

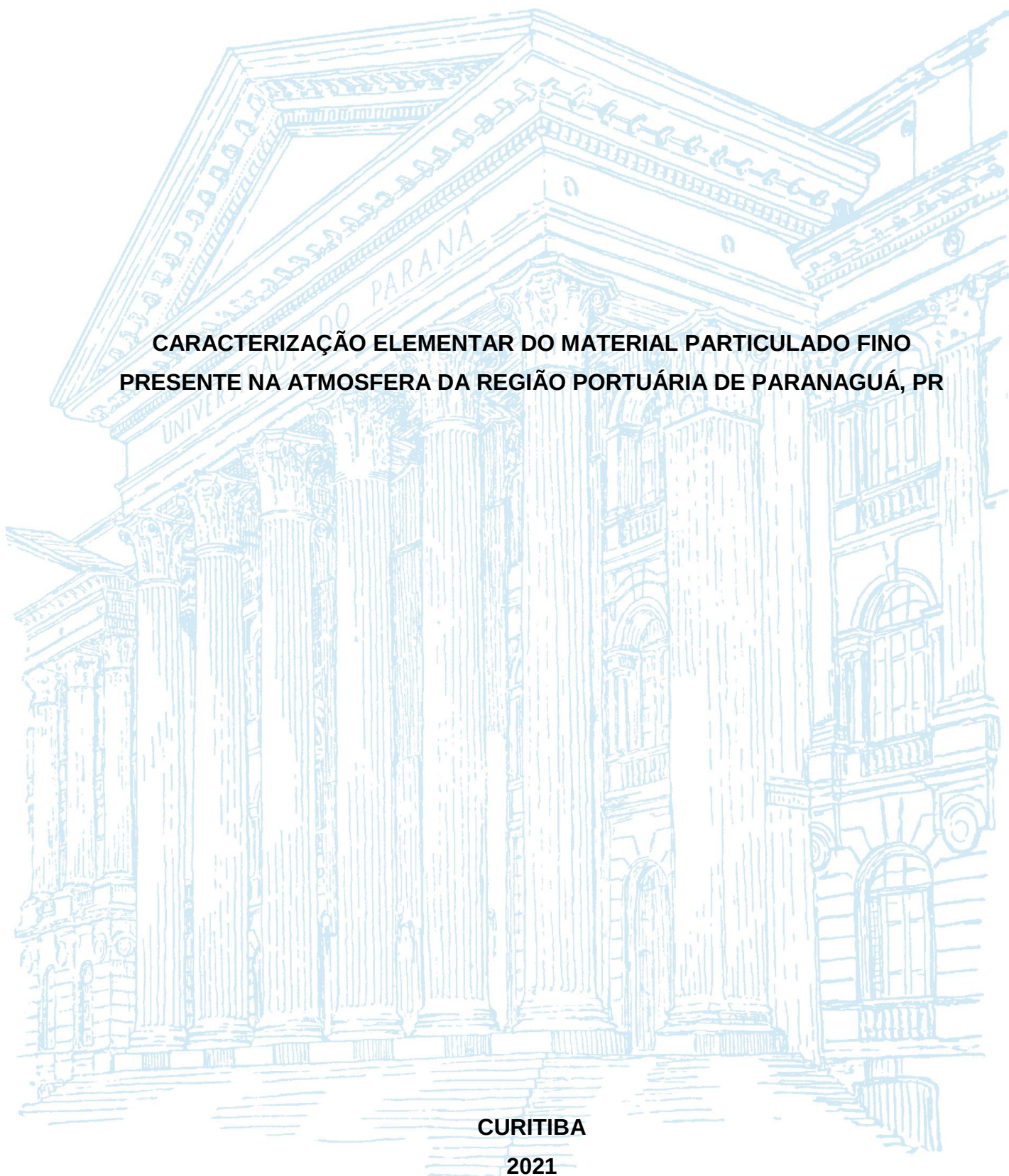
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LAURIANE ZANLORENZI

**CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR DO MATERIAL PARTICULADO FINO
PRESENTE NA ATMOSFERA DA REGIÃO PORTUÁRIA DE PARANAGUÁ, PR**

CURITIBA

2021



LAURIANE ZANLORENZI

CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR DO MATERIAL PARTICULADO FINO
PRESENTE NA ATMOSFERA DA REGIÃO PORTUÁRIA DE PARANAGUÁ, PR

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Graduação em Engenharia Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo H. M. Godoi.
Coorientadora: Ma. Camila A. B. Moreira.

CURITIBA

2021



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

TERMO DE APROVAÇÃO DE PROJETO FINAL

LAURIANE ZANLORENZI

CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR DO MATERIAL PARTICULADO FINO PRESENTE NA ATMOSFERA DA REGIÃO PORTUÁRIA DE PARANAGUÁ, PR

Projeto Final de Curso, aprovado como requisito parcial para a obtenção do Diploma de Bacharel em Engenharia Ambiental no Curso de Graduação em Engenharia Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, com nota 9,3, pela seguinte banca examinadora:

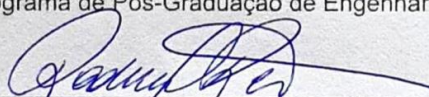


Prof. Dr. Ricardo H. M. Godoi
Engenharia Ambiental
Universidade Federal do Paraná - UFPR
e-mail: rhenrique@ufpr.br

Orientador: Ricardo Henrique Moreton Godoi
Departamento de Engenharia Ambiental - UFPR

Camila A. Bufato Moreira

Coorientadora: Camila Arielle Bufato Moreira
Doutoranda no Programa de Pós-Graduação de Engenharia Ambiental - UFPR



Membro 1: Rodrigo Arantes Reis
Departamento de Biologia Celular - UFPR

Guilherme Cardoso Borillo

Membro 2: Guilherme Cardoso Borillo
Laboratório de Análise de Qualidade de Combustíveis - LACAUT

Guilherme Cardoso Borillo
Engenheiro Ambiental
CRQ 09303256

Curitiba, 26 de março de 2021

Dedico este trabalho à minha mãe, é um privilégio ser sua filha.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me reerguido por tantas vezes quando eu pensei que não era possível ficar de pé, por todas as graças.

Agradeço a minha mãe, Adriane, por todo o amor e carinho, todo o apoio incondicional, pela sua presença na minha vida, você é meu maior exemplo. Obrigada por sempre perguntar “Como foi a faculdade?”, “O que você tá estudando?”, “Como foi a prova, tava fácil?”, mesmo sem entender você estava sempre presente. Eu te amo.

Agradeço ao meu irmão Diego, por todo o carinho, todo o apoio. Você foi o exemplo que me levou a querer fazer faculdade (e também o exemplo que me fez decidir que eu não queria ser Bióloga, kkk). Você sempre foi o Biólogo que sabia de todas as coisas que a futura Engenheira só imaginava.

Agradeço ao meu pai, Pedro, minha tia, Sonia, e principalmente ao meu avô, Edgard, por, apesar de não entenderem o que eu faço, sempre me proporcionarem o conforto necessário para permitir que estudar fosse minha única preocupação.

Agradeço ao meu Orientador, Prof. Dr. Ricardo, pela oportunidade de trabalhar no Lab Air, pelos ensinamentos e pelos conselhos, profissionais e pessoais, e por todas as piadas nas horas certas (e principalmente nas horas erradas). E obrigada por todas as confraternizações, o ano só acaba depois do seu bingo!

Agradeço, em especial, a minha Coorientadora Camila, por todo o ensinamento, pelo aprendizado fácil e descontraído, pelos conselhos, sem a sua ajuda a realização deste trabalho não seria possível.

Agradeço ao pessoal do Lab Air, Ariadina, Guilherme e Felipe, por toda ajuda, pelas conversas e pelas dicas, com toda a certeza enriqueceram o meu aprendizado no laboratório.

Agradeço aos amigos do politécnico, Alessandra, Danilo, Fabíola, Tábata e Bruna por todos os momentos de companheirismo nos estudos, os almoços descontraídos compartilhados no RU (e fora do RU principalmente, Pudim!) e todos os momentos que fizeram a permanência na universidade menos cansativa e mais doce.

Agradeço às professoras Ana Flávia e Juliana, obrigada por me mostrarem como professores podem ser além da sala de aula, e principalmente dentro dela. Obrigada pelos ensinamentos, pela amizade, pelo exemplo, pelos conselhos.

Agradeço, também, ao meu cachorro, Sansão. Obrigada pela sua companhia, pelo carinho e lealdade, ninguém me acompanhou tanto nas madrugadas de estudo como você.

“God is as the wind, which touches everything”

Ngati Mphepo Yofika Konse

RESUMO

A poluição atmosférica é um risco ambiental que vem sendo acentuado com o aumento de emissões antropogênicas. O material particulado (MP) tem sido considerado um dos principais poluentes atmosféricos, e muitos estudos associam o poluente à efeitos adversos à saúde. Especificamente, o material particulado com tamanho aerodinâmico igual ou inferior a $2,5\ \mu\text{m}$ ($\text{MP}_{2,5}$) pode alcançar os alvéolos pulmonares e tem sido associado a doenças respiratórias e cardiovasculares. As regiões portuárias se destacam como centros regionais de bens e serviços, contudo, contribuem significativamente com a poluição atmosférica. Em ambientes portuários, a poluição atmosférica está relacionada a um conjunto de meios de transporte e complexos industriais que emitem parcelas significativas de MP para a atmosfera. Este trabalho objetiva avaliar a composição elementar do $\text{MP}_{2,5}$ amostrado, a fim de determinar as possíveis fontes de emissões atmosféricas na região portuária de Paranaguá (PR). A amostragem do material particulado foi realizada de 02/07/2019 a 20/11/2019, semanalmente, sobre filtros de polycarbonato de 37 mm. Para a amostragem do $\text{MP}_{2,5}$, utilizou-se o impactador inercial do tipo Harvard, com corte de $2,5\ \mu\text{m}$. As amostras foram analisadas através de Análise Gravimétrica, Fluorescência de Raios-X (FRX) e de Transmitância, a fim de quantificar as concentrações de $\text{MP}_{2,5}$, seus elementos e sua fração de fuligem. As concentrações obtidas foram utilizadas para determinação do Fator de Enriquecimento (FE), valor adimensional que mensura a contribuição de possíveis fontes antropogênicas à composição do material particulado. A concentração média de $\text{MP}_{2,5}$ para o período amostrado foi de $9,3\ \mu\text{g m}^{-3}$. Em relação a fuligem a média de concentração para o período total de amostragem foi de $1,4\ \mu\text{g m}^{-3}$. Os elementos que apresentaram maiores concentrações foram aqueles de origem crustal ou terrígena (K, Si, Fe, Ca, Al e Mg). O elemento Enxofre (S) apresentou a maior concentração média, $404\ \text{ng m}^{-3}$, com máxima de $807\ \text{ng m}^{-3}$. A determinação do FE indicou que os elementos Mn, K, Cr, Cu, Ni, Zn, V, Pb, S e P estão enriquecidos, com enriquecimento excessivo do elemento Fósforo, $\text{FE}=44.440$. A predominância de ventos de Sul, Sudeste e Leste sugerem que há influência da atividade portuária na composição do material particulado. A atividade dos terminais portuários, a navegação oceânica, o tráfego intenso de veículos e as emissões industriais são os principais emissores de compostos para a atmosfera. Os resultados indicam grande influência de emissões antropogênicas na composição do material particulado, sugerindo que a população do município de Paranaguá tem possivelmente a qualidade de vida reduzida devido as atividades ligadas a região portuária.

Palavras-chave: Poluição atmosférica. Porto de Paranaguá. Material Particulado. Fontes antropogênicas.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - FRAÇÕES DO MATERIAL PARTICULADO EM COMPARAÇÃO AO TAMANHO DE GRÃOS DE AREIA E FIO DE CABELO.....	17
FIGURA 2 - LOCALIZAÇÃO DO MUNICÍPIO DE PARANGUÁ.	24
FIGURA 3 - PONTO DE AMOSTRAGEM DE MP _{2,5} , NA RECEITA FEDERAL DE PARANAGUÁ, PR.....	25
FIGURA 4 - IMPACTADOR INERCIAL DO TIPO HARVARD E FILTRO DE POLICARBONATO APÓS AMOSTRAGEM.....	27
FIGURA 5 - ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DA SEPARAÇÃO DE PARTÍCULAS.....	27
FIGURA 6 - FREQUÊNCIA DE INTENSIDADE DOS VENTOS (m s ⁻¹) POR DIREÇÃO PARA PARANAGUÁ DE JULHO A NOVEMBRO DE 2019. PRODUZIDO A PARTIR DE DADOS DIÁRIOS FORNECIDOS PELO INSTITUTO TECNOLÓGICO SIMEPAR.....	34
FIGURA 7 - FREQUÊNCIA DE INTENSIDADE DOS VENTOS (m s ⁻¹) POR DIREÇÃO PARA PARANAGUÁ PARA JULHO E AGOSTO DE 2019. PRODUZIDO A PARTIR DE DADOS DIÁRIOS FORNECIDOS PELO INSTITUTO TECNOLÓGICO SIMEPAR.....	39
FIGURA 8 - FREQUÊNCIA DE INTENSIDADE DOS VENTOS (m s ⁻¹) POR DIREÇÃO PARA PARANAGUÁ. PRODUZIDO A PARTIR DE DADOS DIÁRIOS FORNECIDOS PELO INSTITUTO TECNOLÓGICO SIMEPAR.	43
FIGURA 9 - FREQUÊNCIA DE INTENSIDADE DOS VENTOS (m s ⁻¹) POR DIREÇÃO PARA PARANAGUÁ. PRODUZIDO A PARTIR DE DADOS DIÁRIOS FORNECIDOS PELO INSTITUTO TECNOLÓGICO SIMEPAR.	44
FIGURA 10 - COMPARAÇÃO ENTRE TRABALHOS REALIZADOS NO PORTO DE PARANAGUÁ. FATOR DE ENRIQUECIMENTO EM ESCALA LOGARÍTMICA.	45

