

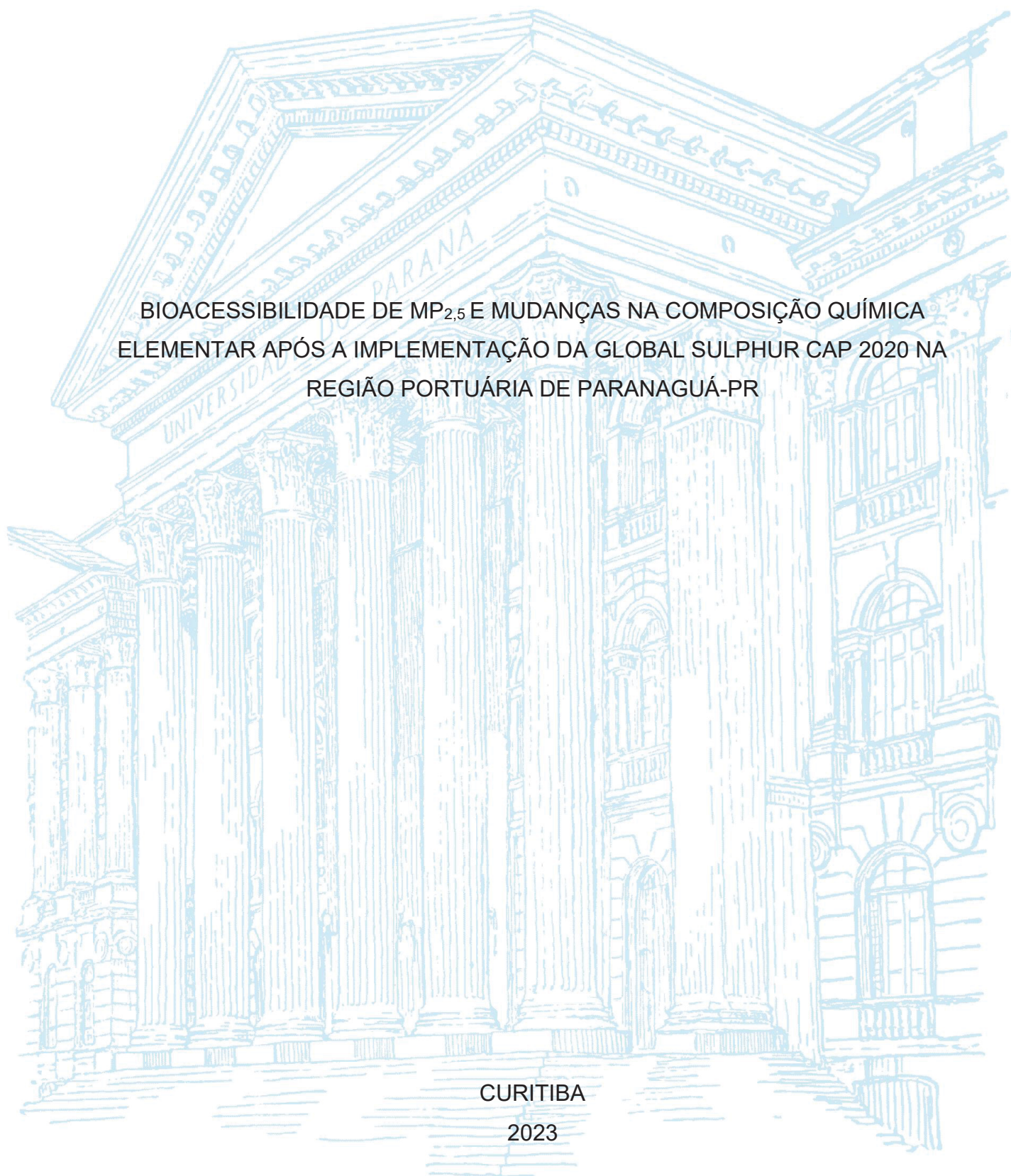
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CAMILA ARIELLE BUFATO MOREIRA

BIOACESSIBILIDADE DE  $MP_{2,5}$  E MUDANÇAS NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA  
ELEMENTAR APÓS A IMPLEMENTAÇÃO DA GLOBAL SULPHUR CAP 2020 NA  
REGIÃO PORTUÁRIA DE PARANAGUÁ-PR

CURITIBA

2023



CAMILA ARIELLE BUFATO MOREIRA

BIOACESSIBILIDADE DE MP<sub>2,5</sub> E MUDANÇAS NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA  
ELEMENTAR APÓS A IMPLEMENTAÇÃO DA GLOBAL SULPHUR CAP 2020 NA  
REGIÃO PORTUÁRIA DE PARANAGUÁ-PR

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

Orientador: Prof. Dr. Ricardo H. M. Godoi  
Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo A. Reis

CURITIBA  
2023

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

Moreira, Camila Arielle Bufato

Bioacessibilidade de MP2,5 e mudanças na composição química elementar após a implementação da Global Sulphur Cap 2020 na região portuária de Paranaguá-PR / Camila Arielle Bufato Moreira. – Curitiba, 2023.  
1 recurso on-line : PDF.

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

Orientador: Ricardo Henrique Moreton Godoi

Coorientador: Rodrigo A. Reis

1. Óleo combustível. 2. Enxofre. 3. Material Particulado Fino. 4. Fluido pulmonar artificial. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. III. Godoi, Ricardo Henrique Moreton. IV. Reis, Rodrigo A. V. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA  
AMBIENTAL - 40001016075P3

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **CAMILA ARIELLE BUFATO MOREIRA** intitulada: **BIOACESSIBILIDADE DE MP2,5 E MUDANÇAS NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR APÓS A IMPLEMENTAÇÃO DA GLOBAL SULPHUR CAP 2020 NA REGIÃO PORTUÁRIA DE PARANAGUÁ-PR**, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

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

Curitiba, 19 de Maio de 2023.

Assinatura Eletrônica

22/05/2023 19:59:03.0

RICARDO HENRIQUE MORETON GODOI  
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

22/05/2023 16:34:23.0

MARCELO RISSO ERRERA  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

22/05/2023 17:36:06.0

YARA DE SOUZA TADANO  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO  
PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

23/05/2023 15:21:25.0

LEILA DROPRINCHINSKI MARTINS  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO  
PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

22/05/2023 13:45:20.0

ANDREA PINTO DE OLIVEIRA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - DEP. DE  
QUÍMICA)

Centro Politecnico da UFPR - Curitiba - Paraná - Brasil

CEP 81531-980 - Tel: (41) 3361-3012 - E-mail: ppgea@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação Única: 286172

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp>  
e insira o código 286172

À minha família

## AGRADECIMENTOS

Pensei muito sobre como escrever os agradecimentos sendo realmente honesta e fugindo de clichês ou inteligências artificiais que pegam atalho atualmente. A gratidão é um sentimento difícil de ser alcançado sem desafios, por isso tenho muito a agradecer. Quero agradecer a vida pela oportunidade de aprendizado. A passagem por essa estrada de tijolos amarelos foi muito desafiante e eu não conseguiria sozinha. Obrigada Nossa Senhora do Rocio por cuidar de mim pelas estradas até Paranaguá e Curitiba diariamente.

Dedico toda minha gratidão a minha mamis, Cleide Bufato, por ser minha maior incentivadora e por enxergar meu potencial, mesmo que muitas vezes eu não conseguisse vê-lo. Agradeço ao Rafael, meu irmão, que sempre me apoiou e me fez sorrir nos momentos difíceis. Quero agradecer ao Luiz Henrique, meu parceiro de vida, chegamos longe! Obrigada meu amor, pelo apoio incondicional.

Papai, Valdir Francisco, que minha gratidão chegue ao céu e você possa ver que tudo que você me ensinou desde criança foi fundamental. Quem diria que aquela menininha tímida que brincava de ser cientista assistindo com você *O Mundo de Beakman*, se tornaria uma cientista e estaria em um laboratório cheia de perguntas. Papai, você foi e sempre será minha inspiração de como ver o mundo por outra perspectiva e “idear” soluções para os problemas que aparecerem pelo caminho. Te amo além da vida. Obrigada a minha família, por serem meus pilares de sustentação.

Agradeço a família UTFPR-Londrina, que mesmo após o mestrado foram meu apoio para a vida acadêmica e pessoal. Aos amigos da GA+Gi, muito obrigada, vocês sempre são meu abrigo. Agradeço aos colegas do Lab-air, PPGA e aos colegas da química analítica pelos ensinamentos e convivência durante esses anos. Agradeço ao professor Ricardo pela oportunidade e confiança em meu trabalho. Ao professor Rodrigo Reis, nossa caminhada é longa e foi bom te reencontrar, que bom que chegamos onde chegamos, tenho orgulho da nossa trajetória. Obrigada pela sua generosidade e afeto. Agradeço a parceria de laboratório para o uso do GFAAS disponibilizada pela professora Andrea Oliveira. Agradeço ao programa PPGA. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Por fim, agradeço por cada um que cruzou meu caminho durante esses anos de doutorado e que colaboraram de alguma forma para a minha construção pessoal e profissional. Acho que a vida, assim como a pesquisa acadêmica é sobre se levantar apesar das quedas, das limitações e dos medos. É sobre recomeçar, enxugar as lágrimas e perceber que apesar de tudo a gente sempre se levanta, nunca sozinhos, mas, rodeado por pessoas que nos atravessam de maneira significativa mesmo que brevemente.

“(...) Just like moons and like suns,  
With the certainty of tides,  
Just like hopes springing high,  
Still I’ll rise.”

Maya Angelou

## RESUMO

A frota oceânica mundial é responsável por 80% do comércio de bens e serviços e consome cerca de 4,3 milhões de barris de óleo combustível pesado (HFO) diariamente. Potencialmente liberando no meio ambiente enormes quantidades de gases e material particulado fino (MP<sub>2,5</sub>). Após serem inalados, os elementos que compõe o MP<sub>2,5</sub> tem a possibilidade de serem solubilizados no fluido pulmonar, o que permite compreender a rota de acesso e o comportamento dos aerossóis na região alveolar humana. Como parte dos benefícios associados às mudanças climáticas e à saúde, a Organização Marítima Internacional (IMO) estabeleceu um novo limite de teor de enxofre (S) para o combustível (HFO), a *Global Sulphur Cap 2020* (GSC-2020). Investigou-se se o fluido artificial lisossomal (ALF) seria capaz de avaliar a bioacessibilidade do MP<sub>2,5</sub> proveniente da região portuária do município de Paranaguá-PR. E adicionalmente, verificamos a influência da regulamentação GSC-2020 na composição química elementar do MP<sub>2,5</sub>. Utilizando o amostrador impactador Harvard, amostras de MP<sub>2,5</sub> foram coletadas entre julho 2019 a outubro de 2020. De acordo com os resultados, as concentrações de V e Ni em MP<sub>2,5</sub> diminuíram significativamente ( $p < 0,05$ ) de 2019 ( $25,4 \pm 15$  e  $5,8 \pm 3$  ng m<sup>-3</sup>, respectivamente) para 2020 ( $3,5 \pm 1$  e  $2,2 \pm 1$  ng m<sup>-3</sup>, respectivamente). Além disso, a razão V/Ni mudou significativamente ( $p < 0,05$ ) de 4,3 em 2019 para 1,8 em 2020, sugerindo uma possível mudança na assinatura das emissões das embarcações marítimas. A emissão de S também diminuiu ( $p < 0,05$ ), com concentrações médias de  $2,0 \pm 0,8$  µg m<sup>-3</sup> e  $1,2 \pm 0,4$  µg m<sup>-3</sup>, respectivamente, em 2019 e 2020. A contribuição das emissões de navios para MP<sub>2,5</sub> foi denominado como MP<sub>2,5</sub> primário e também apresentou declínio em 2020, com percentuais inferiores a 5%, enquanto atingiu cerca de 80% em 2019. A bioacessibilidade média (%) foi classificada como Pb>Ni>V seja em 2019 como também em 2020. Já para a concentração atmosférica solubilizada (ng m<sup>-3</sup>) o cenário apresentado foi V>Ni>Pb em 2019 e Pb>Ni>V em 2020. Em 2019 e 2020, os índices de exposição por inalação, HQ e HI não indicaram riscos à saúde humana. Contudo, esses índices diminuíram em 2020 como resultado da menor exposição aos contaminantes inorgânicos como V e Ni. Esses benefícios devem encorajar discussões futuras e a expansão de novos instrumentos legislativos para limitar as emissões de poluição portuária.

Palavras-chave: Emissões marítimas, bioacessibilidade, fluido pulmonar artificial, GSC-2020.

## ABSTRACT

The world's ocean fleet accounts for 80% of trade in goods and services and consumes around 4.3 million barrels of heavy fuel oil (HFO) daily. Potentially releasing huge amounts of gases and fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) into the environment. After inhaling, the elements that compose PM<sub>2.5</sub> can be solubilized in the pulmonary fluid. Making it possible to understand the access route and the behavior of aerosols in the human alveolar region. As part of the benefits associated with climate change and health, the International Maritime Organization (IMO) has established a new sulfur (S) content limit for fuel (HFO), the Global Sulfur Cap 2020 (GSC-2020). We investigated if the artificial lysosomal fluid (ALF) is capable of evaluating the bioaccessibility of PM<sub>2.5</sub> from the port region of Paranaguá-PR. Additionally, we verified the influence of the GSC-2020 regulation on the elemental chemical composition of PM<sub>2.5</sub>. Using the Harvard impactor sampler, PM<sub>2.5</sub> samples were collected between July 2019 to October 2020. According to our results, concentrations of V and Ni in PM<sub>2.5</sub> decreased significantly ( $p < 0.05$ ) from 2019 ( $25.4 \pm 15$  and  $5.8 \pm 3$  ng m<sup>-3</sup>, respectively) to 2020 ( $3.5 \pm 1$  and  $2.2 \pm 1$  ng m<sup>-3</sup>, respectively). Furthermore, the V/Ni ratio changed significantly ( $p < 0.05$ ) from 4.3 in 2019 to 1.8 in 2020, suggesting a possible shift in the signature of vessel emissions. S emission also decreased ( $p < 0.05$ ), with mean concentrations of  $2.0 \pm 0.8$  µg m<sup>-3</sup> and  $1.2 \pm 0.4$  µg m<sup>-3</sup>, respectively, in 2019 and 2020. The contribution of ship emissions to PM<sub>2.5</sub> has been termed primary PM<sub>2.5</sub> and, also dropped in 2020, with percentages below 5%, while reaching around 80% in 2019. The average bioaccessibility (%) was classified as Pb>Ni>V both in 2019 and 2020. As for the solubilized atmospheric concentration (ng m<sup>-3</sup>), the scenario presented was V>Ni>Pb in 2019 and Pb>Ni>V in 2020. In 2019 and 2020, the inhalation exposure, HQ and HI indices did not indicate risks to human health. However, these rates declined in 2020 as a result of lower exposure to heavy metals such as V and Ni. These benefits should encourage future discussions and the expansion of new legislative instruments to limit port pollution emissions.

Keywords: Maritime emissions, bioaccessibility, artificial lung fluid, GSC-2020.

