0,009	0,031	0,008	0	0	0,914	0	0,015	0,045
NT-11	0,319	0,008	0,032	0,005	0,046	0,011	0	0	0,476	0,001	0,001	0,051
NT-12	0,265	0,007	0,022	0,008	0,036	0,01	0	0	0,677	0	0,019	0,044
NT-13	0,258	0,007	0,023	0,005	0,028	0,01	0	0	0,793	0,01	0,009	0,044
NT-14	0,255	0,005	0,023	0,006	0,025	0,009	0,005	0	0,902	0,012	0,023	0,04
NT-15	0,785	0,011	0,079	0,002	0,079	0,015	0	0	0,1107	0,014	0,032	0,166
NT-16	0,107	0	0,009	0	0	0,005	0	0	0,08	0	0	0
NT-17	0,227	0,007	0,031	0,017	0,045	0,012	0	0	0,817	0,007	0,033	0
NT-18	0,173	0,006	0,038	0,034	0,034	0,01	0	0	0,1124	0,007	0,038	0,09

NT-19	0,082	0,011	0,004	0,015	0,051	0,007	0	0	0,82	0	0,016	0,13
NT-20	0,063	0,007	0,002	0,013	0,023	0,004	0,006	0	0,284	0,001	0	0
NT-32	0,066	0,01	0,002	0,018	0,051	0,006	0,018	0	0,602	0,003	0,011	0,094
NT-33	0,042	0,009	0	0,008	0,035	0,006	0,014	0	0,617	0,004	0,003	0,073
NT-34	0,086	0,012	0,001	0,039	0,054	0	0,005	0	0,922	0,007	0,013	0,192
NT-35	0,09	0,007	0,005	0,004	0,026	0,004	0	0	0,954	0	0,007	0,084
NT-37	0,363	0,005	0,039	0	0,026	0,01	0	0	0,1085	0	0,012	0,106
NT-38	0,134	0,005	0,012	0,005	0,02	0,009	0	0	0,576	0	0,017	0
NT-39	0,099	0,009	0,006	0,007	0,039	0,009	0	0	0,867	0,002	0,015	0,114
NT-40	0,271	0	0,026	0	0	0,004	0	0	0	0	0	0
NT-41	0,056	0,009	0,002	0,005	0,037	0,004	0,005	0	0,549	0,008	0,003	0,059
NT-43	0,073	0,005	0,002	0,01	0,015	0,007	0,004	0	0,501	0,005	0,006	0
NT-44	0,138	0,011	0,011	0,014	0,033	0,01	0,005	0	0,609	0	0,01	0,05
NT-45	0,076	0,003	0,005	0,003	0	0,005	0,003	0	0,451	0,005	0,008	0
NT-46	0,083	0,007	0,004	0,012	0,021	0,012	0,01	0	0,451	0,006	0,012	0
NT-47	0,113	0,006	0,006	0,004	0,024	0,01	0,009	0	0,497	0,005	0,011	0,018
NT-48	0,003	0,008	0	0,008	0,035	0,002	0,022	0	0,011	0,004	0	0,006
NT-50	0,185	0,006	0,017	0	0,015	0,009	0	0	0,837	0,008	0,024	0
NT-51	0,227	0,006	0,021	0,009	0,026	0,013	0	0	0,541	0,005	0,014	0,011
NT-53	0,738	0,005	0,069	0	0,012	0,013	0	0	0,024	0	0	0
NT-55	0,351	0,007	0,039	0,006	0,032	0,01	0	0	0,906	0	0,01	0,028
NT-56	0,408	0,006	0,043	0,005	0,031	0,014	0	0	0,894	0	0,012	0,018
NT-58	0,154	0,008	0,015	0,007	0,035	0,012	0	0	0,813	0,005	0,022	0,064
NT-59	0,281	0,008	0,027	0,011	0,04	0,01	0,001	0	0,1328	0,01	0,032	0,18
NT-60	0,327	0,009	0,037	0,005	0,044	0,012	0	0	0,1077	0,013	0,025	0,113
NT-62	0,083	0,006	0,005	0,006	0,017	0,005	0,016	0	0,883	0,012	0,031	0,029
NT-63	0,08	0,005	0,01	0,009	0,022	0,005	0,019	0	0,837	0,017	0,029	0,007

NT-57	0,195	0,013	0,015	0,01	0,062	0,009	0,018	0	0,1087	0	0,024	0,184