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PADRÕES DE QUALIDADE DO AR PARA O MATERIAL PARTICULADO.....	20
TABELA 2 - CONCENTRAÇÃO DE MP _{2,5} E BC.	32
TABELA 3 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE MP _{2,5} EM PARANAGUÁ (PR), CURITIBA (PR) E SANTOS (SP).	33
TABELA 4 - COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON (ρ) E COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R^2) ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE MP _{2,5} E AS VARIÁVEIS METEOROLÓGICAS DE TEMPERATURA (°C), PRECIPITAÇÃO (mm) E UMIDADE RELATIVA (%).	33
TABELA 5 - CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR (ng m ⁻³).....	35
TABELA 6 - MOVIMENTAÇÃO DE CARGAS E NÚMERO DE NAVIOS ATRACADOS NO PORTO DE PARANAGUÁ.	37
TABELA 7 - FERTILIZANTES IMPORTADOS NO PORTO DE PARANAGUÁ EM 2019.	37
TABELA 8 - CONCENTRAÇÃO DE MP _{2,5} (µg m ⁻³), <i>BLACK CARBON</i> (µg m ⁻³) E ENXOFRE (ng m ⁻³) E NÚMERO DE CAMINHÕES NO PÁTIO DE TRIAGEM E NAVIOS ATRACADOS NO PORTO DE PARANAGUÁ PARA OS MESES DE JULHO E AGOSTO DE 2019.	38
TABELA 9 - MÉDIA DO FATOR DE ENRIQUECIMENTO DOS ELEMENTOS PRESENTES NAS AMOSTRAS DE MP _{2,5}	40

LISTA DE SIMBOLOS

Al - Alumínio

Ca - Cálcio

Cr - Cromo

Cu - Cobre

Fe - Ferro

K - Potássio

Mg - Magnésio

Mn - Manganês

Mo - Molibdénio

Ni - Níquel

P - Fósforo

Pb - Chumbo

S - Enxofre

Si - Silício

Ti - Titânio

V - Vanádio

Zn - Zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS	14
1.1.1 Objetivo geral	14
1.1.2 Objetivos específicos.....	14
2 REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA.....	15
2.1.1 Material Particulado.....	16
2.1.1.1 Fuligem.....	18
2.2 PADRÕES DE QUALIDADE DO AR.....	19
2.2.1 Qualidade do ar em regiões portuárias	20
2.3 MUNICÍPIO DE PARANAGUÁ E ATIVIDADE PORTUÁRIA.....	21
3 MATERIAL E MÉTODOS	25
3.1 LOCAL DE AMOSTRAGEM.....	25
3.2 AMOSTRAGEM DE MP _{2,5}	25
3.3 AVALIAÇÃO DO MP _{2,5}	28
3.3.1 Análise gravimétrica	28
3.3.2 Determinação de <i>Black Carbon</i>	28
3.3.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)	29
3.4 FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE).....	30
3.5 DADOS METEOROLÓGICOS E SOFTWARE ESTATÍSTICO	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 AVALIAÇÃO MÁSSICA DO MP _{2,5} E SUA FRAÇÃO DE FULIGEM.....	32
4.2 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO MP _{2,5}	35
4.3 FATOR DE ENRIQUECIMENTO	39
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	46
REFERÊNCIAS.....	47
APÊNDICE A – LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO	54

1 INTRODUÇÃO

Poluente é definido como qualquer substância que esteja presente no ar em concentrações suficientes para torna-lo impróprio ou nocivo à saúde, causando danos aos materiais, à fauna e à flora (CETESB, 2021). Com o desenvolvimento da economia e a expansão industrial das últimas décadas, atividades consideradas poluidoras, como a queima de combustíveis fósseis, passaram a ter maior relevância para a saúde do indivíduo e do meio ambiente (POLEZER, 2015; PARALOVO, 2016).

Dados da Organização Mundial da Saúde (World Health Organization - WHO) mostram que 9 em cada 10 pessoas no mundo respiram ar contendo níveis altos de poluentes, como material particulado (MP), metano, monóxido de carbono, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e compostos orgânicos voláteis (COVs) (WHO, 2018).

Especificamente, o material particulado com diâmetro aerodinâmico igual ou menor que 2,5 μm conseguem penetrar profundamente no sistema respiratório, podendo atingir os alvéolos pulmonares (CETESB, 2021). A composição química do material particulado é complexa, diversificada e dependente de muitos fatores, como as diferentes fontes de emissão, condições meteorológicas, estação do ano, entre outros. Os principais constituintes do MP são compostos orgânicos, metais de transição, íons, gases reativos, materiais de origem biológica e minerais (MOREIRA, 2020).

Em 2005 a WHO, no livro intitulado Air Quality Guidelines - Global Update, reuniu estudos epidemiológicos e clínicos que relacionam o material particulado à efeitos adversos à saúde. Dentre os efeitos citados estão: admissão hospitalar em pacientes com DPOC e com doenças cardiovasculares, desenvolvimento de aterosclerose, exacerbação dos sintomas e aumento do uso de terapia na asma, risco aumentado de enfarte do miocárdio, inflamação pulmonar, inflamação sistêmica, aumento da incidência de infecção, câncer respiratório e mortalidade (WHO, 2005).

Dentre as atividades que emitem grande quantidade de material particulado fino (MP_{2,5}) para a atmosfera estão as regiões portuária, que se destacam como centros regionais de bens e serviços e contribuem significativamente para a poluição ambiental local. Além da navegação, a atividade portuária traz consigo uma série de atividades que trazem impactos ambientais, como os complexos industriais e o tráfego de embarcações. Tais atividades podem impactar sinergicamente o meio ambiente e

consequentemente comprometer a saúde das comunidades do entorno (MOREIRA, 2020).

Paranaguá, que abriga o maior porto graneleiro da América Latina, dispõe de um importante patrimônio natural, histórico e cultural a ser protegido. Está localizada entre a Serra do Mar, com a presença da Mata Atlântica, e o complexo Estuarino do Litoral, constituindo uma área de notória fragilidade ambiental. A primeira cidade fundada no Paraná tem também seu Centro Histórico tombado pelo IPHAN. Tais características peculiares somadas à ausência de grandes pólos industriais nas cidades ao redor caracterizam a região como um modelo de estudo único no mundo (NATALINO, 2018).

O desenvolvimento de pesquisas voltadas ao monitoramento de poluentes atmosféricos é extremamente importante como ferramenta para o estabelecimento de legislações e o desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitem a redução de emissões desses poluentes.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral do presente trabalho foi avaliar a composição elementar do $MP_{2,5}$ amostrado, a fim de determinar as possíveis fontes de emissões atmosféricas na região portuária de Paranaguá, PR.

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar, através do cálculo do fator de enriquecimento (FE), se a concentração elementar do $MP_{2,5}$ provém de fonte natural ou possui contribuição antrópica;
- Investigar a influência das atividades do porto e do polo industrial de fertilizantes na qualidade do ar de Paranaguá, através de cruzamento dos dados obtidos com variáveis meteorológicas e de movimentação portuária.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Poluição atmosférica é definida pela Resolução Conama nº 491/2018 como:

Qualquer forma de matéria em quantidade, concentração, tempo ou outras características, que tornem ou possam tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade ou às atividades normais da comunidade. (CONAMA, 2018).

Dados de 2016 da Organização Mundial da Saúde (World Health Organization – WHO) mostram que cerca de 91% da população mundial vive em locais onde os níveis de qualidade do ar excedem os limites das diretrizes da organização, com países de baixa e média renda sofrendo com as exposições mais altas (WHO, 2018).

Doenças causadas por poluentes atmosféricos foram responsáveis por cerca de 9 milhões de mortes prematuras em 2015, 16% de todas as mortes em todo o mundo e três vezes mais mortes do que por AIDS, tuberculose e malária combinadas. Em países mais severamente afetados, doenças relacionadas com a poluição são responsáveis por mais de uma morte em cada quatro (LANDRIGAN *et al.*, 2018).

Os efeitos à saúde da população devido à exposição a poluentes atmosféricos são diversos: efeitos comportamentais e cognitivos, inflamação pulmonar e sistêmica, alterações do calibre das vias aéreas, do tônus vascular e do controle do ritmo cardíaco, alterações reprodutivas, morbidade e mortalidade por doenças cardiorrespiratórias e aumento da incidência de neoplasias, entre outros (SALDIVA, 2021).

A poluição do ar ambiente (exterior) foi responsável, em 2016, por mais de 4 milhões de mortes prematuras no mundo, 58% das mortes foram devido a doença cardíaca isquêmica e derrames, 18% foram devido a doença pulmonar obstrutiva crônica, 6% das mortes foram devido a câncer de pulmão e 18% foram devido a doenças respiratórias agudas e crônicas (WHO, 2018).

Saldiva (2021) alerta que a maior parte dos estudos que avaliam os efeitos agudos da poluição utilizam desfechos graves como internações respiratórias e mortalidade, subestimando impactos da poluição atmosférica na saúde humana, como

o comprometimento do controle de doenças crônicas, uma vez que eventos que comprometem a qualidade de vida humana não são computados pela inexistência de notificação compulsória dos mesmos.

De forma geral, o grupo de poluentes considerados indicadores abrangentes da qualidade do ar é composto por monóxido de carbono, dióxido de enxofre, material particulado, ozônio e óxidos de nitrogênio. A razão da escolha desses parâmetros como indicadores de qualidade do ar está ligada à sua maior frequência de ocorrência e aos efeitos adversos que causam à saúde e ao meio ambiente (WHO, 2018; CETESB, 2020).

O material particulado é um poluente de preocupação especial. Muitos estudos demonstraram uma relação direta entre a exposição ao MP e os impactos negativos à saúde. As Diretrizes de Qualidade do Ar da WHO de 2005 oferecem orientação global sobre limiares e limites para os principais poluentes atmosféricos que representam riscos à saúde. As Diretrizes indicam que, ao reduzir a poluição por material particulado (MP₁₀) de 70 para 20 $\mu\text{g m}^{-3}$, podemos reduzir as mortes relacionadas à poluição do ar em cerca de 15% (WHO, 2005).

2.1.1 Material Particulado

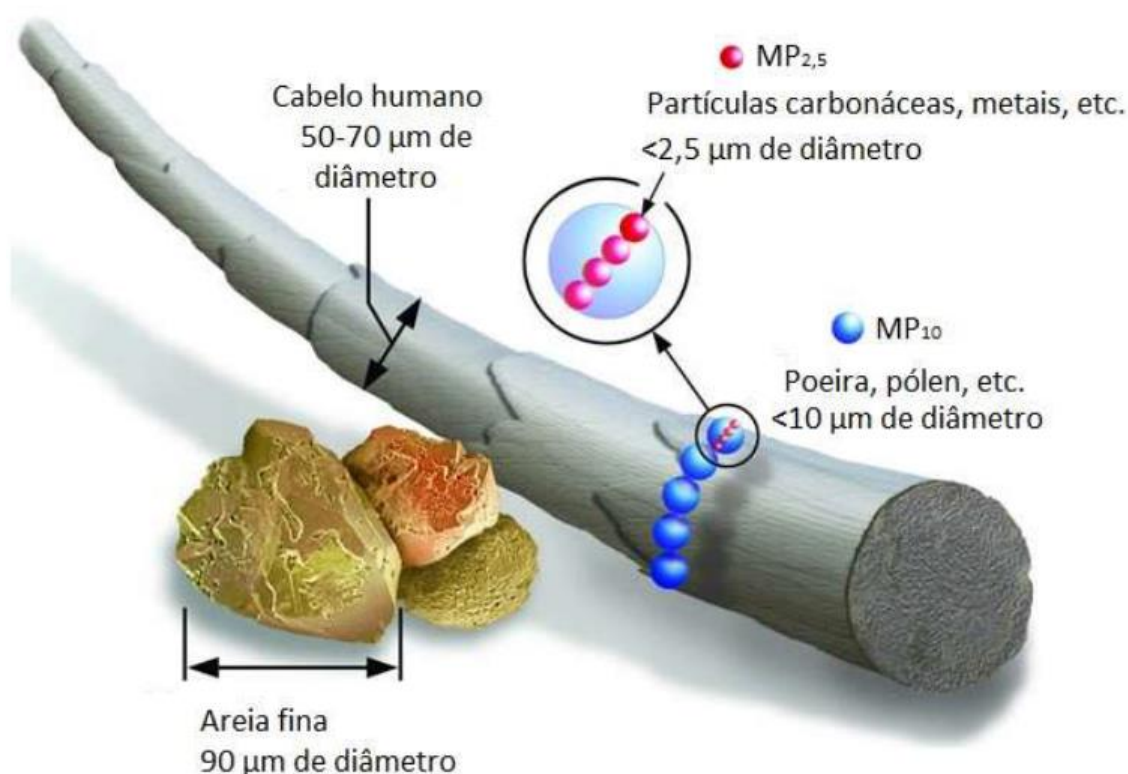
O material particulado (MP), ou aerossol, é uma mistura complexa e variável de partículas e líquidos. Ele é formado de uma mistura de ácidos, compostos orgânicos, partículas de solo, metais e partículas biogênicas (WHO, 2005; USEPA, 2021a). O MP pode ser gerado por fontes naturais (vulcões, vegetação em decomposição, *spray* marinho) ou por fontes antropogênicas (queima de combustível e de biomassa, processos industriais) (DAVIDSON; PHALEN; SOLOMON, 2005).

O MP pode ser classificado de diversas formas, sendo as principais a classificação por mecanismo de formação ou origem e a classificação por tamanho. Na primeira forma de classificação, a partícula pode ser classificada como primária ou secundária. Quando emitido diretamente da fonte para a atmosfera, o MP é chamado de partícula primária. Dessa forma, quando se tem conhecimento do mecanismo de geração de uma partícula primária, o monitoramento dessa partícula leva ao monitoramento da fonte. As partículas secundárias são aquelas formadas na própria atmosfera. Os poluentes secundários surgem de reações químicas entre poluentes primários, geralmente com a presença de componentes naturais da atmosfera, como

oxigênio e água. O entendimento da formação do MP auxilia em grande parte a geração de inventários de qualidade do ar (WHO, 2005).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency - USEPA) (2021a) classifica o material particulado de acordo com seu tamanho aerodinâmico. Existem três tamanhos principais: MP_{10} , $MP_{2,5}$ e $MP_{0,1}$ que correspondem as partículas que possuem tamanho menor ou igual que 10 μm , 2,5 μm e 0,1 μm , respectivamente. É importante notar que, o $MP_{2,5}$ está contido no MP_{10} assim como o $MP_{0,1}$ está contido no $MP_{2,5}$. Na FIGURA 1 é possível comparar as frações do material particulado com os tamanhos de grãos de areia e fio de cabelo.