## LISTA DE SIGLAS

ALF- Fluido Artificial Lisossomal

BC- Black Carbon

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente

EDXRF- Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

GSC-2020- *Global Sulfur Cap 2020*

GFAAS- Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite

IMO- Organização Internacional Marítima

HFO- Óleo Combustível Pesado

CPF- Função de Probabilidade Condicional

MP- Material Particulado

MP<sub>2,5</sub>- Material Particulado Fino

MP<sub>10</sub>- Material Particulado Grosso

OMS- Organização Mundial de Saúde

PMF- Fatorização de Matriz Positiva

VLSFO – Óleo Combustível com Baixo Teor de Enxofre

## LISTA DE SÍMBOLOS

Al - Alumínio  
Br - Bromo  
Ca – Cálcio  
Cd - Cádmió  
Co - Cobalto  
Cr - Cromo  
Cu - Cobre  
Fe - Ferro  
Hg - Mercúrio  
K - Potássio  
km - Quilômetro  
km<sup>2</sup> - Quilômetro quadrado  
L - Litro  
m - Metro  
m<sup>2</sup> - Metro quadrado  
m<sup>3</sup> - Metro cúbico  
mg - Miligrama  
Mn - Manganês  
Mg - Magnésio  
Mo - Molibdênio  
Na – Sódio  
NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - amônio  
Ni – Níquel  
ng - Nanograma  
Pb - Chumbo  
S - Enxofre  
Sb - Antimônio  
Se - Selênio  
Si - Silício  
Sn - Estanho  
Sr - Estrôncio  
Ti - Titânio  
V - Vanádio  
Zn - Zinco  
µg - Micrograma  
°C - Grau Celsius

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>16</b>
2.1 MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO E O SISTEMA RESPIRATÓRIO ....	16
2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO E SEUS EFEITOS NA SAÚDE.....	21
2.3 FULIGEM ou <i>BLACK CARBON</i> .....	24
<b>3 FLUÍDO PULMONAR ARTIFICIAL .....</b>	<b>27</b>
<b>4 CARACTERÍSTICAS DAS REGIÕES PORTUÁRIAS.....</b>	<b>30</b>
4.1 PADRÕES DE QUALIDADE DO AR .....	35
4.2 MOTIVAÇÃO.....	39
<b>5 OBJETIVO .....</b>	<b>41</b>
5.1 OBJETIVO GERAL.....	41
5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	41
<b>6 METODOLOGIA.....</b>	<b>43</b>
6.1 ÁREA DE ESTUDO .....	43
6.1.1 <i>Dados Meteorológicos</i> .....	44
6.2 AMOSTRAGEM DE MATERIAL PARTICULADO .....	45
6.2.1 <i>Análise Gravimétrica</i> .....	46
6.3 DETERMINAÇÃO DE BLACK CARBON .....	48
6.4 ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X .....	49
6.5 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS SOLÚVEIS .....	51
<b>7. ENSAIO <i>IN VITRO</i> .....</b>	<b>54</b>
7.1 DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO SOLUBILIZADA DOS METAIS DE INTERESSE NO FLUIDO PULMONAR ARTIFICIAL .....	56
7.1.1 <i>Reagentes</i> .....	59
7.2 ESTRATÉGIAS DE OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES INSTRUMENTAIS DO GFAAS.....	60
<b>8. ANÁLISES ESTATÍSTICAS .....</b>	<b>62</b>
8.1 ANÁLISE DOS MODELOS MULTIVARIADOS .....	62
8.1.1 <i>Modelo Receptor - Fatoração de matriz positiva (PMF)</i> .....	62
8.2 FATOR DE ENRIQUECIMENTO .....	64

8.3 CONTRIBUIÇÃO DAS EMISSÕES DO TRÁFEGO DE NAVIOS NA CONCENTRAÇÃO DE MP <sub>2,5</sub> .....	65
<b>9. AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE.....</b>	<b>67</b>
<b>10 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>69</b>
10.1 CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS DE PARANAGUÁ.....	69
10.2 INVESTIGAÇÃO AMBIENTAL .....	71
10.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO FINO .....	79
<b>11 IDENTIFICAÇÃO DE FONTES COM A FATORAÇÃO DE MATRIZ POSITIVA (PMF).....</b>	<b>87</b>
<b>12 IMPLEMENTAÇÃO DA GSC-2020 NA QUALIDADE DO AR NO MUNICÍPIO DE PARANAGUÁ-PR.....</b>	<b>94</b>
12.1 PERFIS ELEMENTARES APÓS A GSC- 2020 E FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE).....	94
12.2 RAZÃO V/NI PRESENTE NO MP <sub>2,5</sub> .....	96
12.3 CONTRIBUIÇÃO DO MP <sub>2,5</sub> PRIMÁRIO .....	98
<b>13 BIOACESSIBILIDADE EM FLUIDO LISOSSOMAL ARTIFICIAL UTILIZANDO A TÉCNICA GFAAS .....</b>	<b>101</b>
13.1 VALIDAÇÃO DO MÉTODO EDXRF .....	101
13.2 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES INSTRUMENTAIS DO GFAAS.....	101
13.2.1 Vanádio.....	102
13.2.2 Níquel.....	104
13.2.3 Chumbo.....	105
13.3 AVALIAÇÃO DA BIOACESSIBILIDADE DE V, Ni E Pb NAS AMOSTRAS DE MP <sub>2,5</sub> .....	107
<b>14 AVALIAÇÃO DO RISCO EM SAÚDE.....</b>	<b>112</b>
<b>15 CONCLUSÃO .....</b>	<b>115</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>117</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica é um fenômeno resultante da presença na atmosfera de um conjunto de poluentes, nos diversos estados da matéria, provenientes principalmente de atividades antrópicas, presentes em concentrações acima dos níveis normais do ambiente, provocando efeitos negativos em seres humanos, animais, vegetação ou materiais (SEINFELD e PANDIS, 2006).

Um dos poluentes atmosféricos mais relevantes é o aerossol, também conhecido como material particulado (MP), que contém uma ampla variedade de tamanhos de partículas, a fração inalável, relacionada a saúde é aquela com diâmetro inferior a 10 micrômetros e é dividida em fração grossa (MP<sub>10</sub>) e fração fina (MP<sub>2,5</sub>) (US EPA, 2021). O MP também apresenta contaminantes químicos complexos, dependendo de fatores como fontes de emissão, condições meteorológicas e estação do ano (CHEN et al., 2016). Os principais constituintes do MP são compostos orgânicos, metais de transição, íons, gases reativos, materiais de origem biológica e minerais (SEINFELD e PANDIS, 2006).

O desenvolvimento industrial e o crescimento urbano se amplificaram a partir do século XIX, o que ocasionou uma elevada emissão de agentes contaminantes para atmosfera, aumentando acentuadamente ao longo de dezenas de anos (ADAMS e KANAROGLOU, 2016). As cidades em rápido crescimento são severamente afetadas por problemas de poluição atmosférica, visto que os centros urbanos abrigam 85% da atividade econômica do mundo, concentrando pessoas, consumo de energia, atividades de construção civil, indústria e tráfego (LANDRIGAN et al., 2018). Associados a esse crescimento de demanda nos setores industriais, de mineração, geração de energia elétrica, agricultura mecanizada e frota de veículos movidos a petróleo, acentuam-se os problemas de poluição atmosférica.

A poluição do ar é um grave problema de saúde ambiental, especialmente nos países em desenvolvimento, onde mais de 7 milhões de pessoas morrem anualmente em consequência da poluição do ar (KANADA et al., 2013; WHO, 2020; LANDRIGAN et al., 2018). No ano de 2015, a poluição atmosférica superou as estimativas e foi a causa de 9 milhões de mortes prematuras ao redor do mundo, correspondendo a 16% de todas as mortes no planeta, e equivalendo a três vezes mais mortes do que aquelas associadas a AIDS, tuberculose e malária combinadas (LANDRIGAN et al., 2018). Além disso, 9 em cada 10 pessoas respiram ar contendo altos níveis de MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub> (WHO, 2018).

Não só as fontes emissoras de poluentes determinam os índices de qualidade do ar, as condições meteorológicas contribuem significativamente no acúmulo ou a dispersão de poluentes (XU et al., 2015), influenciando os níveis de concentração dos poluentes primários, a formação de poluentes secundários, o transporte para outras áreas e até a remoção destes da atmosfera (SEINFELD e PANDIS, 2006). No entanto, a gestão da poluição do ar é um desafio devido à complexidade da atmosfera, às inúmeras fontes de emissões, aos recursos insuficientes para o monitoramento e à ineficiência das políticas públicas de controle de emissões (ADAMS et al., 2016), principalmente em grandes centros industriais e regiões portuárias.

As emissões de navios nas regiões portuárias têm um impacto global, e políticas internacionais estão sendo formuladas para reduzir ou mitigar os efeitos negativos ao meio ambiente (SORTE et al., 2020; MUELLER et al., 2023). Isso possibilitou o crescimento de um campo extenso de estudos científicos nas próximas décadas e uma oportunidade de aprofundamento em pesquisas sobre a toxicidade de diferentes espécies de partículas inaláveis e subsequentemente a sua bioacessibilidade.

A poluição atmosférica portuária também pode contribuir para as mudanças climáticas, afetando a qualidade de vida e a sustentabilidade do planeta como um todo. Assim, a aplicação de meios regulatórios para controlar fontes específicas de emissão de poluentes pode ter efeitos sinérgicos positivos para a saúde humana, especialmente a redução da poluição do ar em regiões costeiras, visando a proteção da saúde humana e a preservação ambiental (MUELLER et al., 2023).

Estratégias de mitigação do impacto ambiental provocado pelas emissões atmosféricas das embarcações estão em andamento, com o intuito de reduzir os possíveis impactos negativos desta atividade. Um dos instrumentos legais foi a redução gradual das emissões atmosféricas associadas ao transporte marítimo, que foi sancionada em 1º de janeiro de 2020, pelo regulamento da Organização Marítima Internacional (IMO) – GSC 2020. O teor de enxofre dos óleos combustíveis foi obrigado a ser reduzido de 3,5% para 0,5%, denominado como óleo combustível com baixo teor de enxofre (VLSFO) (IMO, 2020).

No entanto, estudos avaliando os benefícios do novo regulamento GSC-2020 para a qualidade do ar ainda são muito limitados. Em especial no Brasil, até o presente momento, não foi publicado nenhuma pesquisa sobre o tema. Desta forma, para estimar a eficácia do programa GSC-2020 no Brasil, o presente estudo foi desenvolvido no Porto de Paranaguá, o segundo maior porto do Brasil e o maior porto de grãos da América Latina (ANTAQ, 2022; APPA,

2021). Com o objetivo de avaliar os riscos à saúde humana na população local e os índices de qualidade do ar, associados a antes e depois da aplicação da normativa GSC-2020.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO E O SISTEMA RESPIRATÓRIO

Aerossol é tecnicamente definido como um material sólido ou líquido, ou a mistura de ambas as fases que ficam suspensas na atmosfera. Também é denominado como material particulado atmosférico (MP) (SEINFELD; PANDIS, 2006). O MP é um importante componente do sistema climático, devido à capacidade de absorver e espalhar (*scattering*) a radiação solar, atuando no aquecimento global, bem como, influenciando os núcleos de condensação de nuvens e gelo, participando dos padrões de radiação e formação de precipitação do planeta, podendo amplificar ou atenuar esses efeitos, a partir da modificação das propriedades ópticas e o tempo de vida das nuvens (IPCC, 2013; HUANG, et al., 2017; GALVÃO et al., 2018; DUAN et al., 2018).

De acordo com RAES et al. (2000) e SEINFELD; PANDIS (2006), a composição dos aerossóis presentes na atmosfera pode ser classificada em duas categorias: aerossol primário e aerossol secundário. Os aerossóis primários são aqueles emitidos diretamente, como bioaerossóis, poeira, spray marinho, atividade vulcânica e suspensão do solo. Já os aerossóis secundários são formados na atmosfera a partir da conversão gás-partícula. As atividades humanas, como a queima de combustíveis fósseis e processos industriais, são apontadas como as principais fontes de emissão de aerossóis secundários (RAES et al., 2000; SEINFELD; PANDIS, 2006; WINIWARTER et al., 2009).

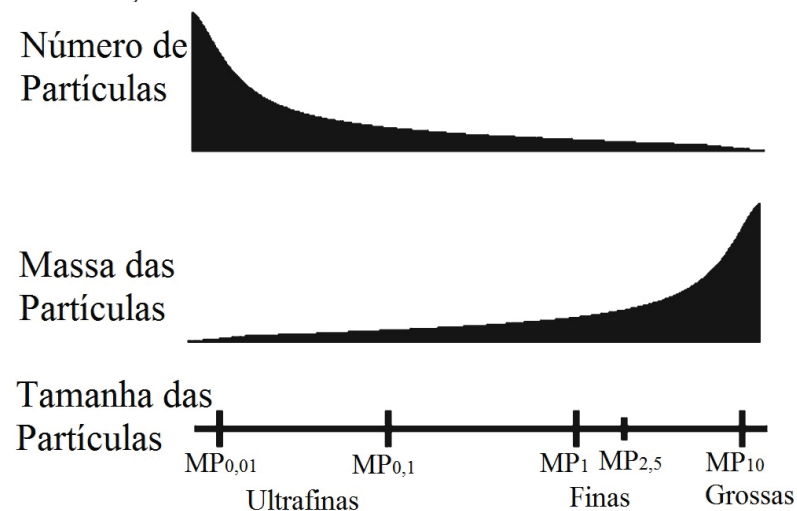
Dois mecanismos atuam na remoção dos aerossóis na atmosfera, fazendo com que o tempo de residência do MP em suspensão seja relativamente curto, variando entre alguns dias a semanas. São eles: a deposição seca na superfície da Terra e a incorporação em gotas de chuva durante a formação da precipitação, denominada de deposição úmida (SEINFELD; PANDIS, 2006). A origem, os processos de transformação e remoção da atmosfera, são distintos para partículas grossas e finas, resultando em diferentes composições químicas, propriedades ópticas e diferenças significativas nos padrões de deposição no sistema respiratório humano (SEINFELD; PANDIS, 2006; ANDERSON et al., 2012). O MP contém uma mistura complexa de diferentes tamanhos de partículas e quanto menor o diâmetro das partículas, maior a profundidade da deposição no trato respiratório (CHEN et al., 2016).

As partículas podem ser categorizadas conforme seu tamanho, variando entre nanômetros (nm) até alguns micrômetros ( $\mu\text{m}$ ) de diâmetro. Partículas totais em suspensão

(PTS) possuem diâmetro aerodinâmico igual ou menor que  $100\ \mu\text{m}$ , possuem suspensão relativamente pequena e são amplamente filtrados pelo nariz e vias respiratórias superiores (ANDERSON et al., 2012). As partículas inaláveis ( $\text{MP}_{10}$ ) possuem diâmetro aerodinâmico igual ou inferior a  $10\ \mu\text{m}$ , e subdividem-se em partículas grossas, aquelas maiores que  $2,5\ \mu\text{m}$  de diâmetro, partículas finas ( $\text{MP}_{2,5}$ ) com menos de  $2,5\ \mu\text{m}$  e as ultrafinas com diâmetro aerodinâmico igual ou inferior a  $0,1\ \mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{0,1}$ ) (RAES et al., 2000; SEINFELD; PANDIS, 2006).

Além disso, em uma amostra ambiental de MP, o número total de partículas aumenta exponencialmente à medida que o diâmetro diminui (ANDERSON et al., 2012). Em contrapartida, o total de massa geralmente diminui exponencialmente conforme diminui o diâmetro da partícula (FIGURA 1). Desta forma, uma amostra de MP tem a maioria numérica de partículas ultrafinas, mas estas partículas constituem uma fração não significativa da massa total da amostra (ANDERSON et al., 2012).

FIGURA 1- DISTRIBUIÇÃO HIPOTÉTICA DA MISTURA DE PARTÍCULAS NA ATMOSFERA



FONTE: Adaptado de Anderson et al. (2012).