NT-64	0,112	0,007	0,008	0,003	0,034	0,005	0,01	0	0,878	0,01	0,017	0,068
NT-65	0,095	0,005	0,008	0,003	0,022	0,007	0	0	0,687	0	0,015	0
NT-66	0,114	0,008	0,007	0,011	0,025	0,009	0,003	0	0,632	0,012	0,012	0,027
NT-67	0,218	0,016	0,016	0,013	0,079	0,012	0	0	0,989	0,011	0,014	0,246
NT-68	0,214	0,008	0,015	0,008	0,045	0,01	0,002	0	0,953	0,009	0,02	0,098
NT-69	0,203	0,011	0,017	0,009	0,05	0,01	0,004	0	0,106	0,009	0,026	0,162
NT-70	0,082	0,006	0,004	0,009	0,016	0,003	0,007	0	0,922	0,005	0,021	0,035
NT-73	0,074	0,008	0,002	0,009	0,018	0,008	0,01	0	0,1204	0,002	0,025	0,029
NT-74	0,071	0,008	0,003	0,011	0,035	0,006	0,013	0	0,1539	0,008	0,033	0,168
NT-76	0,038	0,009	0	0,014	0,035	0,003	0,011	0	0,956	0	0,024	0,138
NT-77	0,042	0,007	0,001	0,007	0,019	0,001	0,013	0	0,916	0,004	0,015	0,08
NT-78	0,064	0,01	0,002	0,011	0,047	0,009	0,011	0	0,942	0,003	0,008	0,137
NT-79	0,062	0,007	0,009	0,007	0,027	0,007	0,008	0	0,692	0,005	0,013	0,027
NT-80	0,064	0,011	0,002	0,013	0,049	0,006	0,015	0	0,793	0	0,003	0,172
NT-81	0,05	0,007	0,003	0,008	0,026	0,004	0,018	0	0,654	0,006	0,007	0,033
NT-82	0,043	0,006	0,001	0,004	0,018	0,006	0,008	0	0,737	0	0,009	0,009
NT-83	0,034	0,008	0,001	0,014	0,032	0,003	0,012	0	0,913	0,005	0,016	0,084
NT-84	0,15	0,008	0,014	0,011	0,033	0,007	0,011	0	0,674	0,004	0,018	0,016
NT-85	0,133	0,006	0,011	0,013	0,022	0,01	0,018	0	0,602	0,011	0,025	0
NT-86	0,097	0,008	0,005	0,017	0,024	0,009	0,021	0	0,579	0	0,027	0
NT-88	0	0,009	0	0,009	0,015	0,005	0,014	0	0,004	0,003	0,007	0
NT-90	0,04	0,006	0,001	0,01	0,018	0,008	0,019	0	0,499	0,01	0,02	0,017
NT-91	0,051	0,007	0,003	0,004	0,013	0,006	0	0	0,372	0,006	0,009	0,011
NT-94	0,265	0,006	0,019	0,003	0,025	0,011	0	0	0,159	0,003	0,007	0,002
NT-95	0,101	0,01	0,021	0,01388	0,086	0,003	0,059	0	0,805	0,013	0,033	0,653
NT-96	0,078	0,009	0,002	0,015	0,042	0,008	0,012	0	0,329	0	0,01	0,081

NT-97	0,045	0,007	0	0,008	0,025	0,006	0,028	0	0,488	0,004	0,019	0
NT-98	0,098	0,007	0,003	0,008	0,026	0,01	0,013	0	0,482	0,007	0,018	0,03
NT-99	0,052	0,007	0,006	0,016	0,03	0,006	0,027	0	0,438	0,014	0,018	0,01
NT-101	0,074	0,006	0,001	0,011	0,013	0,005	0,017	0	0,384	0,002	0,017	0
NT-116	0,038	0	0,004	0	0	0,001	0,004	0	0,347	0,014	0,013	0
NT-118	0,081	0,004	0,011	0,003	0,004	0,004	0	0	0,668	0,005	0,002	0
NT-119	0,054	0,007	0	0,013	0,026	0,01	0,014	0	0,512	0,008	0,013	0,038
NT-121	0,015	0,004	0	0,008	0	0,007	0,008	0	0,285	0,001	0,014	0