FIGURA 1 - FRAÇÕES DO MATERIAL PARTICULADO EM COMPARAÇÃO AO TAMANHO DE GRÃOS DE AREIA E FIO DE CABELO.



FONTE: Adaptado de USEPA (2021a).

A composição química elementar do material particulado é condicionada pelo ambiente de entorno, pois varia de acordo com a contribuição de fontes específicas de emissões, condições geográficas e meteorológicas. Os principais constituintes do MP são compostos orgânicos, metais de transição, íons, gases reativos, materiais de

origem biológica e minerais. A fração grossa consiste principalmente de minerais, sal marinho e material de origem biológica. Enquanto a fração fina contém predominantemente, espécies como sulfato, amônio, carbono orgânico e elementar e alguns metais de transição (VALAVANADIS; FIOTAKIS; VLACHOGIANNI, 2008).

O nariz, órgão externo do sistema respiratório, é o principal canal de entrada destes poluentes no corpo humano. No entanto, o grau de penetração das partículas no trato respiratório depende das suas dimensões. Enquanto que o MP_{10} atinge as vias aéreas superiores, o $MP_{2,5}$ consegue se depositar nos pulmões, alcançando até os alvéolos pulmonares. Algumas partículas têm ainda a capacidade de, por difusão, chegar à corrente sanguínea, transportando substâncias tóxicas que podem acarretar em doenças cardiovasculares (DELFINO; SIOUTAS; MALIK, 2005; USEPA, 2021a).

A fração fina, que possui a maior área superficial em relação ao seu volume (consequentemente interagindo mais com outras moléculas e assim carregando-as para o trato respiratório inferior), pode carregar para o pulmão uma grande variedade de componentes como metais pesados, compostos orgânicos voláteis, vírus e bactérias (ZHAO *et al.*, 2015).

A concentração elementar do $MP_{2,5}$ responsável pela sua toxicidade ainda é pouco conhecida, porém, muitos elementos traço associados ao material particulado podem causar efeitos deletérios à saúde humana, induzindo ou agravando problemas respiratórios e distúrbios cardiovasculares, cardiopulmonares e cerebrovasculares, que incluem acidente vascular cerebral, alterações celulares, doença arterial coronariana, arritmia cardíaca, hipoxemia, aterosclerose e câncer de pulmão (POPE III; DOCKERY, 2006; MACIEJEWSKA, 2020). A literatura também estabelece associações adicionais entre $MP_{2,5}$ e vários desfechos negativos à saúde como autismo, doenças neurológicas e psiquiátricas e doenças reumatológicas, que incluem artrite juvenil idiopática, dermatomiosite e esclerose sistêmica (VIDOTTO *et al.*, 2012; VOLK *et al.*, 2013; WHO, 2018a).

2.1.1.1 Fuligem

A fuligem, também conhecida como *Black Carbon* (BC) é uma fração do aerossol composta por carbono, em geral, proveniente da queima incompleta de combustíveis à base de carbono, como o petróleo ou carvão. Na atmosfera, forma agregados de partículas com baixa reatividade química com outros componentes e

sua principal característica é a grande absorção de luz visível, o que faz deste um poluente de interesse quanto à compreensão de fatores climáticos (BOND *et al.*, 2013; PETZOLD *et al.*, 2013).

A fuligem tem como principais fontes de emissão a queima de combustíveis fósseis para transporte, combustíveis sólidos para uso industrial e residencial, além da queima de florestas e savanas. Sua formação se dá quando há oxigênio insuficiente para a combustão completa, ou mesmo em zonas da queima aonde surgem espaços de pouca oxigenação devido à má mistura dos compostos (BOND *et al.*, 2013).

Com relação aos impactos na saúde, foram encontradas relações entre este poluente e ocorrência de câncer pulmonar, mortalidade por causas cardiovasculares e efeitos no sistema nervoso (GRAHAME; KLEMM; SCHLESINGER, 2014; SEGERSSON *et al.*, 2017). Além disso, identificou-se que o acréscimo de $1 \mu\text{g m}^{-3}$ na concentração de fuligem na atmosfera tem mais efeitos nos níveis de mortalidade e morbidade que o mesmo acréscimo de $\text{MP}_{2,5}$ ou MP_{10} (JANSSEN *et al.*, 2011). Bové *et al.* (2019) fornece, ainda, evidências de que há presença de partículas de *Black Carbon* originadas da poluição atmosférica na placenta humana, sugerindo que a exposição direta a essas partículas ocorre desde o período de vida mais suscetível. Apesar disso, não existem ainda valores limites legislados para fuligem.

2.2 PADRÕES DE QUALIDADE DO AR

Os padrões de qualidade do ar são instrumentos de gestão da qualidade do ar e estabelecem os limites máximos para as concentrações de um poluente específico na atmosfera, associado a um intervalo de tempo de exposição. Quando os limites são ultrapassados, as concentrações podem afetar a saúde, segurança e o bem-estar da população, bem como provocar danos à flora e fauna, aos materiais e ao meio ambiente em geral (CONAMA, 2018).

Os padrões brasileiros de qualidade do ar para o material particulado são estabelecidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução nº 491 de 2018, baseados nos padrões estabelecidos pela Organização Mundial da Saúde (World Health Organization - WHO) em 2005. A TABELA 1 apresenta os padrões de qualidade do ar e seus respectivos órgãos reguladores.

TABELA 1 - PADRÕES DE QUALIDADE DO AR PARA O MATERIAL PARTICULADO.

Órgãos reguladores		MP ₁₀ (anual)	MP ₁₀ (24h)	MP _{2,5} (anual)	MP _{2,5} (24h)
CONAMA (nº 491/2018)	PI-1	40 µg m ⁻³	120 µg m ⁻³	20 µg m ⁻³	60 µg m ⁻³
	PI-2	35 µg m ⁻³	100 µg m ⁻³	17 µg m ⁻³	50 µg m ⁻³
	PI-3	30 µg m ⁻³	75 µg m ⁻³	15 µg m ⁻³	37 µg m ⁻³
	PF	20 µg m ⁻³	50 µg m ⁻³	10 µg m ⁻³	25 µg m ⁻³
WHO (2005)		20 µg m ⁻³	50 µg m ⁻³	10 µg m ⁻³	25 µg m ⁻³
USEPA (2021)		50 µg m ⁻³	150 µg m ⁻³	12 µg m ⁻³	35 µg m ⁻³

Os padrões estabelecidos pelo Conama apresentam valores intermediários (PI-1, PI-2, PI-3) e finais (PF) e são adotados de forma subsequente levando em consideração os planos e relatórios elaborados pelos órgãos estaduais e distrital de meio ambiente, para que possam atingir os objetivos e definir instrumentos, diretrizes e ações a serem realizadas visando o atendimento dos padrões de qualidade do ar mais restritivos, como os estabelecidos pela WHO.

2.2.1 Qualidade do ar em regiões portuárias

A agência responsável pela segurança e proteção dos navios e pela prevenção da poluição marinha e atmosférica por navios é a Organização Marítima Internacional (International Maritime Organization - IMO). A IMO é uma organização consultiva, e constrói estruturas que regulamentam o setor de transporte marítimo, visando sua eficácia e a implementação de forma universal (IMO, 2021).

A convenção Internacional para a Prevenção da Poluição por Navios, ou Convenção MARPOL, é a principal convenção internacional que abrange a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente marinho por navios por causas operacionais ou acidentais. A Convenção MARPOL, adotada em 2 de novembro de 1973 em resposta a uma série de acidentes com navios petroleiros, atualmente inclui seis anexos técnicos que foram atualizados ao longo dos anos. São eles:

Anexo I – Poluição por óleo (entrou em vigor em 2 de outubro de 1983);

Anexo II – Poluição por substâncias líquidas nocivas a granel (entrou em vigor em 2 de outubro de 1983);

Anexo III – Poluição por substâncias nocivas transportadas pelo mar na forma embalada (entrou em vigor em 1 de julho de 1992);

Anexo IV – Poluição por esgoto (entrou em vigor em 27 de setembro de 2003);

Anexo V – Poluição por lixo (entrou em vigor em 31 de dezembro de 1988);

Anexo VI – Poluição do ar (substâncias redutoras de ozônio, óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), compostos orgânicos voláteis) (entrou em vigor em 19 de maio de 2005, ratificado no Brasil em 2010).

É possível observar que não existe parâmetro de regulamentação para o material particulado, apenas de forma indireta a partir da medição de NO_x e SO_x . A MARPOL também especifica áreas de controle de emissões, que representam áreas onde são adotadas medidas especiais obrigatórias para as emissões de navios, para impedir, reduzir e controlar a poluição do ar. As áreas incluídas são: Mar Báltico, América do Norte, incluindo a maior parte da costa dos Estados Unidos e do Canadá, região do Caribe, incluindo Porto Rico e Ilhas Virgens dos Estados Unidos (IMO, 2021).

Os principais poluentes atmosféricos envolvidos na exaustão dos motores dos navios incluem, NO_x , SO_x , CO, compostos orgânicos voláteis, material particulado e fuligem (TOSCANO; MURENA, 2019; WU *et al.*, 2021). Estes poluentes são emitidos pelos navios durante as manobras em portos, na chegada ou partida e durante o *hotelling*, quando atracado ao cais (TOSCANO; MURENA, 2019).

As emissões de material particulado provenientes do transporte marítimo são responsáveis mundialmente por cerca de 60.000 mortes anuais, aproximadamente 92% das mortes prematuras são de doenças cardiopulmonares, com uma tendência de aumento de até 40%, impulsionada pelo aumento do transporte de mercadorias através dos portos (CORBETT *et al.*, 2007). Estima-se que as emissões decorrentes das atividades de navegação sejam responsáveis entre 3% a 8% do total anual de mortalidade atribuída ao material particulado fino (CORBETT *et al.*, 2007). Cerca de 70% de toda emissão dos navios ocorre em até 400 km do continente, assim, conforme esperado, regiões costeiras próximas a vias navegáveis e com alta densidade populacional são os locais com os maiores índices de mortalidade e concentrações de $\text{MP}_{2,5}$ (CORBETT; FISCHBECK; PANDIS, 1999).

2.3 MUNICÍPIO DE PARANAGUÁ E ATIVIDADE PORTUÁRIA

O município de Paranaguá ($25^\circ 30' \text{ S}$ e $48^\circ 31' \text{ W}$) está situado no litoral do estado do Paraná, segundo o IBGE (2020), possui uma população estimada de 156.174 habitantes e ocupa uma área total de 826,431 km^2 . Apresenta 94% dos

domicílios localizados na área urbana (IPARDES, 2021). Dentre os municípios do litoral paranaense, é reconhecido como o mais economicamente ativo, com o PIB *per capita* de R\$ 63.606,54 (IBGE, 2018) e IDHM de 0.75 (IBGE, 2010).

Na região predomina as formações de Mata Atlântica, o clima é o subtropical úmido mesotérmico (Cfa), segundo a classificação de Köppen, com chuvas distribuídas em todas as estações com média de precipitação anual de 2034 mm e tendência de concentração das chuvas nos meses de verão. Possui média de temperatura no mês mais quente superior a 22°C, e no mês mais frio inferior a 18°C, sem estação seca definida e verões quentes (JORGE, 2009).

Paranaguá abriga o maior porto graneleiro da América Latina e o grande complexo industrial de fertilizantes que se localiza ao redor (EMBRAPA, 2021). Apresenta um contexto de extrema importância para a economia nacional, sendo que 23 estados da federação utilizam este porto para transações internacionais (CAMPOS NETO *et al.*, 2009).

No ano 2020 o Porto de Paranaguá celebrou recorde de mais de 57 milhões de toneladas transportadas, alta de 8% em relação ao recorde anterior, registrado em 2019 (53 milhões de toneladas). De toda a movimentação de 2020, cerca de 65% foi de graneis sólidos. Foram 37 milhões de toneladas movimentadas, sendo a soja o maior volume exportado (14.263.349 toneladas). Na importação, o destaque foram os fertilizantes. Em 2020 foram importadas mais de 10 milhões de toneladas, alta de 6% na comparação com 2019. Os maiores percentuais de aumento no balanço do ano foram nos segmentos de carga geral (12.440.696 toneladas), que inclui a celulose, o açúcar em saca e as cargas especiais e de projetos, por exemplo, e graneis líquidos (7.608.843 de toneladas), sendo os óleos vegetais, derivados de petróleo e metanol os mais movimentados (APPA, 2021). Pelo fato de Paranaguá abrigar o porto e o complexo industrial de fertilizantes, o impacto na qualidade do ar é expressivo no município.

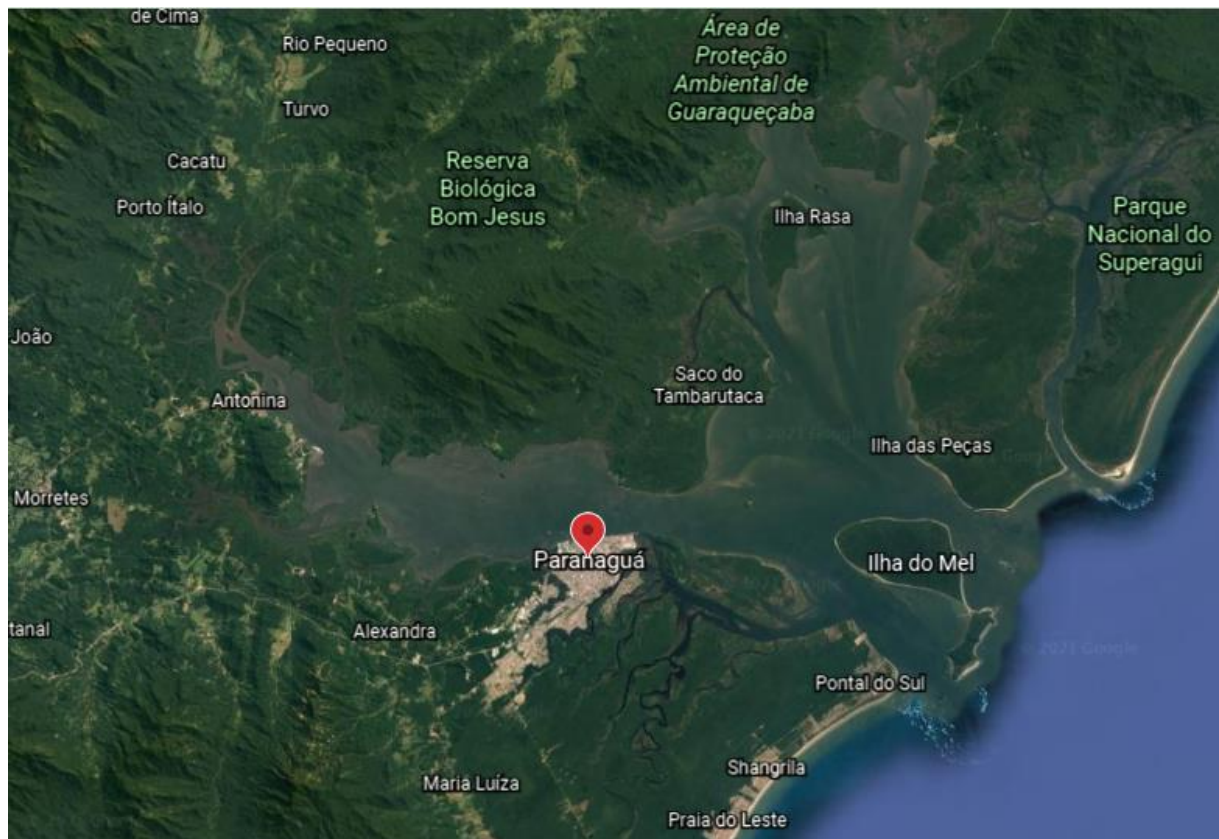
As regiões portuárias, como Paranaguá, são os principais centros regionais de bens e serviços e, segundo a Organização Marítima Internacional (IMO - International Maritime Organization), transportam mais de 80% do comércio global (IMO, 2021). Os portos representam uma fonte de poluentes atmosféricos que podem contribuir significativamente para compreender a qualidade do ar de cidades portuárias (TOSCANO; MURENA, 2019).