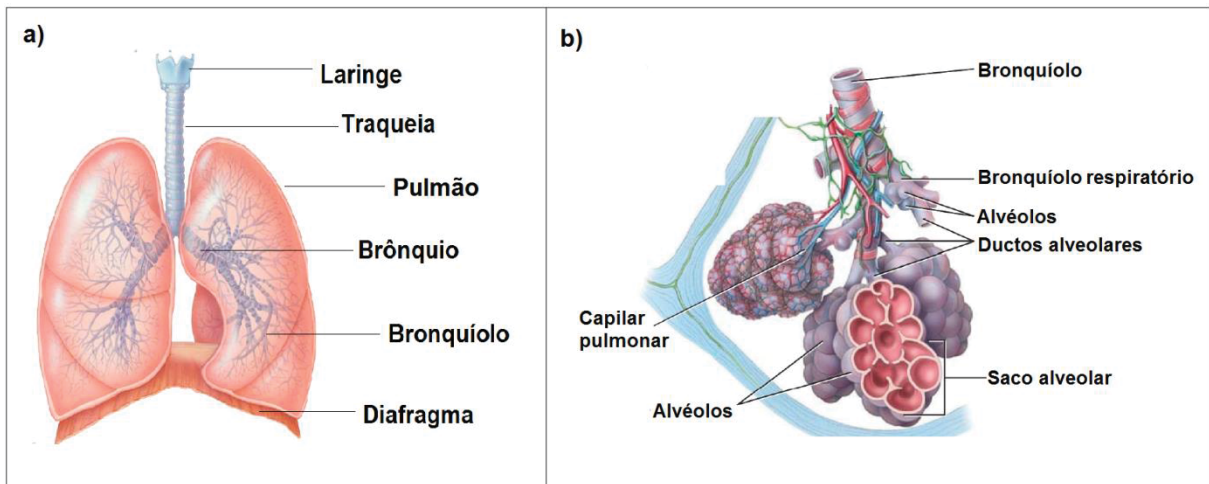
O diâmetro aerodinâmico das partículas e sua distribuição na atmosfera influenciam diretamente seu impacto no sistema respiratório. O sistema respiratório é constituído pelo nariz, faringe (garganta), laringe, traqueia, brônquios e pulmões, é responsável pelas trocas gasosas, captação de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) e eliminação de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e também auxilia na regulação do pH sanguíneo, no sentido do olfato, filtragem, aquecimento e umidificação do ar inspirado (GUYTON; HALL, 2017; TORTORA; DERRICKSON, 2017). O processo de troca

de gases pelo organismo é denominado de respiração e envolve a cooperação do sistema respiratório e circulatório no fornecimento de  $O_2$  e eliminação de  $CO_2$ . O volume total de ar inalado e exalado a cada minuto por um ser humano adulto em condições normais é de aproximadamente  $6 L \text{ min}^{-1}$

Os mecanismos de defesa estão presentes em todo o sistema respiratório para proteger o organismo de partículas que possam ser prejudiciais à saúde. Na cavidade nasal, células caliciformes umedecem o ar e capturam as partículas de poeira, enquanto os cílios movem o muco carregado de partículas em direção à faringe, onde é deglutido e eliminado do trato respiratório. Esse processo é conhecido como mecanismo mucociliar de defesa. Além disso, as partículas inaladas podem ser removidas pelos macrófagos em regiões onde o epitélio cuboide simples não ciliado está presente, completando assim, os mecanismos de defesa do sistema respiratório (TORTORA; DERRICKSON, 2017).

Localizado na cavidade torácica, os pulmões apresentam estruturas coniformes esponjosas constituídas pelos brônquios e alvéolos, conforme a FIGURA 2. Os alvéolos são os principais responsáveis pelas trocas gasosas através das células alveolares tipo I finas. Para manter a superfície entre as células e o ar umidificada, as células alveolares tipo II, secretam o líquido alveolar. Este contém surfactante, uma mistura de fosfolípidos e lipoproteínas que reduz a tendência dos alvéolos a sofrerem colapso. Também estão presentes macrófagos alveolares, fagócitos nômades que removem as pequenas partículas de poeira e outros detritos dos alvéolos (GUYTON; HALL, 2017).

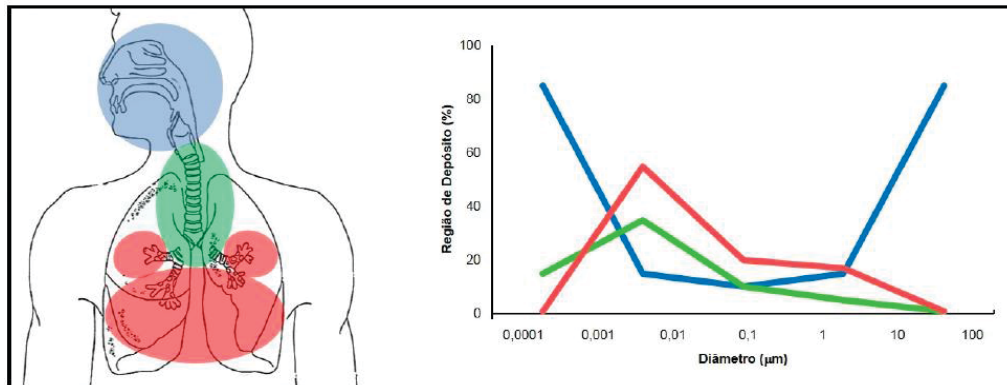
FIGURA 2 - a) PARTE INFERIOR DO SISTEMA RESPIRATÓRIO. b) RAMIFICAÇÕES DAS VIAS RESPIRATÓRIAS INFERIORES



FONTE: Adaptado de Tortora; Derrickson (2017).

Nesse sentido, o tamanho aerodinâmico do MP tem relação direta com efeitos negativos na saúde relacionados à taxa de deposição pulmonar, principalmente porque as partículas da fração grossa podem ser removidas a partir da produção de muco e espirros. As partículas um pouco menores se depositam na traqueia e brônquios e a tosse atua como mecanismo responsável pela remoção destas, assim como, o aparelho mucociliar e a fagocitose. Já as partículas finas e ultrafinas possuem a capacidade de alcançar a região dos alvéolos e a corrente sanguínea conforme a FIGURA 3 (OBERDÖRSTER et al., 2005).

FIGURA 3- DEPOSIÇÃO DAS PARTÍCULAS NO SISTEMA RESPIRATÓRIO, ONDE A COR AZUL REPRESENTA A DEPOSIÇÃO DAS PARTÍCULAS NAS FRAÇÕES MAIS GROSSAS, A COR VERDE ÀS FRAÇÕES INTERMEDIÁRIAS E A COR VERMELHA A DEPOSIÇÃO DAS PARTÍCULAS FINAS



FONTE: Vila Boas (2016).

Os mecanismos de translocação principalmente das partículas ultrafinas ainda não estão bem esclarecidos, contudo, evidências sugerem que elas podem ser transportadas por mecanismos endocitóticos e exocitóticos ou podem se difundir. Devido ao seu potencial de translocação para o sangue via pulmões, subsequentemente pode ser transportada para outros órgãos, incluindo o coração e o cérebro (HEI et al., 2013).

O tempo de residência das partículas nos pulmões difere de acordo com o local da deposição. Nas regiões traqueobrônquicas, estima-se que a depuração mucociliar ocorre a uma taxa de 1% a 2% por minuto, significando uma meia-vida para as partículas depositadas de aproximadamente 1 ou 2 horas, ou seja, em 24 horas a maioria das partículas é removida. No entanto, aquelas depositadas nas regiões alveolares são conhecidas por terem um tempo de residência maior (DAVIES et al, 2003; HOFMANN; ASGHARIAN, 2003).

Uma grande proporção das partículas menores que 2,5 µm (MP<sub>2,5</sub>) podem alcançar os alvéolos pulmonares, onde uma parcela pode ser depositada e reter-se nos alvéolos. Essas partículas atmosféricas podem sofrer transformações químicas, sendo possível avaliar a

solubilização em fluido pulmonar artificial dos contaminantes inorgânicos presentes no MP<sub>2,5</sub>, indicando quais elementos estarão disponíveis para serem transportados pelo sistema circulatório. Essa abordagem pode fornecer informações valiosas sobre os potenciais efeitos tóxicos dos elementos presentes nas partículas atmosféricas (GUNEY et al., 2017; FALTA et al., 2008). Desta forma, os efeitos negativos da solubilização das frações inaláveis de MP podem ser desencadeados pela exposição tanto em curto prazo quanto por longos períodos. Segundo Hsiao et al. (2020), a exposição crônica de ratos ao MP<sub>1</sub> indicou um papel significativo no desencadeamento de respostas imunológicas e neuroinflamatórias, em comparação com a exposição a poluentes gasosos.

Estudos clínicos e experimentais sugeriram que o MP<sub>2,5</sub> aumentam o risco de aterosclerose e resistência à insulina (BENZIGER et al., 2016). E atualmente, a literatura estabelece associações adicionais entre MP<sub>2,5</sub> e vários desfechos negativos à saúde como diabetes (MEO et al., 2015; HE et al., 2017, BOWE et al., 2018), diminuição da função cognitiva, déficit de atenção ou hiperatividade e autismo em crianças (HEUSINKVELD et al., 2016; CASANOVA et al., 2016; BLOCK et al., 2012; VOLK et al., 2013) e doenças neurodegenerativas, incluindo demência, em adultos (CHEN et al., 2017; CACCIOTTOLO et al., 2017; KIOUMOURTZOGLU et al., 2016).

Verificou-se que o MP<sub>2,5</sub> pode contribuir para o agravamento de doenças respiratórias associadas ao coronavírus SARS-CoV-2, o qual desencadeou uma pandemia em 2020 e afetou expressivamente a saúde pública global (WHO, 2020b). Pesquisas conduzidas após a primeira onda de contágio indicaram uma associação significativa entre a incidência de casos de COVID-19 e a exposição a longo prazo ao MP<sub>2,5</sub> (WU et al., 2020; ZHENG et al., 2021). Além disso, é possível evidenciar que as áreas mais poluídas apresentaram uma maior disseminação do contágio, resultando em uma mortalidade duas vezes maior quando comparada a outras regiões, com pacientes apresentando formas mais graves da doença e a necessidade de utilização da unidade de terapia intensiva (UTI) (FRONTERA et al., 2020).

Pesquisas apontam que a população cronicamente exposta a índices de alta concentração de MP<sub>2,5</sub> superexpressam a proteína ACE-2, produzida pelos vasos pulmonares e que atua na regulação do metabolismo cardiovascular e regulação da pressão sanguínea. Essa superexpressão facilita a entrada do vírus nas células alvo, conseqüentemente induz a depleção de ACE-2 desencadeando formas mais graves da doença (LIN et al., 2018; MONTAIL et al., 2020; WU et al., 2020; FRONTERA et al., 2020). Isto destaca a importância de inventários de poluentes atmosféricos e estações de monitoramento da qualidade do ar como ferramentas de

planejamento ambiental e de saúde pública, em especial, em episódios críticos como uma pandemia.

## 2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO E SEUS EFEITOS NA SAÚDE

A composição química elementar do MP é condicionada pelo ambiente de entorno, variando conforme a contribuição de fontes específicas de emissões, condições geográficas e meteorológicas. Os principais constituintes 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 (VALAVANIDIS et al., 2008).

De acordo com Seinfeld e Pandis (2006), mais de quarenta elementos traço são possíveis de serem encontrados em amostras de MP. Elementos como chumbo (Pb), zinco (Zn), cádmio (Cd), arsênio (As), antimônio (Sb), são geralmente encontrados na fração fina, enquanto os elementos, ferro (Fe), vanádio (V), cobre (Cu), manganês (Mn), níquel (Ni), cromo (Cr), cobalto (Co) e selênio (Se) são encontrados nas frações finas e grossas do MP, dependendo da fonte de emissão.

As partículas finas possuem maior potencial de danos à saúde porque podem penetrar mais facilmente regiões pulmonares mais profundas (DOCKERY et al., 1993; CASCIO et al., 2009). Nas frações finas encontram-se as concentrações mais elevadas de compostos tóxicos em relação às partículas grossas, justificada pela maior área de superfície específica das partículas menores e sua maior reatividade (MASSEY et al., 2013). Liu e colaboradores (2015) inferiram que, em geral quanto menor for o tamanho das partículas, maior é o dano à saúde humana, onde o risco para a saúde aumenta quando o diâmetro aerodinâmico da partícula diminui para um tamanho  $< 2,1 \mu\text{m}$ .

Após teste de toxicidade de elementos traço em laboratório, foi possível concluir que a diminuição do tamanho das partículas contendo cobre (Cu), por exemplo, ocasionaria um aumento de sua toxicidade, provocando alterações patológicas e lesões graves nos rins e fígados de ratos, pós-exposição a partículas de Cu com diâmetro de até 23,5 nm (CHEN et al. 2016). Isto não ocorreu quando os animais foram expostos a partículas maiores de Cu, com até 17  $\mu\text{m}$

de diâmetro, indicando que nanopartículas podem ser de 10 a 20 vezes mais tóxicas (CHEN et al. 2016).

Estudos também indicaram um aumento na morbidade e mortalidade para doenças respiratórias e cardiovasculares, relacionadas à composição química elementar do MP (POPE et al., 2004; POPE et al., 2006; ANDERSON et al., 2012; HOEK et al., 2013). A composição elementar, sobretudo as frações finas e ultrafinas contribuem para um aumento das admissões hospitalares de crianças, agravos cardiovasculares e alterações da frequência cardíaca em adultos (OSTRO et al., 2009; ZHOU et al., 2011; HSU et al., 2011). A literatura aponta que problemas cardiopulmonares e baixo peso ao nascer, por exemplo, resultam da exposição a um conjunto de elementos traço, como Fe, Cu, Zn, Ni, entre outros (FRANKLIN et al., 2008; GEHRING et al., 2015).

Os elementos traço do MP<sub>2,5</sub> também podem ser associados a alterações agudas e crônicas na fisiologia cardiovascular ou respiratória, influenciando o agravamento de alergias respiratórias, acidente vascular cerebral, prevalência de arritmias cardíacas, neoplasia de pulmão, problemas cardiopulmonares, destruição de células hepáticas, danos neurológicos, entre outros (PARK et al., 2008; CHAN et al., 2015; WANG et al., 2015; STAFOGGIA et al., 2014; OMRANE et al., 2018; SPURNY, 1996; POPE et al., 2004; CHEN et al., 2005; DOCKERY et al., 1993; OSTRO et al., 2010).

A exposição ao aerossol pode induzir o estresse oxidativo, situação de excessos de radicais livres em comparação com o sistema protetor inerente de cada célula, onde os elementos traço que constituem o MP<sub>2,5</sub>, como o Fe, por exemplo, são conhecidos por participar de reações que geram esse tipo de efeito. Em suma, o estresse oxidativo danifica os ácidos nucleicos, proteínas e outras moléculas essenciais para o funcionamento celular, levando ao envelhecimento precoce (MAZZOLI-ROCHA et al., 2010; GHIO et al., 2012; LI et al., 2013).

Os pesquisadores Finkelstein e Jerrett (2007) inferiram, conforme modelo estatístico, que a exposição ao Mn aumenta a perda de neurônios atribuíveis ao processo de envelhecimento e que os níveis de Mn na atmosfera estão relacionados ao risco de desenvolver a doença de Parkinson. A partir de observações com roedores verificou-se que o Mn consegue atingir o tecido cerebral, atravessando a barreira sangue-cérebro após absorção a partir de partículas depositadas nos pulmões (ELDER et al., 2006). Essa mesma translocação ocorreu em testes com primatas, tornando esperado que o mesmo comportamento aconteça em humanos (DORMAN et al., 2006; ERIKSON et al., 2007; 2008).

Outro elemento traço associado ao MP que também tem potencial neurotóxico é o Pb. Este, afeta adultos e principalmente as crianças, prejudicando a fase de desenvolvimento da aprendizagem. Podendo provocar efeitos adversos nos fetos e infertilidade masculina (FANG; YANG; XU, 2013; US EPA, 2017; HOU et al., 2019; SHI et al., 2019). Li e colaboradores (2018) após estudos *in vivo* em ratos indicaram que os elementos traço associados ao MP<sub>2,5</sub> possuem a capacidade de tornar-se biodisponíveis na circulação sanguínea após a deposição no pulmão. Logo, podem atingir diferentes órgãos, como o cérebro, acometendo a função da memória e aprendizagem. Nesse sentido, os elementos traço encontrados com maior frequência no tecido cerebral das cobaias foram Pb, Al e Mn.