NT-122	0,04	0,006	0,001	0,014	0,014	0,005	0,015	0	0,338	0	0,014	0
NT-123	0,026	0,008	0	0,012	0,025	0,003	0,023	0	0,33	0,009	0,024	0
NT-125	0,111	0,012	0,004	0,041	0,05	0,009	0,029	0	0,726	0,008	0,019	0,16
NT-128	0,042	0,009	0	0,032	0,029	0,007	0,03	0	0,442	0,011	0,026	0,046
NT-129	0,054	0,008	0,003	0,032	0,028	0,006	0,024	0	0,503	0,015	0,02	0,031
NT-130	0,06	0,005	0,008	0,007	0,018	0,004	0,007	0	0,424	0,004	0,007	0
NT-131	0,09	0,012	0,004	0,01	0,054	0,008	0,012	0	0,725	0,01	0,031	0,163
NT-132	0,061	0,006	0,004	0,005	0,023	0,003	0,005	0	0,605	0,002	0	0,015
NT-133	0,064	0,005	0,007	0,005	0,017	0,005	0,01	0	0,142	0,007	0,035	0,085
NT-134	0,049	0,009	0,003	0,014	0,029	0,005	0,01	0	0,1897	0	0,049	0,194
NT-135	0,04	0,004	0,002	0,007	0,011	0,003	0,025	0	0,1179	0,008	0,057	0,057
NT-139	0,096	0,004	0,006	0,008	0,013	0,009	0,001	0	0,03	0,011	0,014	0
NT-140	0,053	0,008	0,001	0,02	0,025	0,01	0,031	0	0,312	0,003	0,02	0
NT-147	0,058	0,005	0,001	0,015	0,023	0,007	0,021	0	0,1068	0,01	0,06	0
NT-150	0,522	0,005	0,055	0,006	0,025	0,013	0	0	0,123	0	0,008	0
NT-154	0,13	0,009	0,006	0,018	0,029	0,011	0,031	0	0,617	0,006	0,031	0,107
NT-155	0,032	0,008	0,001	0,015	0,023	0,006	0,025	0	0,349	0,002	0,015	0,009
NT-156	0,03	0,008	0,002	0,013	0,028	0,006	0,026	0	0,369	0,007	0,016	0,022
NT-157	0,035	0,005	0,007	0,007	0,005	0,008	0,017	0	0,363	0,003	0,015	0

NT-158	0,086	0,013	0,012	0,028	0,067	0,011	0,02	0	0,891	0,007	0,027	0,186
NT-159	0,045	0,006	0,002	0,007	0,034	0,005	0,024	0	0,1517	0,003	0,063	0,149
NT-160	0,026	0,007	0	0,006	0,029	0,006	0,025	0	0,1527	0,007	0,085	0,126
NT-161	0,032	0,006	0	0,015	0,024	0,004	0,015	0	0,181	0,001	0,081	0,184
NT-162	0,03	0,011	0,002	0,014	0,04	0,006	0,017	0	0,1153	0,006	0,056	0,138
NT-163	0,013	0,007	0	0,009	0,013	0,001	0,02	0	0,751	0	0,042	0
NT-164	0,055	0,003	0,003	0,008	0	0,004	0,005	0	0,423	0,003	0,007	0
NT-165	0,044	0,01	0,001	0,014	0,046	0,01	0,031	0	0,373	0,007	0,022	0,094
NT-167	0,044	0,006	0	0,008	0,018	0,008	0,024	0	0,274	0,005	0,008	0
NT-168	0,034	0,007	0	0,015	0,025	0,004	0,022	0	0,452	0,004	0,021	0,017
NT-169	0,033	0,007	0,001	0,01	0,034	0,005	0,019	0	0,2942	0,003	0,168	0,358
NT-170	0,018	0,004	0	0,01	0,008	0,007	0,023	0	0,1261	0	0,079	0,049
NT-175	0,11	0,008	0,004	0,009	0,029	0,01	0,017	0	0,514	0	0,028	0,054
NT-178	0,058	0,012	0,001	0,014	0,052	0,01	0,031	0	0,674	0,003	0,024	0,147
NT-179	0,043	0,007	0,001	0,006	0,027	0,003	0,012	0	0,511	0	0,026	0,035