Os combustíveis marítimos são classificados em dois tipos principais, o óleo combustível marítimo (OCM), produzido a partir de formulações contendo principalmente frações pesadas da destilação de petróleo, e o diesel marítimo (DMA), produzido a partir das frações mais leves do processo de refino. O combustível marítimo representa cerca de 4% do consumo mundial de petróleo e seu consumo deve crescer em média 1,7% a.a. até 2024. A projeção da demanda mundial de combustível marítimo para 2021 é de 4,5 milhões de barris por dia, podendo chegar a 4,7 milhões em 2024 (EPE, 2019).

Das quase 21,9 milhões de toneladas de granéis sólidos para exportação descarregados no Porto de Paranaguá em 2019, contabilizando também o açúcar e o trigo, 14,7 milhões de toneladas chegaram em caminhões e 7,2 milhões de toneladas em vagões. Em 2019, 398.903 caminhões passaram pelo pátio de triagem do Porto de Paranaguá (APPA, 2019).

Nesse cenário, a avaliação de poluentes de grande interesse para a saúde e a manutenção do meio ambiente no entorno do porto de Paranaguá se faz necessária, visto o impacto potencialmente poluidor exercido pela atividade portuária. A localidade ainda se mostra como um potencial modelo de estudos sobre a relação entre poluição atmosférica e organizações portuárias, devido à ausência de grandes pólos industriais na cidade ao redor e a presença da floresta atlântica na serra do mar (FIGURA 2).

FIGURA 2 - LOCALIZAÇÃO DO MUNICÍPIO DE PARANGUÁ.



FONTE: Google Earth (2021).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 LOCAL DE AMOSTRAGEM

O local de amostragem do MP_{2,5} no município de Paranaguá localiza-se no terreno da Delegacia da Receita Federal cujas coordenadas são 25°30' S e 48°31' W. O ponto foi escolhido devido à proximidade com o Porto Dom Pedro II, além da presença de estruturas que abrigam os principais emissores de poluentes primários na região, como a ferrovia e vias de acesso ao complexo portuário e as indústrias diversas, com destaque para as de fertilizantes. Outro critério para a escolha foi à garantia da segurança e integridade do equipamento no decorrer da amostragem FIGURA 3.

FIGURA 3 - PONTO DE AMOSTRAGEM DE MP_{2,5}, NA RECEITA FEDERAL DE PARANAGUÁ, PR.



FONTE: Google Earth (2021).

3.2 AMOSTRAGEM DE MP_{2,5}

A amostragem e a análise do material coletado foram realizadas pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Análise e Qualidade do Ar (LabAir) da Universidade

Federal do Paraná. A amostragem de material particulado fino foi realizada de 02/07/2019 a 20/11/2019, com coletas realizadas a cada 7 dias $\pm$ 2h de forma acumulada.

O material particulado foi amostrado sobre filtro de polycarbonato nucleopore®, da marca Whatman, com diâmetro de 37 mm e porosidade de 0,8 μ m (FIGURA 4). O filtro de polycarbonato foi utilizado para amostragem por se tratar de um material inerte e por ser praticamente livre de substâncias de interesse, elementos detectáveis na técnica FRX (POLEZER, 2015).

Para a amostragem do MP_{2,5}, utilizou-se o impactador inercial do tipo Harvard, desenvolvido pela Escola de Saúde Pública de Harvard, conectado a uma bomba de vácuo, um medidor de vazão e um fluxímetro, com uma vazão controlada de 10 L min⁻¹.

O impactador (FIGURA 4) funciona a partir de um fluxo de ar coletado pela parte superior do equipamento (Bocal de Admissão) por uma bomba a vácuo, direcionado para um disco de impactação poroso com uma fina camada de óleo mineral (Corpo Impactador).

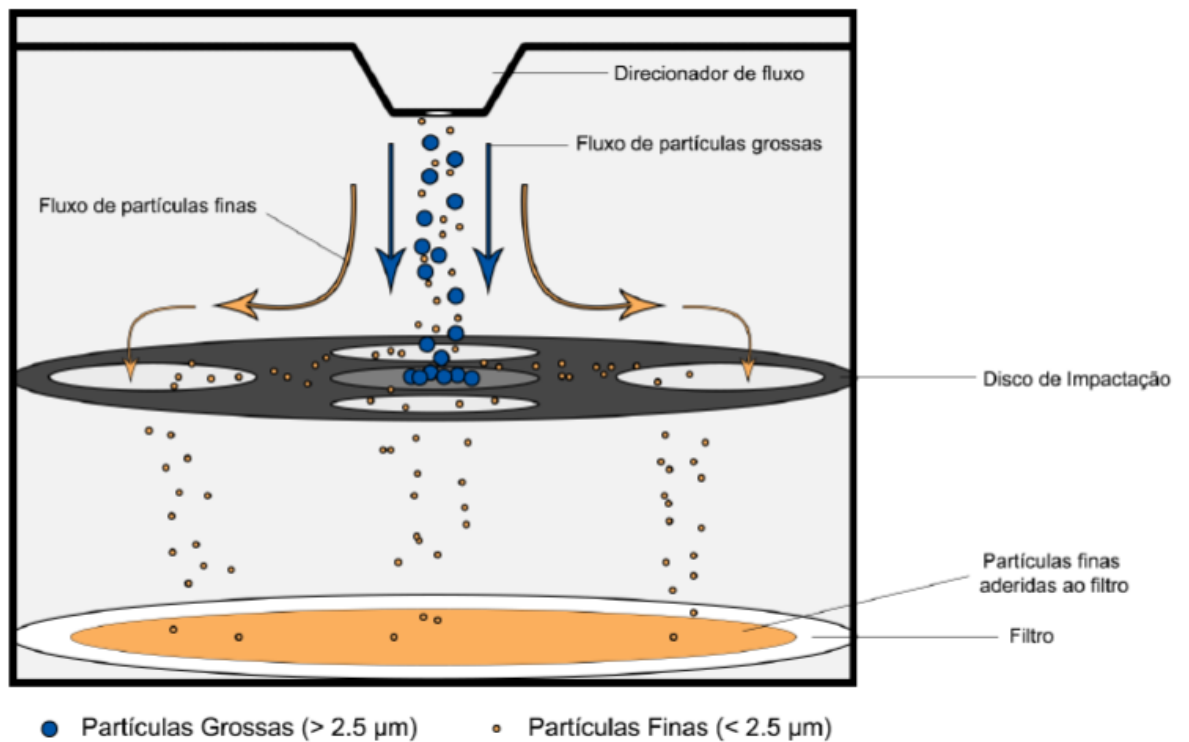
As partículas presentes no ar com tamanho aerodinâmico acima do tamanho de interesse ($> 2,5 \mu$ m) impactam no disco poroso, e são aderidas pela camada de óleo mineral. As partículas com tamanho aerodinâmico menor ou igual a 2,5 μ m desviam do disco e são depositadas no filtro de polycarbonato na parte inferior do impactador (Corpo Coletor). A seleção das partículas depende do diâmetro do orifício e do fluxo de ar aplicado (FIGURA 5).

FIGURA 4 - IMPACTADOR INERCIAL DO TIPO HARVARD E FILTRO DE POLICARBONATO APÓS AMOSTRAGEM.



FONTE: Moreira (2020).

FIGURA 5 - ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DA SEPARAÇÃO DE PARTÍCULAS.



FONTE: Gurgatz (2018).

LEGENDA: O ar com as partículas é acelerado em direção a um disco, o que causa a mudança abrupta de direção. As menores partículas seguem o fluxo do ar, enquanto as maiores irão continuar em sua direção e impactar o disco, o qual tem em seu centro uma fina camada de óleo mineral, a qual será responsável por inibir possíveis saltos das partículas.

3.3 AVALIAÇÃO DO MP_{2,5}

3.3.1 Análise gravimétrica

Para obtenção da concentração mássica do MP_{2,5} no ar foram utilizados, a massa do MP_{2,5} depositada no filtro, a vazão de ar amostrada e o período de amostragem. Para determinar a massa depositada de cada amostra, os filtros foram pesados antes e depois da amostragem em uma microbalança analítica, com resolução de 0,1 µg da marca Sartorius (Modelo: MSA2.7S-000-DF), com o uso de um eliminador eletrostático.

Antes das pesagens os filtros são colocados em placas de petri e alocados em sala específica com temperatura e umidade relativa do ar controladas (temperatura de 20°C e umidade relativa do ar de 30 a 40%) por pelo menos 24 horas (POLEZER, 2015). Todos os filtros foram pesados em triplicata, antes e após a amostragem, até obter-se pesagens com desvio padrão inferior a 9 µg. Para o branco analítico foi retirado um filtro aleatório a cada 10 filtros pertencentes ao mesmo lote, e para o branco de campo, foi retirado um filtro a cada 50 filtros utilizados.

A concentração mássica de material particulado (MP_{2,5}) em cada amostra é determinada a partir da Equação 1:

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

3.3.2 Determinação de *Black Carbon*

Para obtenção da concentração de *Black Carbon* (BC), utilizou-se o transmissômetro SootScan (Modelo OT21 - Magee Scientific Company). O OT21 mede a absorção óptica das partículas depositadas usando uma lâmpada fonte de comprimento de onda, operando em 880 nm (infravermelho).

Ao analisar o filtro amostrado, obtém-se um valor de atenuação que é proporcional à densidade de BC no filtro, ou seja, quanto mais limpo (branco) o filtro, menor é a atenuação.

A verificação da linearidade do equipamento, conforme recomendação do fabricante, foi feita através da leitura do padrão branco. As leituras dos filtros amostrados foram realizadas em triplicata.

A Equação 2 foi usada para o cálculo da concentração de BC amostrado, onde ATN é o valor de atenuação medida pela lâmpada de comprimento de onda do infravermelho, Volume é o volume de ar em metros cúbicos que passou pelo amostrador no período de amostragem, Área útil é o valor da área útil do filtro que o MP foi depositado em centímetros quadrados (para o filtro de 37 mm de diâmetro é usado o valor de 30 mm de diâmetro para calcular a área) e Sigma é a constante que representa a transmitância do material do filtro analisado, para o filtro de polycarbonato sigma é 8,3.

$$BC (\mu g m^{-3}) = \frac{\text{Área útil (cm}^2\text{)} \times ATN (\mu g cm^{-2})}{\text{Volume (m}^3\text{)} \times \text{Sigma}} \quad \text{Equação (2)}$$

3.3.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A espectrometria se baseia na medida das intensidades dos raios X característicos, número de raios X detectados por unidade de tempo, emitidos pelos elementos químicos presentes em determinada amostra, quando excitada. Trata-se de uma técnica de análise não destrutiva, é utilizada para determinações rápidas e quantitativas de todos os elementos exceto os mais leves (a partir do sódio) (POLEZER, 2015).

Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos, assim, os elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica resulta em uma perda de energia para o elétron, que por sua vez é emitida na forma de um fóton de raios X, com energia característica e bem definida para cada elemento (SKOOG, 2006).

A partir dos padrões de aerossóis específicos para calibração do espectrômetro FRX, gerados em membranas de polycarbonato da marca Nucleopore® e certificados pela MICROMATTER™, obteve-se as curvas de calibração.

Além dos filtros amostrados, os filtros brancos, analítico e de campo, foram analisados, a fim de verificar possíveis contaminações do próprio material constituinte do filtro e de procedimentos durante a amostragem, transporte e armazenamento.

Para a determinação da concentração elementar total do MP_{2,5} foi utilizado o Espectrômetro de Bancada EDXRF MiniPal 4 (PANanalytical). Os limites de quantificação do equipamento para cada elemento estão apresentados no Apêndice A. Através do software do equipamento, fez-se o processamento dos resultados obtidos, com a possibilidade de cálculo de média, desvio padrão e análise gráfica.

3.4 FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE)

Os resultados obtidos na análise de espectrometria permitem o cálculo do Fator de Enriquecimento (FE). O FE é um valor adimensional que mensura a contribuição de possíveis fontes antropogênicas de MP_{2,5}. A partir da escolha de um elemento de referência encontrado na crosta terrestre, é possível verificar se a concentração do elemento analisado foi enriquecida em relação à concentração esperada na crosta terrestre de forma natural (Equação (3)).

$$FE = \frac{\frac{x_{experimental}}{x_{ref\ experimental}}}{\frac{x_{crustal}}{x_{ref\ crustal}}} \quad \text{Equação (3)}$$

Onde:

$x_{experimental}$ é a concentração de um elemento encontrado na amostra

$x_{ref\ experimental}$ é a concentração do elemento de referência encontrado na amostra

$x_{crustal}$ é a concentração do elemento em questão encontrado na natureza

$x_{ref\ crustal}$ é a concentração do elemento de referência encontrado na natureza conforme estabelecido por Mason e Moore (1966).