Em relação à exposição ao vanádio (V), via inalação, tem sido associada com maior incidência de infecções virais e bacterianas (IARC, 2006). Além disso, estudos *in vitro* e *in vivo* demonstraram respostas inflamatórias dos pulmões, efeitos neurotóxicos, inflamação e estresse oxidativo após exposição a poeira com pentóxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (AVILA-COSTA et al., 2005; RONDINI et al., 2010; YU et al., 2011; ZWOLAK, 2014).

Utilizando a ferramenta PMF (do inglês- *Positive Matrix Factorization Model*), um modelo receptor de análise de dados ambientais, Liu e colaboradores (2023) avaliaram a distribuição da massa elementar do MP<sub>2,5</sub> na cidade de Baoji, China. Os autores concluíram que as fontes de maior impacto na saúde humana eram oriundas de atividades industriais, representando risco carcinogênico e não carcinogênico elevado, em crianças e adultos, em especial, para elementos como Mn, Pb, As e Cr. Quando os riscos carcinogênicos de As e Cr foram combinados em adultos, ele representou um índice 27 vezes superior ao aceitável. O que significa que aproximadamente vinte e sete adultos por milhão de habitantes que vivem em Baoji correm o risco de desenvolver câncer por inalação de MP<sub>2,5</sub>.

No Estado do Texas, Estados Unidos, pesquisadores encontraram um aumento do risco de mortalidade associado aos componentes do MP<sub>2,5</sub> como sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), Ni e V, em especial nos meses de inverno (LIU; ZHANG, 2015). Vale destacar que, para o mesmo período de estudo (2000 a 2011) foram avaliadas as estimativas do efeito da massa do MP<sub>2,5</sub> no risco de mortalidade. Para esse caso específico, o risco de mortalidade reduziu ao longo do tempo. O inverso do que ocorreu em relação à composição do MP<sub>2,5</sub> (LIU; ZHANG, 2015), ou seja, a poluição atmosférica deve ser entendida não apenas considerando a massa do MP<sub>2,5</sub>, mas sim, ponderando fontes específicas dos componentes presentes no particulado.

Assim, inúmeras espécies presentes no MP<sub>2,5</sub> podem estar correlacionadas a modificações agudas ou crônicas na saúde humana. A identificação desses elementos é uma

tarefa desafiadora, devido à dificuldade de separar os efeitos individuais, bem como à sua biodisponibilidade após a penetração no sistema respiratório. Nesta perspectiva, a Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (do inglês IARC- *International Agency for Research on Cancer*) (2013) concluiu que a exposição humana à poluição do ar, principalmente ao material particulado é comprovadamente cancerígena, se enquadrando no Grupo 1, categoria que classifica as substâncias quando há evidências suficientes de carcinogenicidade em humanos.

### 2.3 FULIGEM OU *BLACK CARBON*

A fuligem ou *Black Carbon* (BC) é um poluente primário, que compõe o material particulado, associado principalmente às frações finas e ultrafinas, sendo insolúvel em água e em muitos solventes orgânicos (BOND et al., 2013; BRIGGS; LONG, 2016). O termo *Black Carbon*, é usualmente utilizado na literatura científica para referir-se a medida de partículas que possuem propriedades como a absorção de luz, medidos via métodos de atenuação óptica (ZENCAK et al., 2007; BOND et al., 2013; LACK et al., 2014). É relevante ressaltar que não existe legislação específica, no Brasil ou no âmbito internacional, que estabeleça limites de concentração para o BC na atmosfera.

O BC atua como um forçante para o aquecimento global, devido sua capacidade de absorver a radiação solar em todos os comprimentos de onda, além de alterar padrões de precipitação e formação de nuvens (BOND et al., 2013). É caracterizado como um subproduto da combustão incompleta de combustíveis fósseis e da queima de biomassa, considerado um bom marcador de componentes derivados da combustão (HEAL et al. 2012; DONS et al., 2013; BRIGGS; LONG, 2016).

Estudos epidemiológicos indicaram a relação da exposição ao BC e a saúde humana, Patel et al. (2010) encontraram uma associação positiva entre a exposição média a  $1,2 \mu\text{g m}^{-3}$  de BC com efeitos respiratórios agudos em adolescentes. Mesmo com concentrações ambientais inferiores a  $1 \mu\text{g m}^{-3}$  pode ocorrer o agravamento de doenças respiratórias e o comprometimento do sistema vascular e cardiopulmonar (DONS et al., 2011; WELLENIUS et al., 2012). Sua presença no organismo também está associada a agravos de saúde, como o baixo peso ao nascer, o nascimento prematuro e restrição de crescimento intrauterino (SLAMA, et al., 2007; RITZ et al., 2007; LIU, et al., 2007; PEDERSEN et al., 2013; RUDRA, et al., 2011; WINCKELMANS, et al., 2015). Vale ressaltar que as partículas, em especial o BC, possuem a

capacidade de adsorver outras substâncias em sua estrutura, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), resultando em uma potencialização de sua toxicidade (BORILLO, 2019).

Um aumento anual de BC em  $0,25 \mu\text{g m}^{-3}$  estaria associado ao decréscimo de 7,6% no comprimento dos telômeros dos leucócitos. Os telômeros são extremidades dos cromossomos e abrigam partes de DNA, sua função é proteger o material genético (MCCRACKEN et al., 2010). O encurtamento dos telômeros representa uma associação positiva ao risco de desenvolvimento de doenças cardiovasculares. Estudo recente indicou que a barreira placentária humana não é intransponível, apesar de a placenta ser um órgão que representa uma barreira natural entre mãe e feto durante toda a gravidez, algumas partículas ultrafinas podem penetrá-la. A inalação de BC pode ultrapassar a placenta e expor o feto, com concentrações que variam entre  $0,6$  a  $2,4 \mu\text{g m}^{-3}$ , a partir da translocação das partículas dos pulmões das mães para o sistema circulatório, (BOVÉ et al., 2019)

Reforçando o potencial negativo do BC à saúde, um estudo de coorte de 28 anos realizado na França por Yang et al. (2021) observaram uma associação entre BC e mortalidade por todas as causas e doenças cardiovasculares. Os autores concluíram que a exposição ao BC a longo prazo se tornou um fator significativo de risco de mortalidade, independente da concentração do  $\text{MP}_{2,5}$  associado ao BC (YANG et al, 2021). O que sugerem desfechos negativos na saúde humana mesmo em regiões com índices de poluição do ar relativamente baixo.

Os efeitos adversos do BC na saúde são bem estabelecidos, e sua presença na atmosfera é preocupante. Em um estudo de coorte realizado no Canadá, a exposição de longo prazo ao BC foi associada significativamente a mortalidade por todas as causas em mais de 2 milhões de adultos com 25 anos ou mais (CROUSE et al., 2016). De fato, estima-se que os veículos equipados com motores a diesel sejam responsáveis por cerca de 75% das emissões de BC entre as partículas poluentes, tornando-se uma fonte importante de poluição atmosférica no setor de transporte (US EPA, 2012; BOND et al., 2013).

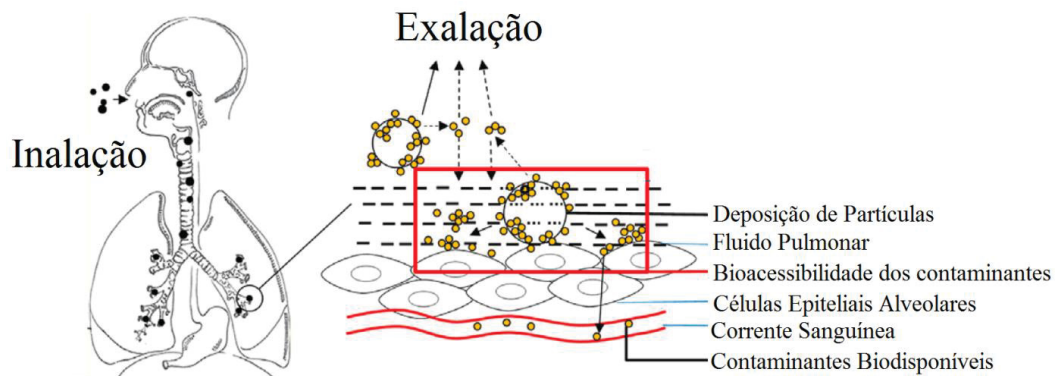
Nas regiões costeiras ocorre também a contribuição das emissões oriundas dos navios. Vale ressaltar que aproximadamente 95% da frota marítima mundial funcionam com motores a diesel (DENIZ et al., 2010). A contribuição desse modal de transporte para a poluição atmosférica global, é de aproximadamente 2% das emissões totais de BC (LACK et al., 2008). Destaca-se que um complexo portuário abrange áreas que são geograficamente conectadas, caracterizando-se por ligações via transporte terrestre e destino inicial e/ou final de comboios

de embarcações, via transporte marítimo. É uma região heterogênea com contribuições de fontes de poluição atmosférica diversas.

### 3 FLUIDO PULMONAR ARTIFICIAL

O tamanho das partículas e a composição química do MP são condicionadas pelo ambiente de entorno. Devem ser considerados também a relação entre a exposição à saúde, o potencial de bioacessibilidade e a biodisponibilidade das partículas. O conceito de bioacessibilidade é definido como a fração de um contaminante solúvel em determinado fluido, tornando-o, portanto, disponível para absorção. Enquanto a biodisponibilidade são os mecanismos envolvidos no transporte e absorção dos contaminantes por um organismo receptor (NRC, 2003; NG et al., 2013; GUNEY et al., 2016; GUNEY et al., 2017) (FIGURA 4).

FIGURA 4- ESQUEMA DE MODELO PARA BIOACESSIBILIDADE POR INALAÇÃO



FONTE: Adaptado de Ren et al. (2020).

Fluidos artificiais (salivar, gástrico, intestinal, pulmonar) são utilizados para avaliar a bioacessibilidade de elementos traços, seja via ingestão, contato dérmico ou via inalação (NIE et al., 2018; TANG et al., 2019). Estudos recentes utilizam testes *in vitro* de bioacessibilidade pulmonar para estimar a biodisponibilidade e o comportamento de contaminantes nos pulmões, principalmente para substituir testes *in vivo* que possuem alto custo monetário e diversas considerações éticas envolvidas (GUNEY et al., 2016).

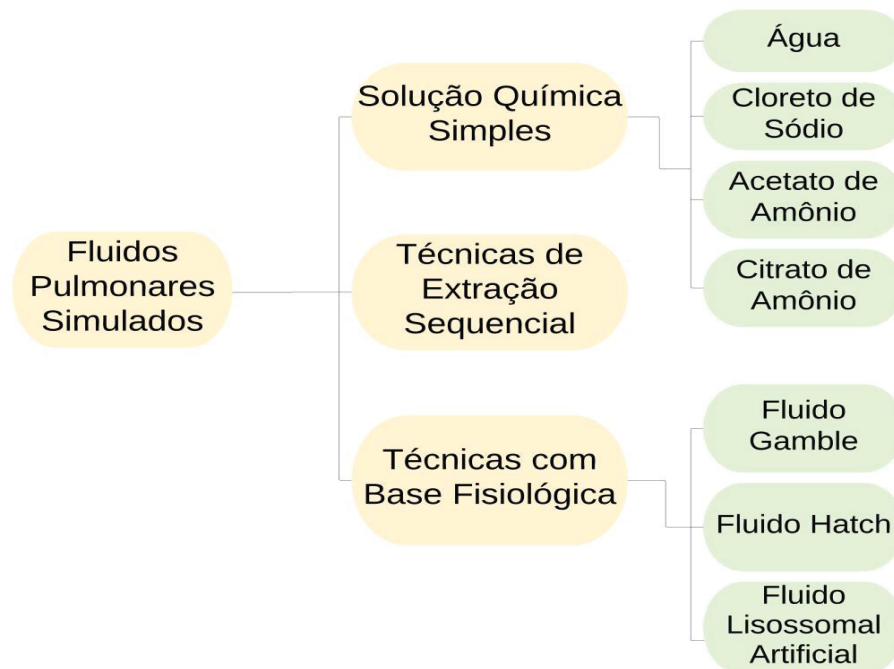
Porém, o número de estudos que utilizam os fluidos pulmonares artificiais avaliando a dissolução de elementos traços do material particulado ainda é limitado (MIDANDER et al., 2006; WRAGG; KLINCK, 2007; HUANG et al., 2016; GAO et al., 2018; POLEZER et al., 2019). Em especial devido às limitações de padronização das condições de mimetização dos fluidos artificiais em laboratório, como à ausência de um protocolo unificado de bioacessibilidade em fluidos artificiais (DEARY et al., 2021; REN et al., 2020). Parâmetros como pH, tempo de extração, relação sólido/líquido são variáveis que se diferem nos diferentes

métodos disponíveis e resultam em uma variedade de procedimentos e resultados (REN et al., 2020).

Entretanto, as técnicas de avaliação de bioacessibilidade em fluidos pulmonares são possíveis através de técnicas de extração utilizando métodos baseados em solução química simples, técnicas de extração sequencial e técnicas baseadas em fisiologia (FIGURA 5). Essas técnicas usam uma variedade de agentes de lixiviação como soluções de extração para manter as condições o mais próximas possível do sistema respiratório (REN et al., 2020).

Dois principais tipos de solução sintética de fluido pulmonar são utilizados para os testes *in vitro*: o fluido Gamble (do inglês- *Gamble's solution*), que representa os alvéolos e o ambiente extracelular do pulmão e possui pH neutro e o fluido artificial lisossomal (do inglês *ALF- artificial lysosomal fluid*) que possui uma condição de pH ácido, ocorre após a fagocitose e corresponde ao ambiente intracelular do macrófago (GUNEY et al., 2017; da SILVA et al., 2015; JULIEN et al., 2011).

FIGURA 5- CLASSIFICAÇÃO DOS FLUIDOS PULMONARES SIMULADOS



FONTE: Adaptado de Ren et al. (2020).

Em estudo realizado na cidade do Rio de Janeiro utilizando fluido pulmonar artificial concluiu-se que a inalação de contaminantes inorgânicos bioacessíveis encontrados nas amostras de MP tem uma contribuição importante para as doenças respiratórias graves relatadas

naquela cidade. O Fe, por exemplo, foi encontrado em concentrações totais relativamente altas, mas, apresentou baixa bioacessibilidade, no máximo 8%. Enquanto o Cd foi encontrado em concentrações totais relativamente baixas, porém, apresentou bioacessibilidade alta ou muito alta de até 93% (da SILVA et al., 2015).

Polezer e colaboradores (2019) compararam duas áreas urbanas e seus respectivos modelos de desenvolvimento nos perfis de emissão de  $MP_{2.5}$  e bioacessibilidade. Concluíram que a bioacessibilidade variou entre as cidades analisadas, Curitiba e Manaus. A alta variabilidade dos resultados para Cu, Cr e Pb pode indicar a presença de diferentes fontes de emissão em ambas as cidades, resultando em processos de transformação química diferentes, portanto, também diferentes solubilidades. Apesar de ambas apresentem valores semelhantes de concentração mássica de  $MP_{2.5}$ , os resultados de bioacessibilidade sugerem que o risco em saúde de Manaus é, em geral maior do que em Curitiba.

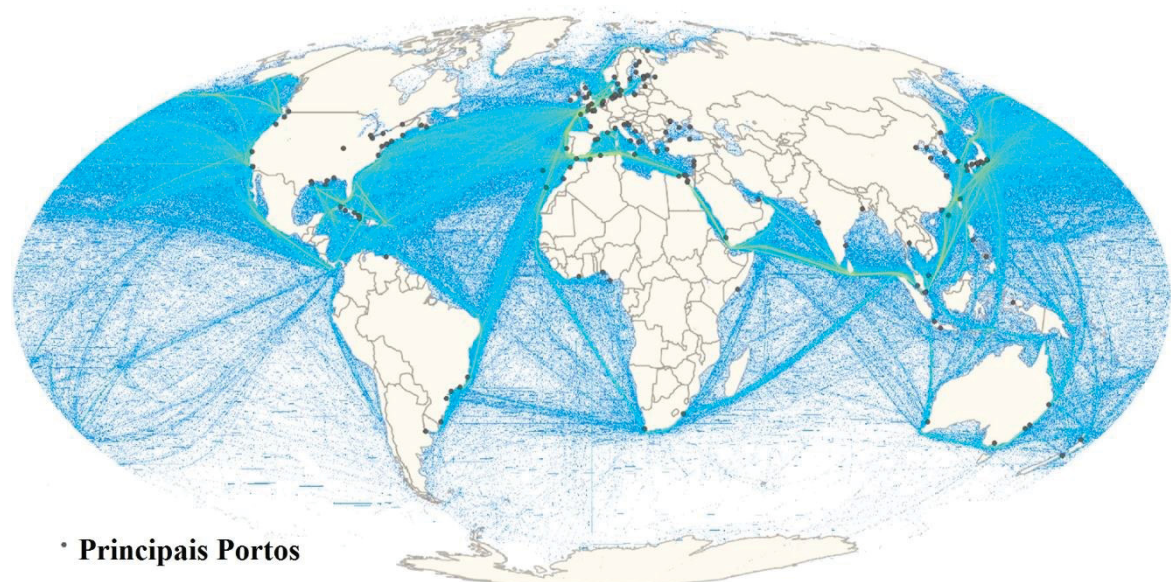
As especificidades químicas e o tamanho das partículas são dois dos fatores importantes que influenciam a bioacessibilidade dos elementos. A tendência é aumentar a bioacessibilidade dos elementos com a diminuição do tamanho das partículas, indicando que certos elementos têm maior bioacessibilidade na faixa de tamanho nanométrico (NIE, et al., 2018). Desta maneira, a solubilidade de contaminantes inorgânicos presentes nas partículas inaladas no fluido pulmonar pode ser considerada um critério relevante para uma avaliação toxicológica. Uma vez que, valores elevados de massa e concentração de MP ou concentração elementar total não significam necessariamente que a bioacessibilidade terá percentuais altos. Assim, identificar, quantificar e realizar estudos *in vitro* possibilitaria determinar de forma mais satisfatória o risco e rotas de exposição aos poluentes.

#### 4 CARACTERÍSTICAS DAS REGIÕES PORTUÁRIAS

As regiões portuárias são centros regionais de bens e serviços. Segundo a Organização Internacional Marítima (do inglês IMO- International Maritime Organization) (2020), 80% do comércio mundial é realizado através do transporte marítimo, a partir de uma grande rede de rotas e comércio que envolve aproximadamente 100.000 embarcações em todo o planeta (FIGURA 6). E movimenta aproximadamente 10 bilhões de toneladas de carga anualmente (IMO, 2020).

Devido ao aumento do mercado global, o transporte de mercadorias através dos portos vem constantemente aumentando e a tendência é que continue neste ritmo (BAILEY; SOLOMON, 2004; SAXE; LARSEN, 2004; EYRING et al., 2005a; WANG et al., 2019). De acordo com Serra e Fancello (2020), prevê-se um aumento de cerca de 40% no comércio marítimo até o ano de 2050.

FIGURA 6: MAPA GLOBAL COM ROTAS DE NAVEGAÇÃO E PRINCIPAIS PORTOS INDICADOS POR PONTOS PRETOS; DADOS DE 2008 (CENTRO NACIONAL DE ANÁLISE E SÍNTESE ECOLÓGICA (NCEA), 2008)



FONTE – Adaptado de Mueller et al. (2023).

Embora o transporte marítimo utilize apenas 16% do total de combustíveis consumidos mundialmente pelos mais diversos meios de transporte, essa atividade possui um impacto significativo (EYRING et al., 2005b). Os principais poluentes atmosféricos

envolvidos na exaustão dos motores dos navios incluem, CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, hidrocarbonetos, outros gases relacionados ao efeito estufa e o MP. É importante ressaltar que as emissões regionais desses poluentes podem ter um impacto global na composição da atmosfera e atuar como um forçante climático (EYRING et al., 2005b; POPOVICHEVA et al., 2009).

Além disso, é importante destacar que muitos portos estão localizados em áreas de topografia complexa, o que pode limitar a dispersão de poluentes devido às condições meteorológicas específicas, como padrões de vento e circulação atmosférica em escalas temporais e espaciais restritas (SORTE et al., 2020). Esses padrões costeiros, como as brisas marítimas e terrestres, têm um impacto significativo na dispersão, transformação, remoção e acumulação de poluentes atmosféricos (ANJOS; LOPES, 2019). As emissões anuais das embarcações no ano de 2015 foram de  $2 \times 10^7$  toneladas para NO<sub>x</sub> e  $9,7 \times 10^6$  toneladas de SO<sub>x</sub>. Em relação à contribuição de MP<sub>2.5</sub>, foram emitidas  $1,5 \times 10^6$  toneladas (JOHASSON; JALKAMEN; KUKKOMEN, 2017).

Eyring et al. (2005b) indicaram que as emissões de MP provenientes da atividade marítima são aproximadamente 1.200 vezes maiores do que as emitidas pela aviação. Baseado na comparação com os mesmos modais, as emissões de SO<sub>2</sub> são cerca de 80 vezes maiores e as de NO<sub>2</sub> são 9,2 vezes maiores. Conforme apontado por Johansson e colaboradores (2017) e Alver et al. (2018), embarcações como navios cargueiros, petroleiros e de containers são responsáveis por 80% do total de emissões marítimas. Em termos continentais, a contribuição das emissões do transporte marítimo equivale a 0,2% das emissões totais da Índia, 0,3% da China, 7,4% das emissões totais africanas, 4,2% das emissões da América do Norte, 2,6% das emissões totais da América do Sul, 4,4% da Europa e 21,8% das emissões totais da Oceania (CRIPPA et al., 2019).

Apesar de ser eficiente em termos de consumo de energia por tonelada de carga por quilômetro e permitir um comércio seguro e economicamente viável (VEDACHALAM et al., 2022), estudos sugerem que a frota oceânica consoma entre 200 e 290 milhões de toneladas de combustível por ano (ENDRESEN et al., 2005; EYRING et al., 2010). A demanda estimada de combustível para a frota oceânica mundial é de 4,3 milhões de barris de óleo combustível por dia (SLAUGHTER et al., 2019), resultando em emissões de NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, MP, entre outros contaminantes provenientes do tráfego de embarcações que afetam diretamente cerca de 230 milhões de pessoas nos principais portos do mundo (MERK, 2014).

Winebrake et al. (2009) constataram que o MP<sub>2,5</sub> emitido pelo transporte marítimo é responsável por cerca de 80.000 mortes prematuras anualmente por doenças cardiopulmonares. Estima-se que as emissões oriundas das atividades de navegação sejam responsáveis entre 3% a 8% do total anual de mortalidade atribuída ao MP<sub>2,5</sub> (CORBETT et al., 2007). Cerca de 70% de toda emissão dos navios ocorre em até 400 km do continente, assim, regiões costeiras próximas a vias navegáveis e com alta densidade populacional são os locais com as maiores concentrações de MP<sub>2,5</sub> e alto índices de mortalidade (CORBETT et al., 1999; BENCS et al., 2020).

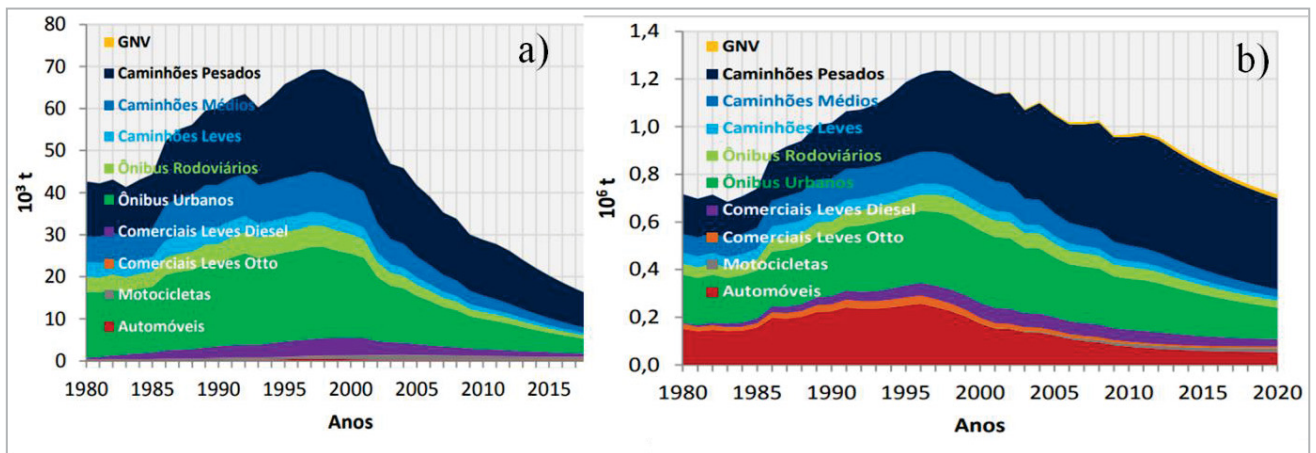
Pesquisas voltados à avaliação da poluição atmosférica em regiões portuárias devem levar em consideração uma série de fatores, como, por exemplo, a diversidade de fontes de emissão de poluentes, entre eles o trânsito de navios, trens e caminhões, complexos industriais associados ao porto, tipos de cargas a serem transportadas e equipamentos para movimentação destas. Ressalta-se que a frota permanece no porto e/ou próxima à costa durante 55% do tempo, concentrando as emissões atmosféricas nessas áreas (ICCT, 2007).

O principal combustível utilizado pelas embarcações até o ano de 2019 era o óleo combustível residual ou pesado (do inglês HFO - *Heavy Fuel Oil*). Resultado de uma mistura de resíduos de petróleo derivados do processo de destilação, altamente viscoso e que requer aquecimento antes da injeção no motor, era utilizado principalmente como combustível devido ao seu baixo valor econômico. Contudo, este contém altas concentrações de enxofre e contaminantes inorgânicos, como V e Ni, oriundos dos resíduos do refino do combustível (MUELLER et al., 2015). Com intuito de controlar e prevenir a poluição atmosférica proveniente especificamente do transporte marítimo, normativas rígidas foram estabelecidas pela IMO e atualizadas recentemente e serão discutidas no item 4.1 Padrões de Qualidade do Ar.

Em relação à contribuição dos veículos terrestres nas atividades portuárias, salienta-se que o transporte rodoviário é um dos principais sistemas logísticos do Brasil, responsável por movimentar cerca de 60% das mercadorias do país (BOTTASSO et al., 2021). De acordo com o Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários do Ministério do Meio Ambiente (MMA) de 2013, as emissões de MP das frotas de veículos pesados do ciclo Diesel, em 2009, foram responsáveis por 49% das emissões totais dos veículos nacionais, com previsão de chegar a 54% em 2020. Enquanto as emissões de NO<sub>x</sub> corresponderam a 45% do total, com estimativas de contribuições para 2020 de até 53%.

Apesar de estar defasado este relatório é o documento de abrangência nacional mais recente em relação as contribuições dos veículos motores rodoviários, por isso referem-se ao ano de 2020 com previsões e estimativas. As emissões dos diversos tipos de veículos terrestres estão apresentadas na FIGURA 7. Essas emissões representam uma fonte potencial de contribuição à poluição atmosférica, principalmente em regiões onde o fluxo destes veículos pesados é predominante, como é o caso do município de Paranaguá.

FIGURA 7- a) EMISSÕES DE MP POR CATEGORIA DE VEÍCULOS. b) EMISSÕES DE NOX POR CATEGORIA DE VEÍCULOS



FONTE: Brasil (2011).

De acordo com a APPA (2022), em média para os anos de 2019 e 2020, cerca de 450.000 caminhões foram direcionados ao pátio de triagem do Porto de Paranaguá. A atividade portuária é notável na região litorânea do Paraná e o Porto de Paranaguá é considerado um dos mais significativos do Brasil. É o terceiro principal exportador de soja do Brasil e o segundo principal na exportação de milho e farelo. Em relação à importação, é o primeiro do país na importação de fertilizantes, aproximadamente 780 mil toneladas e 830 mil toneladas (média anual) para os anos 2019 e 2020, respectivamente. As principais origens dos fertilizantes são Rússia, China, Canadá e Estados Unidos, totalizando um valor de aproximadamente US\$2 bilhões (SINDIADUBOS, 2019; AEN, 2020).

A TABELA 1 indica os dados mensais de movimentação de mercadorias (exportação e importação) do porto de Paranaguá entre 2019 e 2020. Observa-se que para o ano de 2020 a atividade portuária não foi significativamente afetada pela pandemia da COVID-19. De fato, as movimentações de carga no Porto de Paranaguá foram maiores em 2020 do que em 2019, apesar de uma pequena queda no mês de janeiro de 2020.

TABELA 1- DADOS MENSIS DE MOVIMENTAÇÃO DE MERCADORIAS (EXPORTAÇÃO E IMPORTAÇÃO) DO PORTO DE PARANAGUÁ ENTRE 2019 E 2020

Mês	Exportação (milhões ton)	Importação (milhões ton)	Total (milhões ton)	Fertilizantes (mil ton)	Grãos (milhões ton)
jan/19	1,8	1,8	3,6	947,1	1,2
fev/2019	2,2	1,4	3,6	581,0	1,4
mar/19	2,8	1,5	4,3	542,0	1,9
abr/2019	2,8	1,4	4,2	433,0	2,1
mai/2019	2,4	1,5	3,9	725,0	1,5
jun/19	3,6	1,7	5,3	930,0	2,5
jul/19	3,5	1,9	5,4	991,4	2,4
ago/19	3,4	1,9	5,3	975,7	2,3
set/19	2,5	1,6	4,1	725,6	1,5
out/19	3,2	1,7	4,9	854,8	2,2
nov/19	2,8	1,7	4,5	774,4	1,7
dez/19	2,3	1,8	4,0	849,7	1,2
<b>média 2019</b>	<b>2,8</b>	<b>1,7</b>	<b>4,4</b>	<b>777,5</b>	<b>1,8</b>
jan/20	1,66	1,8	3,46	765,9	0,93
fev/20	2,25	1,62	3,87	821,9	1,5
mar/20	3,74	1,5	5,24	624,8	2,8
abr/20	3,79	1,7	5,49	734,3	2,8
mai/20	4,1	1,68	5,78	878,42	2,7
jun/20	3,1	1,3	4,4	708,0	1,7
jul/20	3,4	1,8	5,2	984,8	2,2
ago/20	3,6	1,7	5,3	882,6	2,3
set/20	3,4	1,9	5,3	902,6	1,95
out/20	3,0	2,1	5,1	981,8	1,75
nov/20	2,8	1,7	4,5	720,0	1,7
dez/20	2,3	1,8	4,1	850,0	1,3
<b>média 2020</b>	<b>3,2</b>	<b>1,7</b>	<b>4,9</b>	<b>828,5</b>	<b>2,1</b>

FONTE: APPA (2020).

A região de Paranaguá é caracterizada por um crescimento econômico considerável, no entanto, tal desenvolvimento é restrito a áreas específicas de interesse governamental, especialmente em termos econômicos. Embora haja um destaque para o aumento de indicadores econômicos, é importante ressaltar que as desigualdades sociais ainda são uma realidade na região. É possível que a baixa qualidade de vida e a atividade portuária em andamento possam gerar consequências negativas tanto para o meio ambiente quanto para a saúde pública.