O elemento usado como referência foi o Silício (Si). Para o elemento de referência o valor do FE é 1. Quando o valor do FE se aproximar de 1, a fonte é considerada de origem natural. Porém, valores acima de 10 são classificados como enriquecidos e com contribuições significativas de outras fontes além da natural (LIU *et al.*, 2003; MENDONÇA, 2013).

3.5 DADOS METEOROLÓGICOS E SOFTWARE ESTATÍSTICO

Os dados meteorológicos de temperatura, umidade relativa, precipitação, direção e velocidade do vento utilizados neste trabalho foram disponibilizados pelo Instituto Tecnológico SIMEPAR, provenientes da Estação Meteorológica de Paranaguá.

Para a análise dos resultados foi utilizado o software estatístico R (R CORE TEAM, 2017) e o pacote OpenAir (CARSLAW; ROPKINS, 2012), função **windRose**, para a produção da rosa dos ventos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AVALIAÇÃO MÁSSICA DO MP_{2,5} E SUA FRAÇÃO DE FULIGEM

O período de amostragem incluiu um total de 12 semanas, iniciando dia 02/07/2019 até 20/11/2019 (TABELA 2).

O valor médio de concentração de MP_{2,5} para o período amostrado foi de 9,3 $\mu\text{g m}^{-3}$ (concentração máxima de 15 $\mu\text{g m}^{-3}$), concentração inferior ao encontrado por Gurgatz (2018), onde a média foi de 15 $\mu\text{g m}^{-3}$, contudo, mantendo a tendência de meses frios, meses de exportação dos grãos, com maiores concentrações (9,9 $\mu\text{g m}^{-3}$), enquanto nos meses de primavera a média de concentração foi de 8,2 $\mu\text{g m}^{-3}$. Em relação ao BC a média de concentração para o período total de amostragem foi de 1,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ (concentração máxima de 1,7 $\mu\text{g m}^{-3}$), 1,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ para os meses de inverno e 1,3 $\mu\text{g m}^{-3}$ nos outros meses.

Os valores de concentração mássica de MP_{2,5} de Paranaguá são comparáveis a cidades de grande porte, como as cidades de Santos e Curitiba (TABELA 3). Os valores encontrados para fuligem em Paranaguá são semelhantes aos encontrados por Gobbi, Di Liberto e Barnaba (2020), em Civitavecchia na Itália, que possui um tráfego importante de navios de cruzeiro e navios de carga, totalizando cerca de 3000 navios por ano e que apresentou concentrações de 1,3 $\mu\text{g m}^{-3}$. Em Paranaguá o número de navios atracados em 2019 foi de 2402 navios (APPA, 2019).

TABELA 2 - CONCENTRAÇÃO DE MP_{2,5} E BC.

Meses	Estação	Semana	MP _{2,5} (µg m ⁻³)	BC (µg m ⁻³)
Julho	Inverno	1	13	1,7
		2	15	1,7
		3	6,9	1,0
Agosto		3	9,0	1,4
4		7,9	1,3	
Setembro		1	7,6	1,3
		2	10	1,6
		4	8,5	1,4
Outubro		Primavera	1	8,0
1	6,7		1,2	
Novembro	2		7,7	1,3
		3	10	1,5

Foi possível identificar que 15% é o percentual médio de BC encontrado nas amostras de MP_{2,5} em Paranaguá, comparável ao percentual médio encontrado por

Gurgatz (2018) em Paranaguá (18%) e menor que o identificado no Rio de Janeiro (20%), Manaus (21%), Recife e Porto Alegre (26%), Curitiba (30%), Belo Horizonte (31%) e São Paulo (38%) (MIRANDA *et al.*, 2012; BARBOSA, 2014). O resultado indica uma menor contribuição da queima de combustível fóssil na composição do material particulado fino.

TABELA 3 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE MP_{2,5} EM PARANAGUÁ (PR), CURITIBA (PR) E SANTOS (SP).

Município	Densidade Demográfica (hab. km ⁻²)*	Características das fontes de emissão	MP _{2,5} (µg m ⁻³)	Ano	Fonte
Paranaguá - PR	170	Portuário	9,3	2019	(ZANLORENZI, 2021)
Santos - SP	1.494	Portuário	14	2019	(CETESB, 2020)
Curitiba - PR	4.027	Tráfego	9,7	2008 - 2015	(POLEZER, 2015)

*Censo 2010.

Com o objetivo de determinar quais as variáveis meteorológicas a ser consideradas para a análise dos componentes do MP_{2,5}, foi realizada análise estatística de correlação linear entre as concentrações de MP_{2,5} e os valores de umidade relativa, precipitação e temperatura entre os meses de julho e novembro de 2019, porém não houve resultados significativos (TABELA 4). A média de temperatura foi de 19°C e a umidade relativa do ar de 83%, com precipitação acumulada de 378 mm. O período analisado possui características meteorológicas semelhantes às encontradas em trabalho anterior na região, realizado por Gurgatz (2018), que apresentou médias de 22°C de temperatura, e 83% de umidade relativa do ar.

TABELA 4 - COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON (ρ) E COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R^2) ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE MP_{2,5} E AS VARIÁVEIS METEOROLÓGICAS DE TEMPERATURA (°C), PRECIPITAÇÃO (mm) E UMIDADE RELATIVA (%).

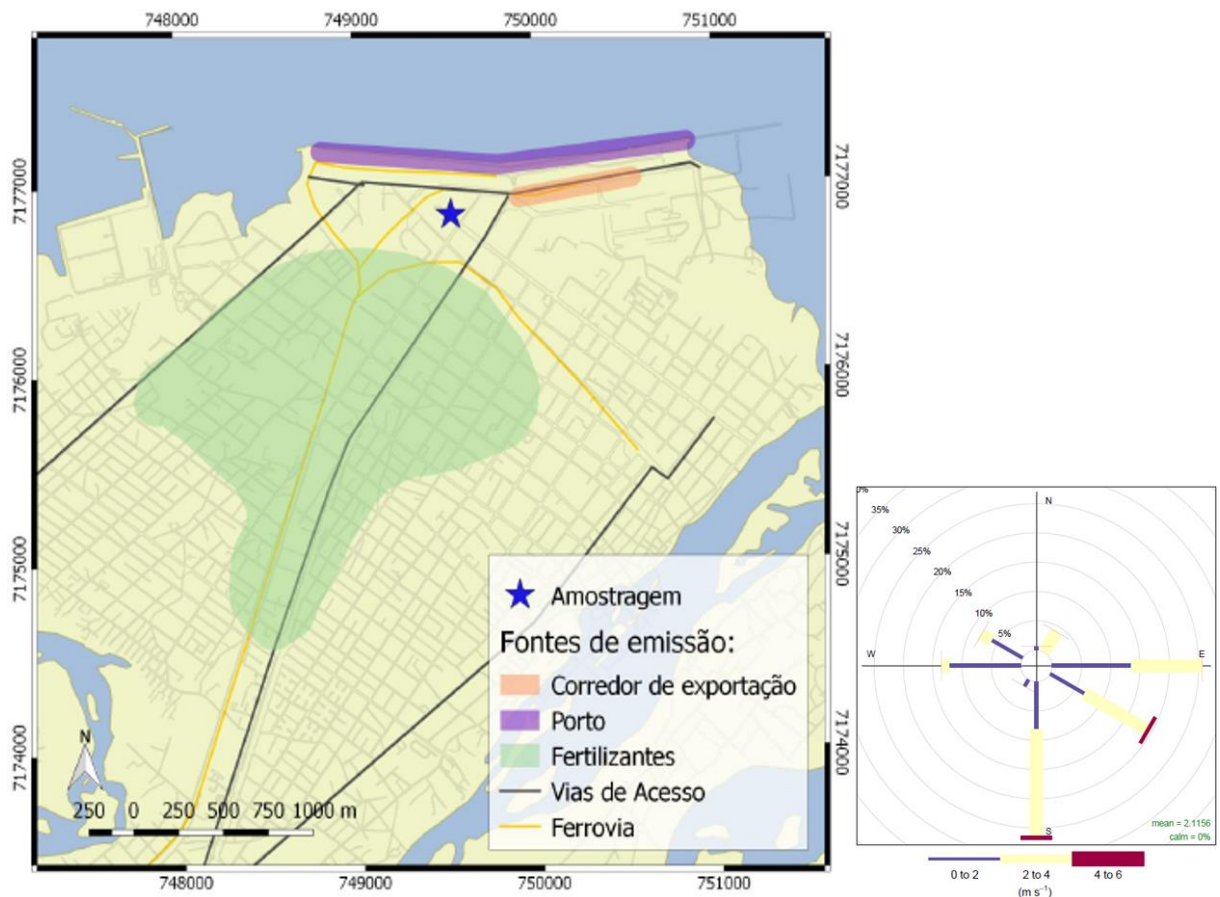
	ρ	R^2
MP _{2,5} - temperatura média	-0,22	0,05
MP _{2,5} - precipitação acumulada	-0,32	0,10
MP _{2,5} - umidade relativa média	-0,44	0,19

A partir dos valores do coeficiente de determinação (R^2), as principais variáveis meteorológicas consideradas para a análise dos componentes do MP_{2,5} foram a direção e velocidade do vento, plotadas na FIGURA 6.

Ventos vindos de Oeste (continente) têm predominância de ventos mais calmos e com menores frequências, enquanto que ventos vindos de Sul, Sudeste e Leste (mar) são mais frequentes e apresentam as maiores velocidades.

A predominância de ventos de Sul, Sudeste e Leste sugere que há influência da atividade portuária na composição do material particulado, assim como a grande frequência de velocidades próximas da velocidade média (2 m s^{-1}) contribuem para a estagnação de poluentes na atmosfera, evidenciando a importância do estudo das fontes locais de poluição atmosférica.

FIGURA 6 - FREQUÊNCIA DE INTENSIDADE DOS VENTOS (m s^{-1}) POR DIREÇÃO PARA PARANAGUÁ DE JULHO A NOVEMBRO DE 2019. PRODUZIDO A PARTIR DE DADOS DIÁRIOS FORNECIDOS PELO INSTITUTO TECNOLÓGICO SIMEPAR.



FONTE: Gurgatz (2018).

LEGENDA: Mean: média, calm: percentual de ventos calmos.

4.2 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO MP_{2,5}

Os resultados obtidos na Espectrometria de Fluorescência de Raios X estão apresentados na TABELA 5.

TABELA 5 - CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR (ng m⁻³).

Mês	Julho			Agosto		Setembro			Outubro	Novembro		
Semana	1	2	3	3	4	1	2	4	1	1	2	3
Al	29	53	26	49	26	69	84	52	66	47	56	46
Si	42	89	76	83	74	100	138	104	115	65	75	105
Cr	1,6	2,5	1,4	2,1	1,4	2,1	4,0	2,0	3,3	2,1	3,1	2,9
Cu	2,6	1,7	2,9	2,3	1,2	2,8	3,1	2,2	2,1	0,9	1,5	0,2
Pb	2,1	5,7	2,7	4,1	1,4	2,0	2,8	1,8	1,6	0,1	0,6	0,5
Fe	60	104	39	76	41	108	107	63	85	68	59	58
Ti	5,4	7,6	3,1	6,3	3,3	7,4	7,2	4,2	6,0	5,0	4,5	4,1
Mn	4,1	4,5	4,1	4,1	2,4	4,7	6,2	3,4	3,8	3,3	3,3	2,8
S	204	349	184	334	259	504	807	353	504	319	564	473
P	11	15	21	9,6	9,8	20	16	13	22	8,0	14	11
Mg	27	33	7,9	41	30	38	59	43	38	25	31	30
K	102	238	153	202	78	129	270	218	197	188	288	159
Ca	33	100	115	57	26	47	71	66	92	43	39	45
Zn	9,8	9,8	4,9	6,3	5,3	11	14	6,4	5,7	3,9	5,1	4,5
Ni	0,0	2,7	1,1	3,0	0,7	3,1	8,6	2,8	6,7	5,2	7,9	6,5
V	5,5	15	4,4	12	6,0	11	32	13	27	19	28	25

Os elementos que apresentaram maiores concentrações foram aqueles de origem crustal ou terrígena (K, Si, Fe, Ca, Al e Mg) (GODOI *et al.*, 2013; MENDONÇA, 2013). Os elementos podem ter origem, principalmente, da ressuspensão de poeira das vias de tráfego e da crosta terrestre (GODOI *et al.*, 2004; ARTAXO *et al.*, 2013; MENDONÇA, 2013).

O elemento Enxofre (S) apresentou a maior concentração média, 404 ng m⁻³, com máxima de 807 ng m⁻³. As fontes de S incluem queima de biomassa, queima de combustíveis fósseis e atividades industriais, nas formas de SO₂, e aerossol marinho e atividade microbiana, nas formas de SO₄²⁻ e H₂S, respectivamente (MARTINS;

ANDRADE, 2002; GODOI *et al.*, 2004; ARTAXO *et al.*, 2013). De todo o enxofre produzido mundialmente, 85% é usado como ácido sulfúrico, destes, 65% são empregados na fabricação de fertilizantes (ALBUQUERQUE; AZAMBUJA; LINS, 2008).

Os compostos de enxofre são prejudiciais à saúde humana, causando e agravando doenças respiratórias, cardiovasculares e pulmonares. Na atmosfera, os compostos de enxofre oxidados aumentam a acidez da fase aquosa (MARTINS; ANDRADE, 2002; IMO, 2020).

A Organização Marítima Internacional (International Maritime Organization - IMO), em 1º de janeiro de 2020, limitou o teor de enxofre no óleo combustível usado a bordo dos navios a 0,5% m m⁻¹ (massa por massa), uma redução significativa em relação ao limite anterior de 3,5%. A redução, que se tornou obrigatória após uma emenda ao Anexo VI da Convenção MARPOL, trará benefícios à saúde e ao meio ambiente, especialmente para as populações que vivem perto de portos e costas (IMO, 2020). No Brasil, as Resoluções ANP nº 52/2010 e nº 789/2019 estabelecem o limite máximo do teor de enxofre para óleo combustível marinho, 3,5% m m⁻¹ para embarcações que dispuserem de *scrubbers* (sistema de limpeza de gases de escape) e de 0,5% m m⁻¹ para embarcações que não dispuserem de *scrubbers*.