Nesse sentido, a literatura sugere que 92% da mortalidade em decorrência da poluição é identificada em países de baixa e média renda, que estão em processo de industrialização. Nesses países, uma em cada quatro mortes tem relação com a poluição ambiental, incluindo a poluição atmosférica. Nos países desenvolvidos os efeitos da poluição na saúde são frequentemente mais graves entre os pobres e marginalizados (LANDRIGAN et al., 2018). Assim, a atividade portuária pode ser associada a diversos problemas ambientais na região, uma

vez que a emissão de poluentes atmosféricos provenientes dos modais de transporte de cargas (caminhões e embarcações) e das indústrias pode ser determinante para o entorno da região. Ademais, a população que mora nas proximidades do complexo portuário pode ser afetada pelos efeitos nocivos desses poluentes, podendo desenvolver doenças associadas as múltiplas atividades portuárias. Portanto, o cuidado com as emissões atmosféricas tem se tornado cada vez mais imperativo, especialmente em grandes complexos industriais e portuários.

#### 4.1 PADRÕES DE QUALIDADE DO AR

Os padrões de qualidade do ar estabelecem os limites máximos para as concentrações de componentes atmosféricos. Estes, quando ultrapassados, poderão 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 são estabelecidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução nº 491 de 2018, baseados nos padrões estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental Americana (do inglês EPA- *Environmental Protection Agency*).

A Organização Mundial da Saúde (OMS), também estabelece padrões de qualidade do ar, com intuito de reduzir os impactos da poluição atmosférica na saúde da população mundial e, no ano de 2021, essa diretriz foi atualizada e tornou-se a mais restritiva aplicada aos poluentes atmosféricos até hoje. A TABELA 2 apresenta os padrões de qualidade do ar e seus respectivos órgãos reguladores.

TABELA 2 - PADRÕES DE QUALIDADE DO AR PARA O MATERIAL PARTICULADO

Órgãos Reguladores	MP <sub>10</sub> (Anual)**	MP <sub>10</sub> (24h)	MP <sub>2,5</sub> (Anual)**	MP <sub>2,5</sub> (24h)
CONAMA (nº 491/2018)*	40 µg m <sup>-3</sup>	120 µg m <sup>-3</sup>	20 µg m <sup>-3</sup>	60 µg m <sup>-3</sup>
OMS (2021)	15 µg m <sup>-3</sup>	45 µg m <sup>-3</sup>	5 µg m <sup>-3</sup>	15 µg m <sup>-3</sup>
US EPA (1987)	50 µg m <sup>-3</sup>	150 µg m <sup>-3</sup>	15 µg m <sup>-3</sup>	35 µg m <sup>-3</sup>

NOTA: \* Padrões estabelecidos como valores temporários a serem cumpridos em etapas, referente ao PI-1.

\*\* média aritmética anual

Os valores estabelecidos pelo Conama apresentam metas a serem cumpridas a médio e longo prazo. E são baseadas em planos estratégicos de controle da qualidade do ar, 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 EPA e OMS. Vale ressaltar, que mundialmente não há consenso acerca do limite de segurança ou o nível mínimo de exposição que não ofereça risco a saúde. Além disso, os padrões atuais de

qualidade do ar e as estratégias de redução são geralmente baseados na concentração mássica de MP, com grandes lacunas em termos de composição e solubilidade dos elementos (JIN et al., 2016).

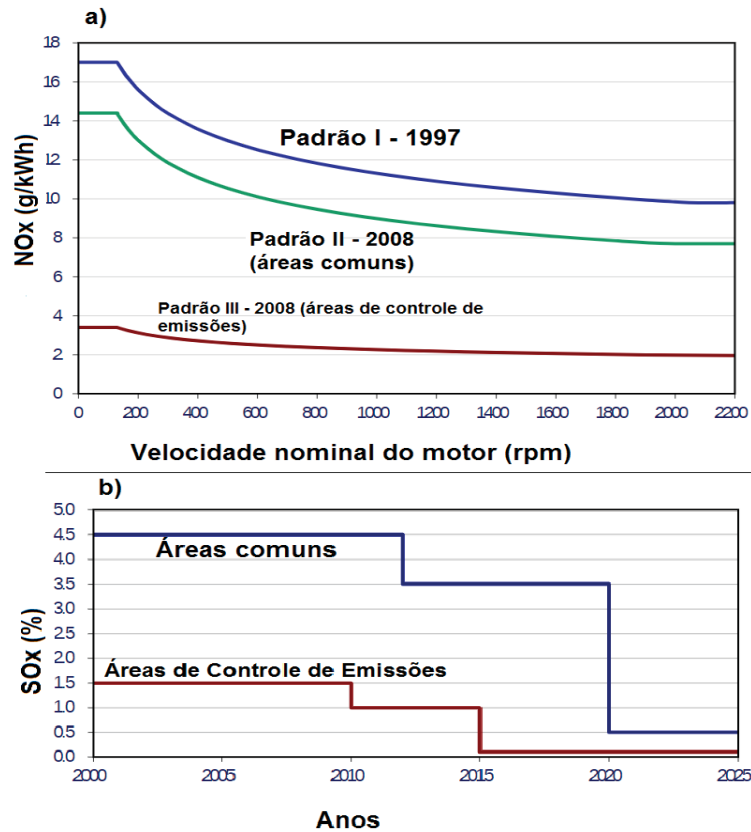
Quando o assunto são as regiões portuárias e o tráfego de navios, a Organização Internacional Marítima (IMO) representa a autoridade global na definição de padrões de segurança e desempenho ambiental. A IMO é uma organização consultiva, e constrói estruturas que regulamentam o setor de transporte marítimo, visando sua eficácia e a implementação de forma universal (IMO, 2020). A Convenção Marpol, também denominada Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição por Navios, é a principal convenção internacional que abrange a prevenção da poluição do meio marinho. Foi iniciada em novembro de 1973 pela IMO, como uma resposta a diversos acidentes com navios tanques.

A Convenção instituiu regulamentos destinados a prevenir e minimizar a poluição de embarcações, tanto a poluição acidental quanto a das operações de rotina, e atualmente inclui seis anexos técnicos que foram atualizados ao longo dos anos (IMO, 2020). São eles:

- Anexo I - Poluição por óleo (petróleo bruto, óleo combustível);
- Anexo II - Poluição por substâncias líquidas nocivas transportadas a granel;
- Anexo III - Poluição por substâncias prejudiciais transportadas em forma empacotada;
- Anexo IV - Poluição por esgoto;
- Anexo V - Poluição por lixo;
- Anexo VI - Poluição do ar (substâncias redutoras da camada de ozônio, óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>), compostos orgânicos voláteis).

Como é possível observar, não existe parâmetro de regulamentação para o MP, apenas de forma indireta a partir do aprimoramento tecnológico e exigências para redução de NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>, conforme apresenta a FIGURA 8. A Marpol também especifica áreas de controle de emissões (do inglês *emission control areas*- ECAs), que representam áreas onde são adotadas medidas especiais obrigatórias para as emissões de navios, para impedir, reduzir e controlar a poluição do ar. As ECAs estão no: 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, 2020).

FIGURA 8- a) LIMITE DE EMISSÃO DE NOx DE ACORDO COM MARPOL VI. b) LIMITE DE EMISSÃO DO TEOR DE ENXOFRE DE QUALQUER ÓLEO COMBUSTÍVEL UTILIZADO A BORDO DE NAVIOS DE ACORDO COM MARPOL ANEXO VI



FONTE: Adaptado DIESELNET (2020).

Estimou-se que, anualmente 13% das emissões totais de SO<sub>2</sub> eram oriundas de grandes embarcações (SMITH et al., 2014). Desta forma, a partir 1º de janeiro de 2020, a IMO aplicou uma normativa mais restritiva em relação às emissões de SO<sub>2</sub>, em especial devido à contribuição do transporte marítimo nas emissões desse gás poluente. O novo padrão global conhecido como *Global Sulfur Cap 2020* (GSC-2020) limitou o S no óleo combustível para 0,5% S (em massa), o limite anterior era de 3,5% S, como exemplificado na FIGURA 8. No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) regulamentou pela Resolução nº 789/2019 a redução do limite máximo de enxofre proposto pela IMO, a partir de janeiro de 2020.

Designado como óleo combustível com baixo teor de enxofre (do inglês VLSFO- *very low sulfur fuel oil*), o novo combustível começou a ser utilizado pelos navios que operam fora das chamadas áreas de controle de emissão (IMO, 2020). Dentro das zonas de controle, a legislação diminuiu a concentração de S do combustível de 1% S para 0,1% S ainda em 2015 e seus efeitos positivos foram relatados pela primeira vez por Zetterdahl et al. (2016), Spada et al. (2018) e Anastasopoulos et al. (2021).

Espera-se que com a implementação do novo padrão em 2020, as emissões de SOx reduzam cerca de 75% (SOFIEV et al., 2018). Segundo as projeções de cenário da literatura, as reduções de SOx além dos benefícios associados as mudanças climáticas e a saúde humana, também pode afetar positivamente nas reduções de sulfato presentes nos aerossóis (PATZ et al., 2005; EYRING et al., 2010; SOFIEV et al., 2018). De acordo com Sofiev e colaboradores (2018), o impacto do transporte marítimo na saúde humana pode ocasionar aproximadamente 400.000 mortes prematuras por câncer de pulmão e doenças cardiovasculares e aproximadamente 14 milhões de casos de asma infantil anualmente.

Por outro lado, a redução de MP<sub>2,5</sub> associado a essa fonte de emissão poderia levar a redução da mortalidade e morbidade prematuras em 34% e 54%, respectivamente. Nesse sentido, uma avaliação de impacto global estimou que o uso generalizado de combustível com baixo teor de enxofre por navios em regiões costeiras impediria aproximadamente 33.500 mortes prematuras anualmente (WINEBRAKE et al., 2009). Para a América Latina e o Caribe, a mudança no combustível pode significar reduções na taxa de morbidade adulta e infantil de até 5% e 12%, respectivamente (SOFIEV et al., 2018).

No entanto, os estudos que aferem os benefícios da legislação GSC-2020 recém implementada para a sociedade e para o transporte marítimo de modo geral ainda estão nos estágios iniciais de desenvolvimento. De acordo com a literatura consultada, somente um estudo analisa os benefícios em relação à poluição do ar e a implementação da legislação, sendo realizado em um dos principais portos do Japão, cercado por atividades industriais, usinas de energia e siderúrgicas. Tauchi et al. (2022) avaliaram as mudanças na concentração de SO<sub>2</sub> e NOx, bem como na composição elementar MP<sub>2,5</sub>, com enfoque nos elementos V e Ni (traçadores de combustível). Os autores observaram reduções nas concentrações de SO<sub>2</sub> (redução de 40%) e nas concentrações de massa de MP<sub>2,5</sub> (redução de 43%). Um benefício adicional encontrado foi a redução nas concentrações de V levando à redução da relação V/Ni em 73% após a implementação do VLSFO.

Atualmente, se discute a utilização de biocombustíveis e até mesmo energia solar como fonte de energia para o transporte marítimo. Vale destacar que, a mudança de combustível (do HFO para VLSFO) possibilitou uma nova perspectiva em termos ambientais e de saúde pública, contudo se tornou um grande desafio para a indústria naval e o comércio internacional. Porém, um longo caminho foi percorrido, aspectos relacionados aos combustíveis foram pensados para a transição da legislação ao longo dos anos como: densidade, viscosidades específicas, pontos de fulgor, lubricidade, estabilidade e

disponibilidade. Assim como os custos financeiros para o mercado de bens e serviços que a mudança no padrão de consumo das embarcações ocasionaria (VEDACHALAM et al., 2022).

Normativas mais rigorosas são essenciais para a promoção da saúde e proteção ambiental e devem ser atualizadas e acompanhar o desenvolvimento tecnológico. Se por um lado tem-se a ciência e a engenharia capaz de produzir motores cada vez mais eficientes, combustíveis mais limpos e alternativas mais sustentáveis de meios de produção, é necessário também investimentos, mesmo que os custos sejam altos, para poder garantir minimamente uma sociedade mais equitativa e inclinada a mitigação ambiental.

## 4.2 MOTIVAÇÃO

A importância econômica do Porto de Paranaguá no cenário nacional carrega consigo também o potencial impacto das emissões atmosféricas oriundas da atividade portuária. Estudos anteriores na região, sugeriram uma redução na qualidade de vida da população com um acréscimo de até 3% no risco de mortalidade causado pela exposição ao MP<sub>2,5</sub> (GURGATZ, 2018). Bem como estimativas a partir do risco relativo de que 40% da população de Paranaguá provavelmente desenvolveria doenças crônicas por inalação dos componentes presentes no MP<sub>2,5</sub> (NATALINO, 2018).

Tendo em vista o referencial teórico discutido nos itens acima em relação aos desfechos negativos do MP<sub>2,5</sub> na saúde humana, os impactos no qual estão sujeitas as regiões costeiras que abrigam portos e os trabalhos já concluídos na região parnanguara, fundamentou-se a hipótese deste estudo.

As emissões atmosféricas provenientes das atividades portuárias no Porto de Paranaguá, que compreendem atracação de navios e movimentação de carga, têm potencialidades de afetar a saúde humana da população do entorno e o meio ambiente. Em particular, este trabalho propôs estudar a solubilidade específica dos aerossóis emitidos e sua composição elementar em fluido pulmonar, a fim de compreender a rota de acesso dos contaminantes inorgânicos na região alveolar humana. Algo, que até o momento, ainda não havia sido avaliado em uma região portuária. Em especial, somando-se com a análise do quociente de perigo (HQ) e o índice de perigo (HI).

Para além desse panorama, ocorreu em 1º de janeiro de 2020 uma mudança na matriz de abastecimento das embarcações, como abordado no item 4.1. Marco de abrangência internacional e ainda em processo de investigação científica. A partir da normativa GSC-2020,

investigou-se os possíveis impactos positivos na redução das emissões de aerossóis, traçadores de combustíveis de navios (V e Ni) e teor de enxofre do  $MP_{2,5}$  no porto de Paranaguá. Uma vez que, a realização de estudos abrangentes que associem as mudanças na composição química do  $MP_{2,5}$ , rotas de solubilização dos contaminantes inorgânicos e os efeitos negativos à saúde humana são relevantes e ainda muito escassos, principalmente se considerarmos o cenário nacional.

Desta forma, este estudo buscou uma avaliação inédita da aplicação de um instrumento regulador da qualidade do ar, seus aspectos positivos na modificação das características químicas da atmosfera local, a partir da avaliação da bioacessibilidade do  $MP_{2,5}$  e da determinação dos riscos à saúde humana.

## 5 OBJETIVO

### 5.1 OBJETIVO GERAL

Considerando hipoteticamente que as atividades complexas do Porto de Paranaguá podem afetar a saúde humana e o meio ambiente com suas emissões atmosféricas, se estabeleceu que o objetivo geral deste trabalho foi avaliar a bioacessibilidade do material particulado fino proveniente da região portuária do município de Paranaguá-PR utilizando o fluido artificial lisossomal (ALF). Adicionalmente, buscou-se verificar a influência da regulamentação GSC-2020 na composição química elementar do MP<sub>2,5</sub> nessa área.

### 5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Com o propósito de atingir uma abordagem referente à hipótese em análise, foram definidas as seguintes etapas:

- Realizar o monitoramento das concentrações de MP<sub>2,5</sub>, empregando dois amostradores impactadores Harvard;
- Efetuar a determinação da concentração mássica de MP<sub>2,5</sub> através da análise gravimétrica;
- Determinar a concentração de *Black Carbon* no MP<sub>2,5</sub> utilizando o Transmissômetro Ótico SootScan, a fim de identificar as partículas provenientes de motores de combustão;
- Determinar a composição química elementar do MP<sub>2,5</sub> utilizando um espectrofotômetro de fluorescência de raios X, para determinação química do conteúdo dos aerossóis;
- Determinar a concentração das espécies solúveis por cromatografia de íons, com o propósito de determinar composição iônica do MP<sub>2,5</sub>;
- Determinar as fontes de emissões de MP<sub>2,5</sub> por meio da elaboração de modelos receptores, baseado na Fatoração de Matriz Positiva (PMF), associado à análise do fator de enriquecimento;
- Estimar os benefícios associados a implementação da GSC-2020 na qualidade do ar no município de Paranaguá-PR;
- Desenvolver métodos analíticos para a quantificação de elementos químicos potencialmente nocivos, como V, Ni e Pb, solubilizados na matriz ALF, utilizando

GFAAS.

- Realizar ensaio in vitro de bioacessibilidade com amostras de  $MP_{2,5}$  no fluido artificial lisossomal (ALF);
- Determinar a concentração solubilizada dos elementos V, Ni e Pb na matriz ALF e avaliar os riscos à saúde humana por meio do cálculo do quociente de perigo (HQ) e do índice de perigo (HI).

## 6 METODOLOGIA

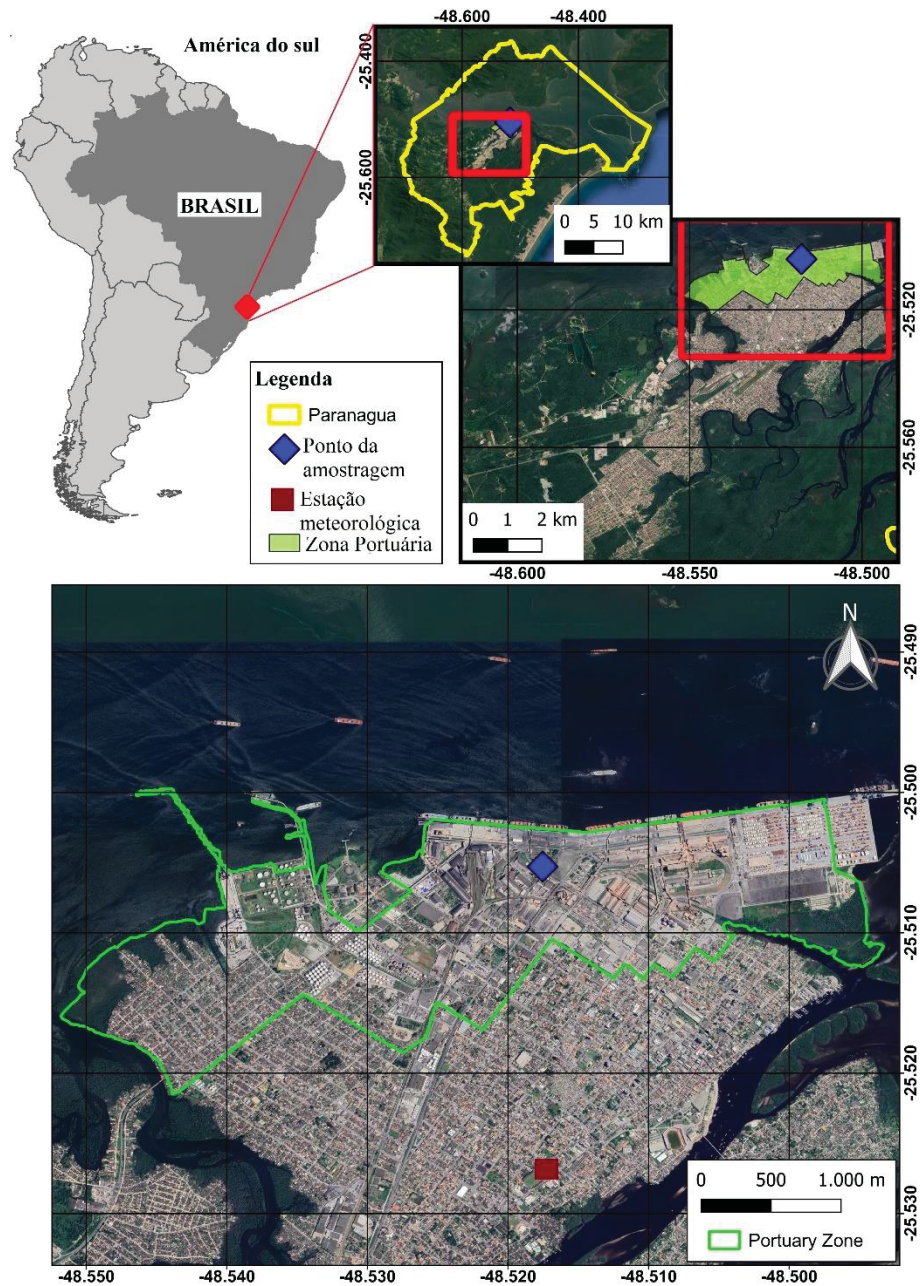
### 6.1 ÁREA DE ESTUDO

O município de Paranaguá (latitude: -25.5205, longitude: -48.5095), localizado no litoral do estado do Paraná, tem 156.174 habitantes em uma área de 826,431 km<sup>2</sup>, com densidade demográfica de 169,92 hab/km<sup>2</sup> e 94% dos domicílios na área urbana. É o município mais economicamente ativo do litoral paranaense, com PIB per capita de R\$ 64.431,27 e IDH de 0,75 (Fontes: IBGE, 2020; IPARDES, 2020). A vegetação predominante é a Floresta Ombrófila Densa, o clima é o subtropical úmido mesotérmico (Cfa), segundo a classificação de Köppen, com chuvas distribuídas em todas as estações e verão quente. Possui média de temperatura no mês mais quente superior a 22°C, e no mês mais frio inferior a 18°C, com média de precipitação anual de 2034 mm e tendência de concentração das chuvas nos meses de verão e sem estação seca definida (JORGE, 2009).

A escolha do local de amostragem do MP<sub>2,5</sub> no município de Paranaguá foi fundamentada em alguns critérios. Um dos principais fatores foi a proximidade do local com o Porto Dom Pedro II, que é um dos principais emissores de poluentes na região. Além disso, foram consideradas as rodovias e vias de acesso ao complexo portuário, que também são importantes fontes de poluição atmosférica no entorno do Porto.

Outro critério importante para a escolha do local de amostragem foi a proximidade de indústrias diversas, principalmente de fertilizantes, que se localizam ao longo do acesso ao porto. Além desses fatores, também foi considerada a necessidade de garantir a segurança e a integridade do equipamento durante a amostragem. Com base nesses critérios, o local de amostragem foi escolhido de forma estratégica, de modo a garantir a representatividade dos resultados obtidos e permitir uma análise exata da qualidade do ar na região. A FIGURA 9 ilustra a localização exata do ponto de amostragem escolhido.

FIGURA 9- LOCALIZAÇÃO DA REGIÃO DE ESTUDO, O TRAÇADO EM AMARELO SÃO OS LIMITES DO MUNICÍPIO, A ÁREA EM VERDE REPRESENTA A ZONA PORTUÁRIA, O QUADRADO EM AZUL O PONTO DE AMOSTRAGEM E O QUADRADO VERMELHO REPRESENTA A ESTAÇÃO METEOROLÓGICA.



FONTE: a autora (2023).

### 6.1.1 Dados Meteorológicos

As variáveis climatológicas (temperatura, umidade relativa do ar, precipitação, velocidade e direção do vento) utilizadas neste estudo foram obtidas do Sistema Meteorológico do Paraná (Simepar) para 2019 e 2020 e do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) para

os dados da série histórica (1972-2018). Os dados meteorológicos foram analisados anual e mensalmente, seguindo critérios estabelecidos pela Organização Mundial de Meteorologia (OMM, 2017). A integridade de dados foi avaliada individualmente com a exclusão de meses com  $\geq 10$  dias ausentes. Anos com mais de 10% dos dados ausentes também foram descartados para o cálculo que envolveu média anual (ZHANG et al., 2008; BEAL, 2020).

## 6.2 AMOSTRAGEM DE MATERIAL PARTICULADO

A amostragem de material particulado fino foi realizada semanalmente de 02/07/2019 a 31/10/2020. O sistema de amostragem foi constituído por dois impactadores inercial do tipo Harvard, desenvolvido pela Escola de Saúde Pública de Harvard, conectado a uma bomba de vácuo, medidor de vazão e um fluxímetro, com uma vazão controlada de  $10 \text{ L min}^{-1}$ . Os fluxos foram controlados com dois gasômetros que garantiram o controle preciso da vazão. Os filtros selecionados são de polycarbonato nuclepore (Whatman®), material inerte menos contaminado com metais, com diâmetro de 37 mm e porosidade de  $0,8 \mu\text{m}$  (US EPA, 2008; GURGATZ, 2018; POLEZER et al., 2019) (FIGURA 10).

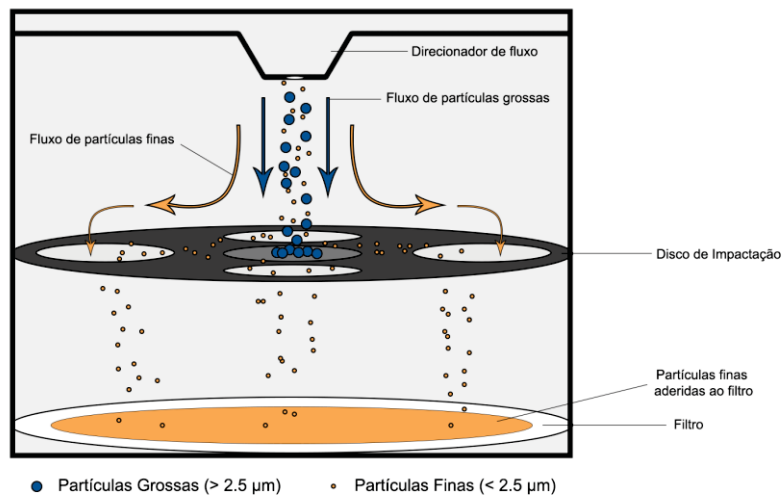
FIGURA 10- IMPACTADOR INERCIAL DO TIPO HARVARD E FILTRO DE POLICARBONATO APÓS AMOSTRAGEM



FONTE: a autora (2023).

O impactador funciona a partir de um fluxo de ar coletado pela parte superior do equipamento por uma bomba a vácuo, direcionado para um disco de impactação poroso com uma fina camada de óleo mineral. A seleção das partículas é dependente do diâmetro do orifício e do fluxo de ar aplicado (FIGURA 11).

FIGURA 11- ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DA SEPARAÇÃO DE PARTÍCULAS POR IMPACTAÇÃO



FONTE: Gurgatz (2018).

O ponto de corte calibrado faz com as partículas maiores que 2,5 µm sejam retidas e criem um depósito devido à impregnação do óleo mineral (FIGURA 12). As partículas com tamanho aerodinâmico menor ou igual a 2,5 µm desviam do disco e são depositadas sob o filtro (MARPLE et al., 1987; TURNER; OLSON; ALLEN, 2000).

FIGURA 12- DISCO DE SEPARAÇÃO DAS PARTÍCULAS TOTAIS DO MP2.5, COM GRANDE QUANTIDADE DE PARTÍCULAS RETIDAS



FONTE: a autora (2023).

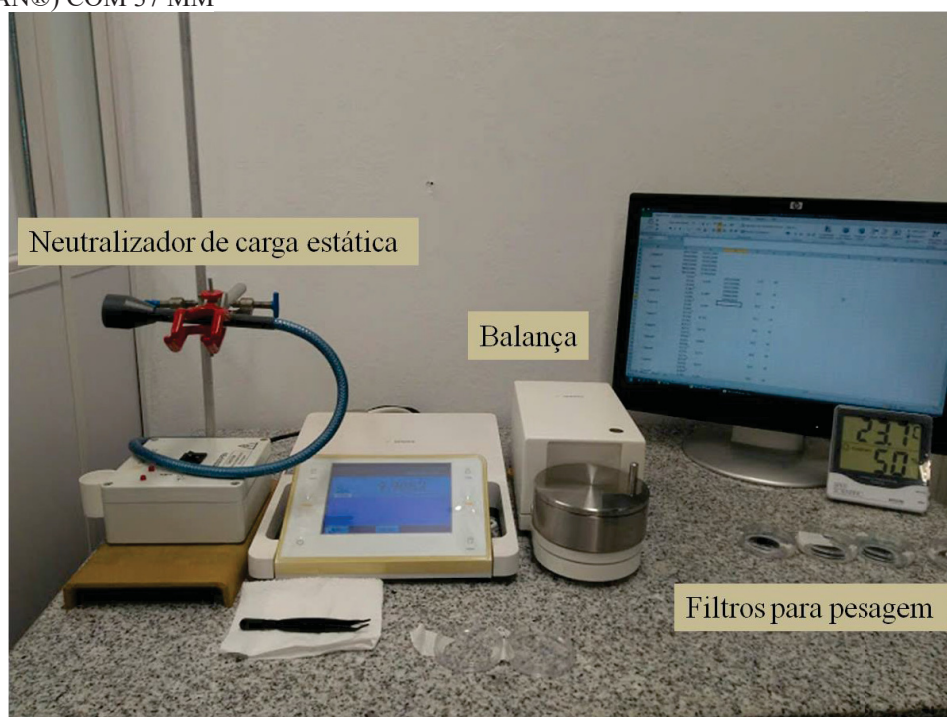
### 6.2.1 Análise Gravimétrica

A análise gravimétrica foi realizada seguindo o Método 0500 (NIOSH, 1994). Antes das pesagens os filtros foram colocados em placas de petri e alocados em sala específica com temperatura e umidade relativa do ar controlada (temperatura de  $20^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa

do ar de 30 a 40%  $\pm$ 5%) para equilíbrio da umidade por pelo menos 24 horas (MARTINS et al., 2012; LIU et al., 2015).

Para a pesagem utilizou-se uma balança eletrônica microanalítica de precisão nominal de 0,1  $\mu$ g, modelo MAS2.7S-000-DF (Sartorius), pertencente ao Laboratório de Análise e Qualidade do Ar (LabAir/UFPR). Antes das pesagens propriamente, os filtros foram descarregados eletrostaticamente, através de um neutralizador de carga estática, uma vez que, eventuais forças elétricas, mesmo que pequenas, podem influenciar a medida da massa (FIGURA 13). Todos os filtros foram pesados no mínimo em triplicata antes e após a amostragem, até obter-se pesagens com desvio padrão inferior a 9  $\mu$ g. Para o branco analítico é retirado um filtro aleatório a cada 10 filtros pertencentes ao mesmo lote, também foi avaliado o branco de campo.

FIGURA 13- BALANÇA ELETRÔNICA MICROANALÍTICA MODELO MSA2.7S-000-DF (SARTORIUS), NEUTRALIZADOR DE CARGA ESTÁTICA E FILTROS POLICARBONATO NUCLEPORE (WHATMAN®) COM 37 MM



FONTE: a autora (2023).

A metodologia de análise gravimétrica foi utilizada para determinação da concentração média da massa ( $\mu$ g  $m^{-3}$ ) coletada nos filtros. A massa que corresponde aos filtros é medida antes e após a amostragem e a diferença entre ambas indicam o material particulado coletado durante o decorrer da campanha semanal (MARTINS et al., 2012; ANDRADE et al., 2012; LIU et al., 2015). A concentração mássica  $MP_{2,5}$  em cada amostra é determinada a partir da

razão entre a diferença de massa de cada filtro - antes e depois da amostragem - e o volume total de ar amostrado, conforme indicado na equação 1.

$$MP_{2,5} = \frac{1000 (m_f - m_i)}{Q \times t} \quad (1)$$

Em que:

$MP_{2,5}$  – concentração de material particulado na amostra ( $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$m_i$  – massa inicial do filtro ( $\mu\text{g}$ )

$m_f$  – massa final do filtro após amostragem ( $\mu\text{g}$ )

$Q$  – vazão de amostragem ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )

$t$  – tempo de amostragem (min)

### 6.3 DETERMINAÇÃO DE BLACK CARBON

A determinação da concentração de BC foi realizada em todos os filtros utilizados na amostragem, utilizando o Transmissômetro Ótico SootScan, modelo OT21 (Magee Scientific Company). A técnica tem vantagem por não ser destrutiva e se baseia na absorbância das partículas depositadas no filtro utilizando uma lâmpada fonte com comprimento de onda operando em 880 nm, ou seja, no infravermelho. Desta forma, ao analisar o filtro amostrado, obtém-se um valor de atenuação, detectada por um fotossensor, que é proporcional à absorvida em função da quantidade de material absorvedor presente na amostra (PETZOLD et al., 2013). Onde, quanto menor a concentração de BC um filtro possui, mais branco ele será e menor será a atenuação.