Para a composição elementar encontrada, o único elemento legislado no Brasil, Resolução CONAMA nº 491/2018, é o Chumbo (Pb), cujo limite para uma média anual é 0,5 µg m⁻³. O valor médio da concentração de Pb durante o período amostral foi de 2,1 ng m⁻³ e a concentração máxima foi de 5,7 ng m⁻³.

Para o período de amostragem, em média, 38% dos navios atracados transportavam grânéis sólidos (TABELA 6). Dentre o total da carga de grânéis sólidos, aproximadamente 26% são referentes às cargas de fertilizante importado e 31% de soja, representando 6,3 e 7,5 milhões de toneladas, respectivamente (APPA, 2019). Dentre os elementos presentes na composição da soja destacam-se P, K, Ca, Mg, Zn, Cu, Fe e Mn (JUSTEN, 2007).

TABELA 6 - MOVIMENTAÇÃO DE CARGAS E NÚMERO DE NAVIOS ATRACADOS NO PORTO DE PARANAGUÁ.

Mês	Volume (milhões de toneladas)	Atracações
Julho	5,3	215
Agosto	5,3	230
Setembro	4,1	196
Outubro	4,9	208
Novembro	4,5	210

FONTE: APPA (2019). Elaborado pela Autora.

Segundo o Ministério da Economia, o Porto de Paranaguá é a principal porta de entrada dos fertilizantes, entre os portos brasileiros. Em 2019, foram importadas mais de 9 milhões de toneladas pelos terminais paranaenses, a média mensal ficou em 762.369 toneladas descarregadas. O volume total representa cerca de 30% do total importado pelo país (APPA, 2020). Na TABELA 7 o compilado de fertilizantes importados em Paranaguá no ano de 2019.

TABELA 7 - FERTILIZANTES IMPORTADOS NO PORTO DE PARANAGUÁ EM 2019.

TIPO DE FERTILIZANTE	TON	%	FÓRMULA
Cloreto de Potássio (MOP)	2.838.971	31%	KCl
Fertilizantes Complexos NPK	1.287.778	14%	NPK
Fosfato Monoamônio - MAP	1.229.361	13%	NH ₄ H ₂ PO ₄
Sulfato de Amônio	1.095.402	12%	(NH ₄) ₂ SO ₄
Uréia	1.020.192	11%	CO(NH ₂) ₂
Rocha Fosfática	746.207	8%	*
Nitrato de Amônio + NP 33 03 00	285.370	3%	NH ₄ NO ₃
Superfosfato Triplo - TSP	276.317	3%	Ca(H ₂ PO ₄).2H ₂ O
Outros Fertilizantes	140.321	2%	-
Fosfato Diamônio - DAP	128.888	1%	(NH ₄) ₂ HPO ₄
Superfosfato Simples - SSP	99.615	1%	Ca(H ₂ PO ₄).2H ₂ O + CaSO ₄

FONTE: IAC (2011), SINDIADUBOS (2020). Elaborado pela Autora.

Os elementos N, P, K, S, Ca e Mg, presentes na composição dos fertilizantes, são os chamados macronutrientes, absorvidos e exigidos em maiores quantidades pelo cultivo. Já os micronutrientes, Zn, Cu, Fe, Mn, Mo, B e Cl, estão presentes nos fertilizantes em menores quantidades, mas são considerados elementos essenciais e fundamentais para o uso no cultivo (MENDES, 2007; ALBUQUERQUE; AZAMBUJA; LINS, 2008).

A TABELA 8 apresenta as concentrações médias de MP_{2,5} (µg m⁻³), *Black Carbon* (µg m⁻³) e Enxofre (µg m⁻³), além do número de caminhões no pátio de triagem e de navios atracados no porto de Paranaguá para os meses de julho e agosto de

2019. A escolha dos meses foi baseada na relação entre concentração mássica de $MP_{2,5}$ e a concentração elementar do filtro.

TABELA 8 - CONCENTRAÇÃO DE $MP_{2,5}$ ($\mu g m^{-3}$), *BLACK CARBON* ($\mu g m^{-3}$) E ENXOFRE ($ng m^{-3}$) E NÚMERO DE CAMINHÕES NO PÁTIO DE TRIAGEM E NAVIOS ATRACADOS NO PORTO DE PARANAGUÁ PARA OS MESES DE JULHO E AGOSTO DE 2019.

	$MP_{2,5}$ ($\mu g m^{-3}$)*	BC ($\mu g m^{-3}$)*	S ($ng m^{-3}$)*	n° caminhões	n° navios
Julho	11	1,5	245	50900	215
Agosto	8,4	1,3	296	38564	230

*Médias.

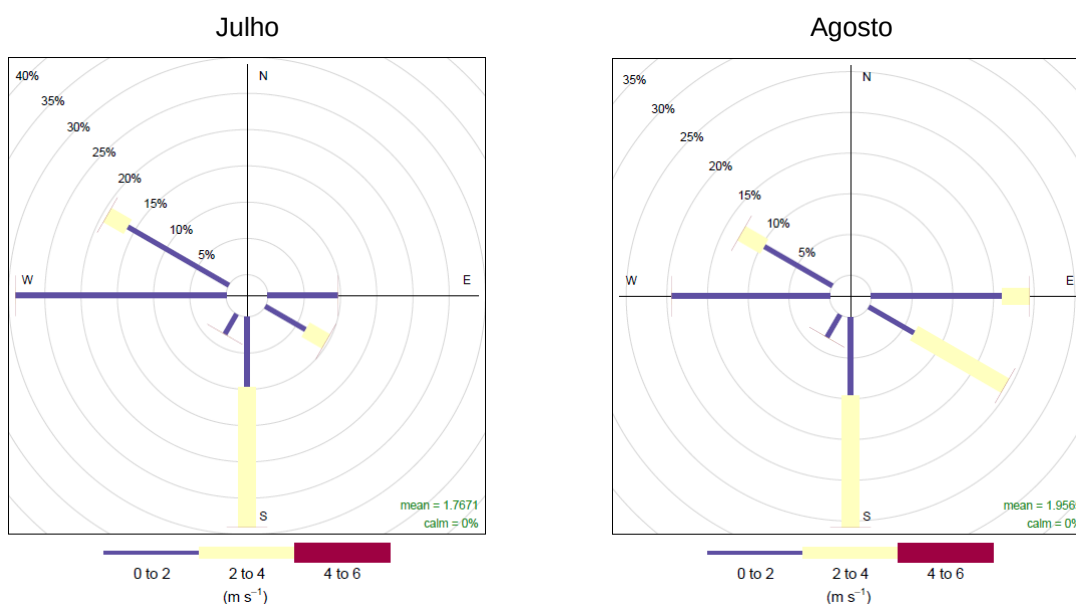
FONTE: APPA (2019). Elaborado pela Autora.

A análise dos dados apresentados na TABELA 8 permite identificar que há maior contribuição do tráfego rodoviário, em comparação ao tráfego marítimo, na composição do material particulado. Em 2019, em média, 46 caminhões passaram pelo pátio de triagem do Porto de Paranaguá por hora, em julho a média foi de 79 caminhões por hora. Contudo, a emissão proveniente do transporte marítimo, comparada a emissão do transporte rodoviário, tem maior contribuição para as grandes concentrações de enxofre.

Albrecht (2019) destaca que a atividade portuária não se limita a navegação, e ressalta que a Avenida Portuária, que faz limite com o Porto Dom Pedro II, apresenta tráfego de caminhões pesados movidos a diesel que acessam os terminais, além da Avenida servir de estacionamento para o corredor de exportação.

A predominância de ventos de Sul e Sudeste, para os meses de julho e agosto (FIGURA 7), sugere que há influência da atividade portuária na composição do material particulado. A velocidade do vento é um fator que contribui para a dispersão dos poluentes; velocidades altas contribuem com a dispersão e mistura dos poluentes com o ar atmosférico, causando assim sua diluição; velocidades pequenas contribuem para a estagnação do poluente e o processo de diluição é mais lento. Para o mês de julho a média das velocidades foi de $1,77 m s^{-1}$ e para o mês de agosto a média das velocidades foi de $1,96 m s^{-1}$, o que pode explicar as maiores concentrações de material particulado para o mês de julho, em comparação com agosto.

FIGURA 7 - FREQUÊNCIA DE INTENSIDADE DOS VENTOS (m s^{-1}) POR DIREÇÃO PARA PARANAGUÁ PARA JULHO E AGOSTO DE 2019. PRODUZIDO A PARTIR DE DADOS DIÁRIOS FORNECIDOS PELO INSTITUTO TECNOLÓGICO SIMEPAR.



LEGENDA: Mean: média, calm: percentual de ventos calmos.

Albrecht (2019) avaliou a concentração de *Black Carbon* no município portuário de Paranaguá no período da greve dos caminhoneiros de 2018. As médias das concentrações de BC encontradas para os períodos antes, durante e depois da greve foram de 941,7, 611,1 e 1830,1 ng m^{-3} , respectivamente, indicando que o transporte de carga rodoviário vinculado a atividade portuária tem contribuição mais significativa na concentração de BC em comparação com o tráfego marítimo. Albrecht destaca que no período durante a greve concentrações de BC, ainda que baixas, puderam ser observadas, reforçando que há uma menor contribuição de poluentes provenientes da queima de combustível marítimo nas concentrações de *Black Carbon*.

4.3 FATOR DE ENRIQUECIMENTO

A TABELA 9 apresenta a média do Fator de Enriquecimento (FE) dos elementos presentes nas amostras de $\text{MP}_{2,5}$ para o período de estudo. Para o elemento de referência, Silício, o valor de $\text{FE} = 1$. Os valores de $1 < \text{FE} \leq 10$ indicam que as fontes dos elementos são consideradas de origem natural, e valores de $\text{FE} > 10$ indicam que os elementos estão enriquecidos e suas concentrações tem contribuições de fontes antrópicas.

TABELA 9 - MÉDIA DO FATOR DE ENRIQUECIMENTO DOS ELEMENTOS PRESENTES NAS AMOSTRAS DE MP_{2,5}.

Si	1
Al	2
Ti	4
Fe	5
Mg	5
Ca	5
Mn	14
K	23
Cr	76
Cu	121
Ni	159
Zn	344
V	374
Pb	540
S	4821
P	44440

Os elementos Al, Ti, Fe, Mg e Ca não apresentaram enriquecimento, são considerados espécies crustais associadas com a ressuspensão de solo e poeira (CASTANHO; ARTAXO, 2001; SÁNCHEZ-CCOYLLO; ANDRADE, 2002; VIANA *et al.*, 2008). Os elementos Mn, K, Cr, Cu, Ni, Zn, V, Pb, S e P estão enriquecidos e o fato da maior parte dos elementos se encontrar enriquecido é um indicativo que a região de estudo é objeto de consideráveis atividades antropogênicas.

Os elementos Vanádio e Níquel são comumente associados às emissões industriais, combustão de óleo residual e emissões de diesel, com contribuições de caminhões e embarcações marítimas (CASTANHO; ARTAXO, 2001; KAVOURAS *et al.*, 2001; SÁNCHEZ-CCOYLLO; ANDRADE, 2002; VIANA *et al.*, 2008; MENDONÇA 2013; WU *et al.*, 2019).

As principais fontes de Manganês na atmosfera incluem indústrias de fabricação de ligas metálicas, fertilizantes e combustíveis fósseis (CASTANHO; ARTAXO, 2001; LEE; HIEU, 2011; MIAH *et al.*, 2020).

O Chumbo pode ser emitido a partir da queima de combustíveis fósseis, de emissões industriais e da incineração de resíduos (KAVOURAS *et al.*, 2001; SÁNCHEZ-CCOYLLO; ANDRADE, 2002; HOORNAERT; GODOI; VAN GRIEKEN, 2004; SIPPULA *et al.*, 2009; LEE; HIEU, 2011; MENDONÇA 2013).

Godoi, Kontozova e Van Grieken (2006) sugeriram que Zn e Cr podem ser gerados por escapamentos de automóveis e por freio de carro. Estudos associaram Zinco, Cromo e Cobre a emissões industriais e veiculares, queima de biomassa e de

óleo combustível (CASTANHO; ARTAXO, 2001; KAVOURAS *et al.*, 2001; SÁNCHEZ-CCOYLLO; ANDRADE, 2002; LIU *et al.*, 2003; VIANA *et al.*, 2008; SIPPULA *et al.*, 2009; SRIMURUGANANDAM; NAGENDRA, 2012). Wu *et al.* (2019) e Lee e Hieu (2011) associaram o Zn e o Cu a emissões da navegação.

As principais fontes de K e S são a queima de madeira, emissões veiculares e de diesel, emissão de vegetação e queima de óleo residual, com destaque para as emissões industriais e a movimentação de carga e descarga de fertilizantes (KAVOURAS *et al.*, 2001; SÁNCHEZ-CCOYLLO; ANDRADE, 2002; MENDES, 2007; SIPPULA *et al.*, 2009). Além disso, Castanho; Artaxo, (2001) sugerem que emissões industriais são fontes de grandes contribuições de enxofre.

O enriquecimento excessivo do elemento Fósforo, FE=44.440, pode estar vinculado às atividades portuárias de carga e descarga de granéis, queima de biomassa, processos de combustão, aerossóis marinhos, ressuspensão de material terrígeno, indústrias de fertilizantes e ao transporte desses fertilizantes em esteiras mecânicas abertas (ARTAXO *et al.*, 2005; ARAUJO 2008; URQUIZA; BEZERRA; SANTOS, 2010; GARCIA; CARDOSO, 2015).

As FIGURAS 8 e 9 apresentam a frequência de intensidade dos ventos para todas as semanas do período amostrado. A análise da direção dos ventos permite identificar as possíveis fontes dos elementos quantificados na Espectrometria de FRX (TABELA 5).

As maiores concentrações dos elementos Si, Cr, Cu, Mn, S, Zn V e Ni foram identificadas na segunda semana de setembro. Os ventos para o período são predominantes de Sul e Sudeste, ou seja, do mar em direção ao continente, com contribuições da combustão de óleo residual e emissões de diesel, do tráfego rodoviário e marítimo respectivamente, e da movimentação de carga e descarga de granéis nos terminais portuários.

O elemento Pb apresentou a maior concentração na segunda semana de julho, semana com ventos predominantes de Noroeste, vindos do continente, com contribuições de emissões do complexo industrial e da queima de combustível fóssil do tráfego rodoviário. O elemento K apresentou a maior concentração na segunda semana de novembro, período com ventos predominantemente vindos de Leste e Sudeste, ou seja, vindos do mar em direção ao continente. As concentrações elevadas de Potássio são associadas a queima de diesel e de óleo residual, pelo tráfego de

caminhões e embarcações, com destaque para a movimentação de carga e descarga de granéis como o fertilizante.

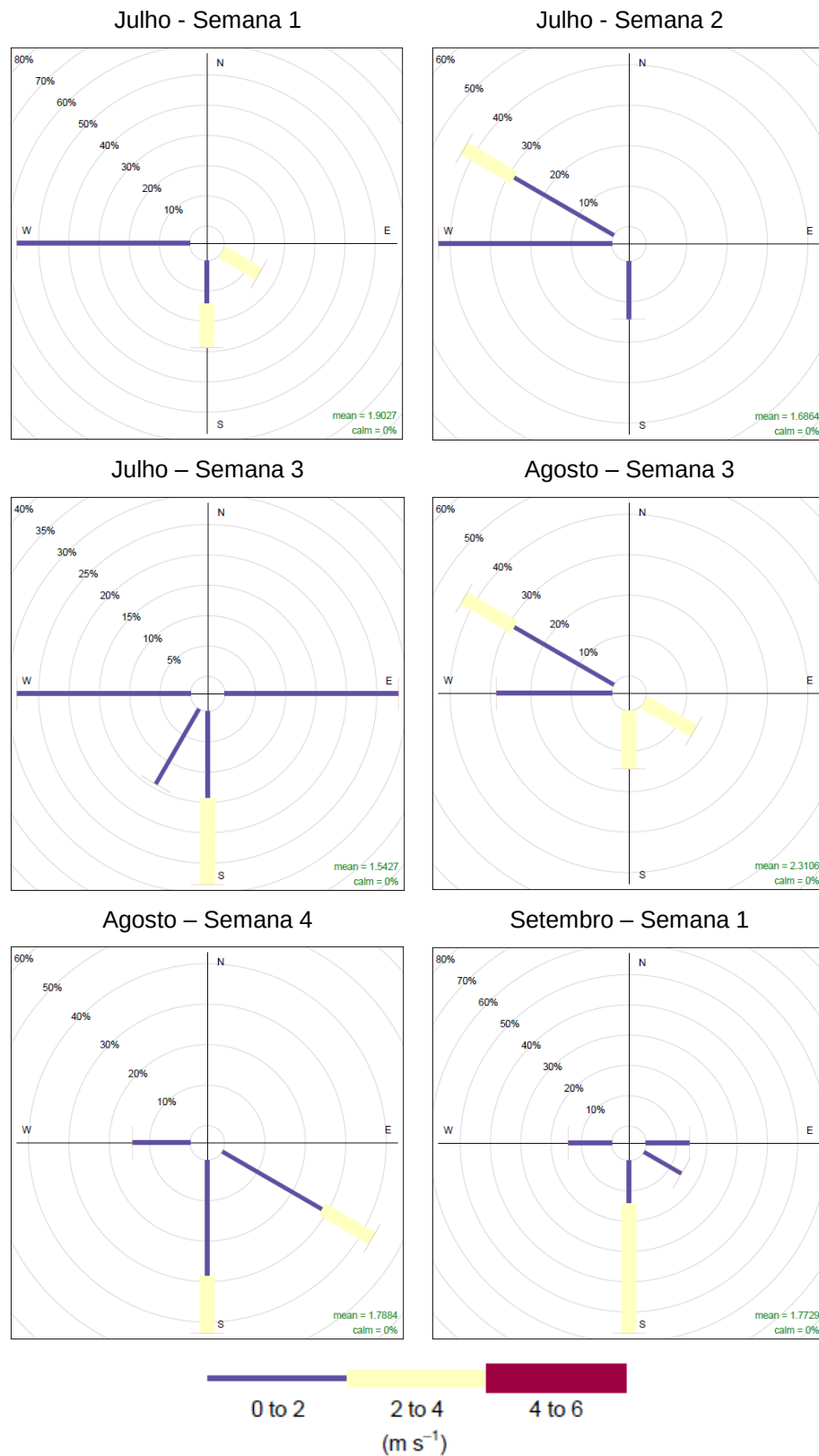
Para o Fósforo, as maiores concentrações foram identificadas na primeira semana de outubro, semana com ventos predominantes das direções Nordeste, sugerindo contribuições do complexo industrial de fertilizantes, e de Sudeste, com contribuições das atividades portuárias de carga e descarga de granéis e dos processos de queima de combustíveis.

A FIGURA 10 apresenta a comparação entre os valores médios do FE obtidos no presente trabalho e os valores obtidos por Natalino (2018), ambos os estudos foram realizados na região portuária de Paranaguá, na Delegacia da Receita Federal. Natalino amostrou diariamente de dezembro de 2016 a dezembro de 2017.

Os valores do FE encontrados nesse trabalho são comparáveis aos encontrados por Natalino. O aumento nos valores encontrados em 2019 comparados aos valores encontrados em 2017 pode ser explicado pelo crescimento na movimentação de granéis sólidos e de fertilizantes no Porto de Paranaguá, aumento de 12% e 3,6% respectivamente (APPA, 2017; APPA, 2019; SINDIADUBOS, 2020). Além disso, há diferenças nos períodos de amostragem. Natalino amostrou em ambos os períodos, período de maior movimentação de grãos (primeiro semestre) e período de maior movimentação de fertilizantes importados (segundo semestre), enquanto que o presente estudo realizou amostragens apenas no período de maior movimentação de fertilizantes importados, o que pode resultar em diferenças na concentração e na composição do material particulado.

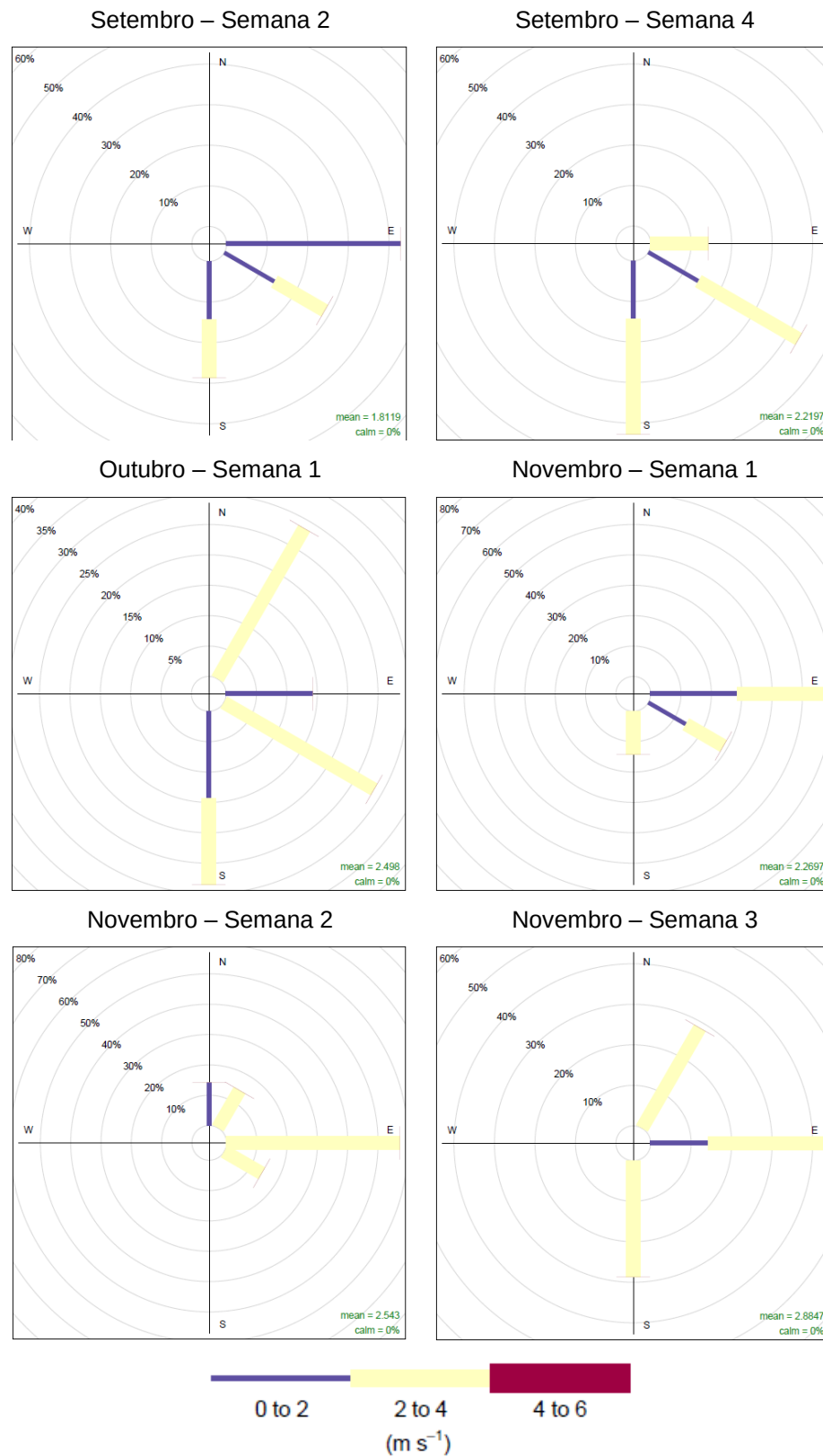
Natalino associou as concentrações de Pb às indústrias, Zn, Pb e Mn à queima de óleo combustível, os elementos Al, Si, Fe e Ti à ressuspensão do solo, Cu, Cd, Cr e Ni às emissões de veículos leves, e os elementos Mn, Cu, Zn e Fe à composição dos fertilizantes.

FIGURA 8 - FREQUÊNCIA DE INTENSIDADE DOS VENTOS (m s^{-1}) POR DIREÇÃO PARA PARANAGUÁ. PRODUZIDO A PARTIR DE DADOS DIÁRIOS FORNECIDOS PELO INSTITUTO TECNOLÓGICO SIMEPAR.



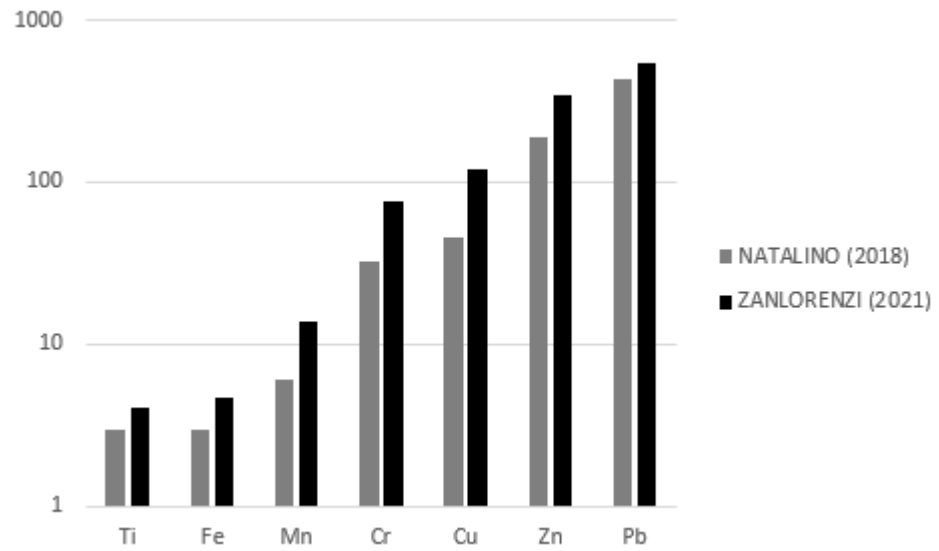
LEGENDA: Mean: média, calm: percentual de ventos calmos.

FIGURA 9 - FREQUÊNCIA DE INTENSIDADE DOS VENTOS (m s^{-1}) POR DIREÇÃO PARA PARANAGUÁ. PRODUZIDO A PARTIR DE DADOS DIÁRIOS FORNECIDOS PELO INSTITUTO TECNOLÓGICO SIMEPAR.



LEGENDA: Mean: média, calm: percentual de ventos calmos.

FIGURA 10 - COMPARAÇÃO ENTRE TRABALHOS REALIZADOS NO PORTO DE PARANAGUÁ.
FATOR DE ENRIQUECIMENTO EM ESCALA LOGARÍTMICA.



FONTE: Natalino (2018). Elaborado pela Autora.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo de avaliar a composição elementar do material particulado fino amostrado, a fim de determinar as possíveis fontes de emissões atmosféricas na região portuária de Paranaguá, foi atingido.

O valor médio da concentração de $MP_{2,5}$ para o período amostrado foi de $9,3 \mu\text{g m}^{-3}$, com média de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ nos meses de exportação de grãos. Em relação a fuligem, a média de concentração para o período total de amostragem, e para os meses de exportação de grãos, foi de $1,4 \mu\text{g m}^{-3}$.

A análise da composição elementar revelou a presença predominante dos elementos de origem crustal ou terrígena K, Si, Fe, Ca, Al e Mg. O Fator de Enriquecimento mostrou uma grande contribuição de emissões antropogênicas, com os elementos Mn, K, Cr, Cu, Ni, Zn, V, Pb, S e P enriquecidos.

Os resultados encontrados permitiram identificar as possíveis fontes de emissão de poluentes na região portuária de Paranaguá. A atividade dos terminais portuários, a navegação oceânica, o tráfego intenso de veículos e as emissões industriais são os principais emissores de compostos para a atmosfera. A partir desta realidade, o município de Paranaguá, que comporta o maior porto graneleiro da América Latina e o complexo industrial de fertilizantes, abriga uma população que tem possivelmente a qualidade de vida reduzida devido a todas as atividades ligadas à região portuária.

Por fim, considerando a importância do bioma no qual o município está inserido, sugere-se a continuidade de pesquisas similares em Paranaguá. Sugere-se também que se estude com maior detalhe as variações temporais e espaciais na região.

REFERÊNCIAS

- ALBRECHT, J. S. C. **O impacto do tráfego de caminhões na concentração de Black Carbon no município de Paranaguá através da análise do período da greve dos caminhoneiros de 2018**. 54 f. Trabalho de Graduação (Bacharelado em Gestão Ambiental) – Setor Litoral, Universidade Federal do Paraná, Matinhos, 2019.
- ALBUQUERQUE, G. de A. S. C. de; AZAMBUJA, R. S. L.; LINS, F. A. F. Capítulo 6 - Agrominerais – Enxofre. In: LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F. (Ed). **Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações**. 2ª ed. Rio de Janeiro: CETEM – MCT, 2008. p. 125-139.
- ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução nº 52 de 29 de dezembro de 2010**. Estabelece as especificações dos combustíveis aquaviários comercializados pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 30 de dez. 2010.
- ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução nº 789 de 22 de maio de 2019**. Altera a Resolução ANP nº 52, de 29 de dezembro de 2010, que estabelece as especificações dos combustíveis aquaviários, reduzindo o limite máximo do teor de enxofre nos combustíveis marítimos para as embarcações que não dispuserem de sistema de limpeza de gases de escape. Diário Oficial da União, Brasília, DF, n. 98, 23 de maio 2019. Seção 1, p. 59.
- APPA, Administração dos Portos de Paranaguá e Antonina. **Estatística Dezembro/2020**. 2021.
- APPA, Administração dos Portos de Paranaguá e Antonina. **Paraná é referência na movimentação de fertilizantes**. 2020. Disponível em: <http://www.portosdoparana.pr.gov.br/Noticia/Parana-e-referencia-na-movimentacao-de-fertilizantes>. Acesso em: 22 jan. 2021.
- APPA, Administração dos Portos de Paranaguá e Antonina. **Porto de Paranaguá registra maior movimentação anual de cargas**. 2017. Disponível em: <http://www.portosdoparana.pr.gov.br/Noticia/Porto-de-Paranagua-registra-maior-movimentacao-anual-de-cargas>. Acesso em: 27 fev. 2021.
- APPA, Administração dos Portos de Paranaguá e Antonina. **Relatório de Gestão – Portos do Paraná**. 2019.
- ARAUJO, T. G. **Deposição atmosférica total de nutrientes inorgânicos na Baía de Paranaguá – Paraná, Brasil**. 72 f. Trabalho de Graduação (Bacharelado em Oceanografia) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná, 2008.
- ARTAXO, P. *et al.* Atmospheric aerosols in Amazônia and land use change: from natural biogenic to biomass burning conditions. **Faraday Discussions**, vol. 165, p. 203-235, 2013.

ARTAXO, P. *et al.* Química atmosférica na Amazônia: A floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. **Acta Amazonica**, Manaus, v. 35, n. 2, p. 185-196, 2005.

BARBOSA, C. G. G. **Monitoramento de material particulado fino na cidade de Manaus para avaliação de potenciais riscos à saúde da população e caracterização de material particulado em ambiente de floresta (ATTO – Amazonian Tall Tower Observatory) – Amazonas, Brasil.** 2014. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba (PR), 2014.

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

BOVÉ, H. *et al.* Ambient black carbon particles reach the fetal side of human placenta. **Nature Communications**, vol. 10, n. 3866, 2019.

CAMPOS NETO, C. A. da S. *et al.* **Portos brasileiros 2009: ranking**, área de influência, porte e valor agregado médio dos produtos movimentados. 2009.

CARSLAW, D. C.; ROPKINS, K. openair — An R package for air quality data analysis. **Environmental Modelling & Software**, v. 27–28, n. 0, p. 52–61, 2012.

CASTANHO, A. D. A.; ARTAXO, P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. **Atmospheric Environment**, vol. 35, p. 4889-4902, 2001.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Ar – Qualidade do Ar - Poluentes**. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/>. Acesso em: 13 jan. 2021.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2019**. 2020.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 491, de 19 de novembro de 2018**. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. Diário Oficial da União, Brasília, DF, n. 223, 21 de nov. 2018. Seção 1, p. 155.

CORBETT, J. J. *et al.* Mortality from ship emissions: A global assessment. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 24, p. 8512–8518, 2007.

CORBETT, J. J.; FISCHBECK, P. S.; PANDIS, S. N. Global nitrogen and sulfur inventories for oceangoing ships. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 104, n. D3, p. 3457–3470, 1999.

DAVIDSON, C. I.; PHALEN, R. F.; SOLOMON, P. A. Airborne particulate matter and human health: a review. **Aerosol Science and Technology**, vol. 39, p. 737-749, 2005.

DELFINO, R. J.; SIOUTAS, C.; MALIK, S. Potential role of ultrafine particles in associations between airborne particle mass and cardiovascular health.

Environmental Health Perspectives, vol. 113, n. 8, p. 934-946, 2005.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Porto de Paranaguá**.

Disponível em: https://www.embrapa.br/macrologistica/exportacao/porto_paranagua.

Acesso em: 29 jan. 2021.

EPE, Empresa de Pesquisa Energética. **IMO 2020: A nova regulamentação de combustíveis marítimos**. 2019.

GARCIA, G; CARDOSO, A. A. Capítulo 11 – Deposição atmosférica seca. In POMPEO, M. *et al.* (Ed). **Ecologia de reservatórios e interfaces**. São Paulo: Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, 2015. p. 143-159.

GOBBI, G. P.; DI LIBERTO L.; BARNABA, F. Impact of port emissions on EU-regulated and non-regulated air quality indicators: The case of Civitavecchia (Italy). **Science of The Total Environment**, vol. 719, p. 134984, 2020.

GODOI, R. H. M. *et al.* Characterisation of sugar cane combustion particles in the Araraquara region, southeast Brazil. **Microchimica Acta**, vol. 145, n. 1, p. 53-56, 2004.

GODOI, R. H. M. *et al.* Healthy environment – indoor air quality of Brazilian elemental schools nearby petrochemical industry. **Science of the Total Environment**, vol. 463-464, p. 639-646, 2013.

GODOI, R. H. M.; KONTOZOVA, V.; VAN GRIEKEN, R. The shielding effect of the protective glazing of historical stained glass windows from an atmospheric chemistry perspective: Case study Sainte Chapelle, Paris. **Atmospheric Environment**, vol. 40, p. 1255-1265, 2006.

GRAHAME, T. J.; KLEMM, R.; SCHLESINGER, R. B. Public health and components of particulate matter: The changing assessment of black carbon. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 64, n. 6, p. 620–660, 2014.

GURGATZ, B. M. **Avaliação de material particulado fino, fuligem e poluentes gasosos na região portuária de Paranaguá**. 2018. 96 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Territorial Sustentável) – Setor Litoral, Universidade Federal do Paraná, Matinhos (PR), 2018.

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

IAC, Instituto Agrônomo de Campinas. **Fertilizantes: cálculo de fórmulas comerciais**. 2011.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Panorama de Paranaguá**. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pr/paranagua/panorama>. Acesso em: 8 jan. 2021.

IMO, International Maritime Organization. **IMO 2020 – cutting sulphur oxide emissions**. 2020. Disponível em: <https://www.imo.org/en/MediaCentre/HotTopics/Pages/Sulphur-2020.aspx>. Acesso em: 30 jan. 2021.

IMO, International Maritime Organization. **Introduction to IMO**. Disponível em: <https://www.imo.org/en/About/Pages/Default.aspx>. Acesso em: 18 jan. 2021.

IPARDES, Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. **Caderno Estatístico** – Município de Paranaguá. 2021

JANSSEN, N. A. H. *et al.* Black Carbon as an additional indicator of the adverse health effects of airborne particles compared with PM₁₀ and PM_{2.5}. **Environmental Health Perspectives**, vol. 119, n. 12, p. 1691-1699, 2011.

JORGE, F. V. **Fachada atlântica sul do Brasil: dinâmica e tendências climáticas regionais no contexto das mudanças globais**. 2009. 179 f. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

JUSTEN, G. C. **Composição química da soja (*Glycine Max (L.) Merrill*) em conversão para agricultura orgânica considerando as condições climáticas do oeste do Paraná**. 2007. 68 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon (PR), 2007.

KAVOURAS, I. G. *et al.* Source Apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} in five chilean cities using factor analysis. **Journal of the Air & Waste Management Association**, vol. 51, n. 3, p. 451-464, 2001.

LANDRIGAN, P. J. *et al.* The *Lancet* Commission on pollution and health. **Lancet**, vol. 391, p. 462-512, 2018.

LEE, B.-K.; HIEU, N. T. Seasonal variation and sources of heavy metals in atmospheric aerosols in a residential area of Ulsan, Korea. **Aerosol and Air Quality Research**, vol. 11, p. 679-688, 2011.

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

MACIEJEWSKA, K. Short-term impact of PM_{2.5}, PM₁₀ and PM_c on mortality and morbidity in the agglomeration of Warsaw, Poland. **Air Quality, Atmosphere & Health**, v. 13, p. 659–672, 2020.

MARTINS, C. R; ANDRADE, J. B. de. Química atmosférica do Enxofre (IV): emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental. **Química Nova**, vol. 25, n. 2, p. 259-272, 2002.

MASON, B.; MOORE, C. B. **Principles of geochemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1966.

MENDES, A. M. S. **Introdução a fertilidade do solo**. Aula ministrada no Curso de manejo e conservação do solo e da água. Barreiras: Universidade Federal da Bahia, 2007.

MENDONÇA, R. B. E S. Estudos de espécies metálicas associadas ao MP₁₀ e MP_{2,5} oriundos de emissões veiculares. 2013. 148 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

MIAH, M. R. *et al.* The effects of Manganese overexposure on brain health. **Neurochemistry International**, vol. 135, p. 104688, 2020.

MIRANDA, R. M. de *et al.* Urbana air pollution: a representative survey of PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities. **Air Quality, Atmosphere & Health**, vol. 5, p. 63-77, 2012.

MOREIRA, C. A. B. Bioacessibilidade em fluido pulmonar artificial de material particulado fino proveniente do porto de Paranaguá. 2020. 82 f. Qualificação (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2020.

NATALINO, L. **Composição elementar e caracterização química da fração solúvel do MP_{2,5} presente na atmosfera da região portuária de Paranaguá**. 83 f. Trabalho de Graduação (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

PARALOVO, S. L. **Análise de poluentes gasosos e material particulado fino em Manacapuru, AM**. 2016. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba (PR), 2016.

PETZOLD, A. *et al.* Recommendations for reporting “black carbon” measurements. **Atmospheric Chemistry and Physics**. vol. 13, n. 16, p. 8365–8379, 2013.

POLEZER, G. **Materiais antropogênicos suspensos na atmosfera de Curitiba**. 2015. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba (PR), 2015.

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

R CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing**. Viena, Austria: R Foundation for Statistical Computing, 2017.

SALDIVA, P. **Aspectos da poluição atmosférica e efeitos na saúde**. Folha, São Paulo. Disponível em: <https://www1.folha.uol.com.br/folha/dimenstein/paulo%20saldiva.doc>. Acesso em: 07 jan. 2021.

SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R., ANDRADE, M. de F. The influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil. **Environmental Pollution**, vol. 116, p. 257-263, 2002.

SEGERSSON, D. *et al.* Health impact of PM₁₀, PM_{2.5} and black carbon exposure due to different source sectors in Stockholm, Gothenburg and Umea, Sweden. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, vol. 14, n. 7, p. 742, 2017

SINDIADUBOS. **Importação de fertilizantes pelos portos do Paraná em 2019**. 2020.

SIPPULA, O. *et al.* Comparison of particle emissions from small heavy fuel oil and wood-fired boilers. **Atmospheric Environment**, vol. 43, p. 4855-4864, 2009.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, 8ª ed., São Paulo: Thomson, 2006.

SRIMURUGANANDAM, S. M.; NAGENDRA, S. Source characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} mass using a chemical mass balance model at urban roadside. **Science of the Total Environment**, vol. 433, p. 8-19, 2012.

TOSCANO, D.; MURENA, F. Atmospheric ship emissions in ports: A review. Correlation with data of ship traffic. **Atmospheric Environment**, vol. 4, p. 100050, 2019.

URQUIZA, M. V. S; BEZERRA, M. A. de O.; SANTOS, D. F. da S. **Deposição atmosférica de Fósforo na cidade de Corumbá (Pantanal, MS)**. 5º Simpósio sobre recursos naturais e socioeconômicos do Pantanal. Corumbá, Mato Grosso do Sul, 2010.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **Criteria Air Pollutants**. Disponível em: <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table>. Acesso em: 30 mar. 2021.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **Particulate Matter (PM) Basics**. Disponível em: <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#PM>. Acesso em: 27 jan. 2021a.

VALAVANADIS, A.; FIOTAKIS, K.; VLACHOGIANNI, T. Airborne particulate matter and human health: Toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms. **Journal of Environmental Science and Health, Part C**, vol. 26:4, p. 339-362, 2008.

VIANA, M. *et al.* Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. **Journal of Aerosol Science**, vol. 39, p. 827-849, 2008.

VIDOTTO, J. P. *et al.* Atmospheric pollution: influence on hospital admissions in paediatric rheumatic diseases. **Brazilian Journal of Nephrology**, vol. 21, n. 5, p. 526-533, 2012.

VOLK, H. E. *et al.* Traffic-related air pollution, particulate matter, and autism. **JAMA Psychiatry**, vol. 70, n. 1, p. 71-77, 2013.

WHO, World Health Organization. **Air pollution and child health: prescribing clean air**. 2018a.

WHO, World Health Organization. **Air Quality Guidelines: Global Update**. 2005.

WHO, World Health Organization. **Ambient (outdoor) air pollution**. 2018.
Disponível em: [https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health). Acesso em: 15 jan. 2021.

WU, S.-P. *et al.* Source apportionment of PM_{2.5} at urban and suburban sites in a port city of southeastern China. **Aerosol and Air Quality Research**, vol.19, n. 9, p. 2017-2031, 2019.

WU, Y. *et al.* Ambient marine shipping emissions determined by vessel operation mode along the East China Sea. **Science of the Total Environment**, vol. 769, p. 144713, 2021.

ZHAO, L. *et al.* Influence of atmospheric fine particulate matter (PM_{2.5}) pollution on indoor environment during winter in Beijing. **Building and Environment**, vol. 87, p. 283-291, 2015.

APÊNDICE A – LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO

Limites de quantificação para composição elementar.

	LQ (ng cm⁻²)
Al	2,6
P	2,5
S	2,5
Si	1,9
Cr	0,7
Cu	1,6
Fe	1,3
Mn	1,1
Pb	1,7
Ti	0,4
Ca	4,0
K	2,6
Mg	28
Zn	0,7
Ni	1,4
V	0,3