A verificação da linearidade do equipamento, conforme recomendação do fabricante, foi feita através da análise do padrão branco (filtro branco). Após o ajuste foram realizadas as leituras dos filtros amostrados no ponto central e em triplicata. Para a equação da concentração de BC (equação 2) é necessário o uso de uma constante, denominada sigma, que indica a transmitância do material do filtro analisado, o sigma para o filtro de policarbonato é 8,3 (MAGEE SCIENTIFIC, 2007).

$$BC (\mu\text{g m}^{-3}) = \frac{\text{área útil filtro} \times \text{ATN IR}}{\text{volume} \times \text{sigma}} \quad (2)$$

Onde:

ATN IR: é o valor de atenuação medida pela lâmpada de comprimento de onda do Infravermelho ( $\mu\text{g cm}^2$ );

Volume: é o volume de ar em metros cúbicos que passou pelo amostrador no período de amostragem ( $\text{m}^3$ );

Área: 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) ( $\text{cm}^2$ ).

#### 6.4 ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A análise instrumental multielementar por fluorescência de raios X (XRF) 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 a partir do sódio (Na), com exceção para os elementos mais leves.

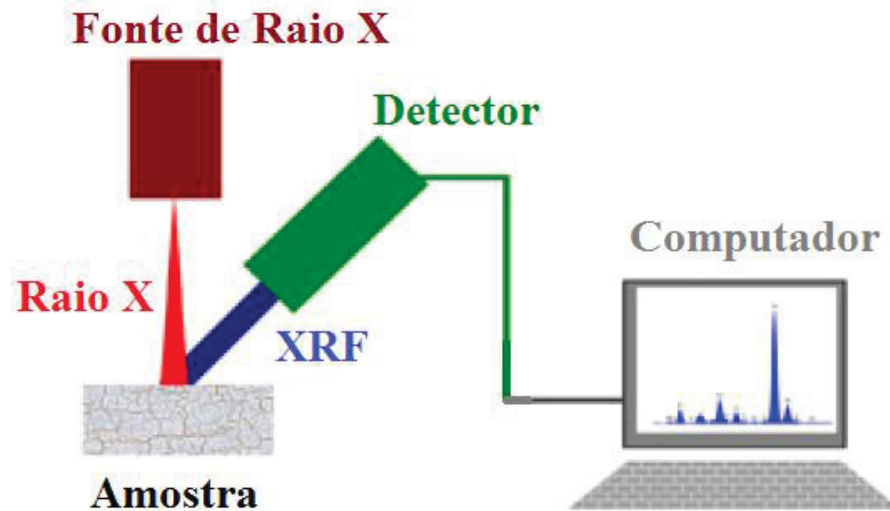
Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos, assim, os elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica resulta em uma perda de energia para o elétron, que por sua vez é emitida na forma de um fóton de raios X, com energia característica e bem definida para cada elemento (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A técnica fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) tem sido amplamente utilizada nos últimos anos, é considerada prática e menos dispendiosa, pois se utiliza na excitação da amostra, um tubo de raios X de baixa potência ou uma fonte radioativa. A ED-XRF é capaz de realizar análises qualitativas e quantitativas, possui limites de detecção da ordem de 1 a 20 ppm para amostras sólidas, e de 1 a 20 ppb para amostras líquidas (NASCIMENTO FILHO, 1999; MORAES, 2009). A técnica é utilizada principalmente em amostras sólidas e possibilita a determinação simultânea ou sequencial da concentração de vários elementos, sem a necessidade de aplicação de pré-tratamento químico.

Para amostras líquidas recorre-se a uma pré-concentração, empregando-se troca iônica, precipitação, quelação, entre outros (NASCIMENTO FILHO, 1999). Desta forma, a análise por fluorescência de raios X consiste em três fases: (01) excitação dos elementos que

consistem na amostra, (02) dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e (03) detecção desses raios X (FIGURA 14).

FIGURA 14- ESQUEMA DE EXCITAÇÃO-DETECÇÃO DA AMOSTRA VIA EDXRF



FONTE: Adaptado de Ciani (2016).

O equipamento utilizado nessa pesquisa é um modelo de espectrômetro de bancada EDXRF MiniPal 4 (PANalytical) pertencente ao Laboratório de Análise e Qualidade do Ar (LabAir/UFPR). Os padrões de aerossóis específicos semelhantes à composição da amostra são responsáveis pela construção da curva analítica. Estes são produzidos e certificados pela MICROMATTER™ em membranas de policarbonato da marca Nucleopore®, membrana também utilizada nos filtros da amostragem. A partir do software do equipamento é realizado o processamento dos dados obtidos. As análises ocorreram sob atmosfera de He com um tempo de aquisição de 600s sob duas condições: uma tensão de tubo de 30 kV e uma corrente de 0,3 mA para Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Pb, V e Zn; uma voltagem de tubo de 9 kV e uma corrente de 1,0 mA para Al, Si, S, Ca, Cl e Mg.

A sensibilidade da medida foi calculada a partir do coeficiente angular da curva de calibração de cada elemento, o tempo de análise e o sinal de fundo do branco foi obtido a partir do sinal de fundo na linha de energia do elemento no espectro de energia para o filtro branco analisado com o método específico para aerossóis. O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) (TABELA 3) foram calculados como três e dez vezes, respectivamente, o inverso do coeficiente angular da curva de calibração para cada elemento multiplicado pela raiz quadrada do sinal de ruído de fundo da análise de dez filtros em branco dividido pela medida

tempo, exemplificado pela equação 3 (SPOLNIK et al., 2005; MARGUÍ et al., 2006; ARANA et al., 2014; INMETRO, 2016).

$$\frac{1}{\text{coef angular} \left( \frac{\mu\text{g cm}^{-2}}{\text{cps}} \right)} \sqrt{\frac{\text{senal fundo branco (cps)}}{\text{tempo de análise (s)}}} \quad (3)$$

TABELA 3- LIMITE DE DETECÇÃO (LD) E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ) EM (ng m<sup>-3</sup>) PARA OS ELEMENTOS ANALISADOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Elementos	LD	LQ
Al	0,42	1,39
P	0,13	0,42
S	0,31	1,02
Si	0,24	0,80
Cr	0,11	0,37
Cu	0,24	0,79
Fe	0,18	0,60
Mn	0,15	0,51
Pb	0,25	0,82
Ti	0,05	0,18
Ca	0,18	0,61
Cl	1,08	3,61
K	0,53	1,77
Mg	3,94	6,10
Zn	0,10	0,32
Ni	0,20	0,66
V	0,06	0,22

Além da análise de todos os filtros amostrados, fez-se a análise dos filtros brancos, analítico e de campo, para verificar possíveis contaminações do próprio material constituinte do filtro e procedimentos durante a amostragem, transporte e armazenamento. A referida metodologia de análise da composição elementar do MP<sub>2,5</sub> tem sido utilizada em diversos trabalhos do referido laboratório (BARBOSA, 2014; POLEZER, 2019; POLEZER, et al., 2022).

## 6.5 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS SOLÚVEIS

A cromatografia é um método que possibilita separar componentes similares de misturas complexas, esse processo envolve o transporte dos componentes por uma fase móvel,

através de uma fase estacionária (SKOOG et al., 2006). Desta forma, o processo analítico cromatográfico baseia-se em quatro etapas principais, são elas: transporte, separação, detecção e análise de dados (DIONEX Corporation). Na cromatografia iônica um sistema capilar é continuamente preenchido por um eluente e quando a amostra é injetada ocorre o equilíbrio entre esta e a fase estacionária. A separação dos analitos acontece na coluna capilar, sendo que o intervalo entra a injeção e a detecção caracterizam o tempo de retenção de cada componente presente na amostra, o que permite a identificação do analito no cromatograma, a partir das configurações dos picos construídos (PRADO, 2017).

Para a separação e quantificação de cátions e ânions solúveis presentes nas amostras de MP<sub>2.5</sub> utilizou-se a técnica de cromatografia de íons. Foi necessária a realização da extração das amostras, onde os filtros de policarbonato selecionados foram inseridos em tubos plásticos de 7 mL e preenchidos com água ultrapura obtida pelo sistema de purificação Aquapur Evolution (18,2 MΩ cm, Permutation, Brasil). Na sequência os tubos foram encaminhados para o ultrassom (condutividade 0,055 μS) por 10 minutos, em seguida filtrados em membrana de 0,22 μm (Millex-Millipore). As etapas anteriores também foram aplicadas nos filtros brancos analíticos e de campo (BARBOSA, 2014).

No presente estudo, o equipamento utilizado foi o cromatógrafo de íons Modelo ICS-5000 (Dionex). Os seguintes ânions foram analisados com seus respectivos LDs demonstrados entre parênteses e em μg mL<sup>-1</sup>: fluoreto (F<sup>-</sup>) (0,02), cloreto (Cl<sup>-</sup>) (0,03), nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (0,06), fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) (0,32) e sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) (0,13). A coluna capilar para estes íons foi a IonPac AS19 e pré-coluna AG19, o eluente foi o hidróxido de potássio (KOH) foi utilizado como fase móvel. Os cátions analisados foram: sódio (Na<sup>+</sup>) (0,03), amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) (0,05), potássio (K<sup>+</sup>) (0,02), magnésio (Mg<sup>2+</sup>) (0,01) e cálcio (Ca<sup>2+</sup>) (0,05), coluna capilar para estes íons utilizada foi a IonPac CS12A e pré-coluna CG12A e o ácido metanossulfônico (MSA) como eluente. Cada leitura de amostra ocorreu em triplicata. O volume de injeção foi de 0,4 mL e a taxa de fluxo foi de 0,25 mL min<sup>-1</sup> (ânions) 0,33 mL min<sup>-1</sup> (cátions) com tempo médio de análise de 30 minutos. Para garantir a confiabilidade dos dados, as amostras de água ultrapura e padrão foram remeidas a cada dez amostras.

Foram construídas curvas analíticas a partir de solução padrão com os elementos de interesse em concentrações conhecidas. O que possibilitou uma relação da área sob o pico com a concentração dos íons presentes na amostra. O LD foi calculado a partir do diagrama da curva de calibração, como a concentração da curva limite inferior do intervalo de confiança a uma

probabilidade de 99%, que corresponde ao intercepto do eixo y no limite superior curva. O cálculo foi realizado com auxílio do software Chromeleon®.

## 7. ENSAIO *IN VITRO*

O ensaio *in vitro* foi realizado para simular o processo de inalação e solubilização do MP<sub>2,5</sub> no sistema respiratório humano. A composição química do fluido artificial lisossomal (ALF) que simula condições celulares ácidas com pH 4,5 são apresentadas na TABELA 4.

TABELA 4- COMPOSIÇÃO (g L<sup>-1</sup>) DO FLUIDO ARTIFICIAL ALF

Composição química (g L <sup>-1</sup> )		ALF
Cloreto de Magnésio	MgCl <sub>2</sub>	0,050
Cloreto de Sódio	NaCl	3,21
Fosfato de sódio dihidratado	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,071
Sulfato de sódio	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,039
Cloreto de cálcio dihidratado	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,128
Citrato de sódio dihidratado	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,077
Hidróxido de sódio	NaOH	6,00
Ácido cítrico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	20,8
Glicina	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COOH	0,059
Tartarato de sódio dihidratado	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,090
Lactato de sódio	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NaO <sub>3</sub>	0,085
Piruvato de sódio	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Na	0,086

FONTE: Colombo; Monhemius; Plant (2008); Polezer (2019).

Os reagentes químicos utilizados possuíam pureza analítica e a água ultrapura foi obtida pelo sistema de purificação Aquapur Evolution (18,2 MΩ cm, Permutation, Brasil). Para evitar a contaminação, todos os materiais e vidrarias utilizadas no preparo de amostras e soluções foram previamente limpos em imersão contendo 10% v/v de HNO<sub>3</sub> por 24 horas, seguida de enxague com água ultrapura. A secagem ocorreu em local seguro de poeira e ausente de superfícies metálicas.

Posteriormente, à determinação da composição elementar total no EDXRF, as amostras foram submetidas ao ensaio *in vitro*, a partir da sintetização do fluido ALF (COLOMBO; MONHEMIUS; PLANT, 2008; POLEZER, 2019; POLEZER et al., 2019). A adição de cada reagente ocorreu primeiramente em um béquer com água ultrapura e agitação manual até que ocorresse a total solubilização do composto, seguindo a ordem de reagentes listados na TABELA 4 para evitar possíveis precipitações, principalmente devido à alta carga orgânica desse fluido (POLEZER, 2019). Logo após, os reagentes químicos foram adicionados um de cada vez, em um balão volumétrico de 1 litro e o pH ajustado com adição de hidróxido de sódio 2,5 M, atingindo um pH de 4,5 ± 0,02 monitorado com o auxílio de um pHmetro.

Filtros amostrados e brancos analíticos e de campo foram inseridos em tubos tipo Falcon com a superfície amostrada voltada para o interior do tubo, onde ficaram em contato com o fluido pulmonar artificial. Cuidados foram tomados para que não ocorresse a sobreposição do filtro dentro do tubo, de forma que impedisse a solução ALF de manter contato com todas as partes amostradas deste (POLEZER, 2019). Para controle da contaminação da vidraria foi necessário à adição do fluido ALF em um tubo sem filtro, que percorreu o mesmo caminho de procedimentos de limpeza realizados nos demais tubos utilizados para a incubação dos filtros amostrados.

Em seguida, foi adicionado no tubo o fluido ALF, no volume de 6 mL. O critério para a escolha do volume de fluido adicionado foi baseado no estudo de Polezer et al. (2019), que consideraram alguns critérios para o estabelecimento do volume de ALF, para que a retirada da última alíquota não contenha o material do fundo do tubo. Entre as condições estão o acondicionamento do filtro, pois é essencial que este esteja completamente coberto pela solução, volume de amostra suficiente para a determinação da concentração solubilizada pela técnica de espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) incluindo as triplicatas de análise e um volume extra (1 mL) para uma reanálise se fosse necessário.

Na sequência, os tubos foram agitados manualmente para homogeneização da solução. Entretanto, a solubilização ocorreu de forma natural, onde as amostras foram incubadas sem o uso de nenhum procedimento de extração, como banho de ultrassom ou vórtex, apenas a solução pulmonar em contato com o filtro amostrado. Os tubos então foram colocados em uma incubadora de agitação orbital modelo Q816M20 (marca Quimis), selecionado as condições de temperatura (37°C), ausência de luminosidade e 40 rpm de agitação para evitar a deposição das partículas (POLEZER, 2019; POLEZER et al., 2019).

Após 24 horas de incubação foi retirado uma alíquota de 5 mL de cada amostra, posteriormente filtrada utilizando filtros de seringa de fluoreto de polivinilideno (PVDF) (poro de 0,22 µm), de modo que a fração solubilizada do MP<sub>2,5</sub> ficasse separada da fração não solubilizada (sólidos). As alíquotas foram armazenadas sob refrigeração até a análise. O tempo de incubação (24h) foi escolhido a partir de estudo anterior realizado por Hofmann; Asgharian (2003), baseados no tempo de ação dos mecanismos de limpeza de partículas do sistema respiratório.

## 7.1 DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO SOLUBILIZADA DOS CONTAMINANTES INORGÂNICOS DE INTERESSE NO FLUIDO PULMONAR ARTIFICIAL

O princípio da espectrometria de absorção atômica (do inglês AAS - *Atomic Absorption Spectrometry*) envolve a absorção específica da intensidade da radiação eletromagnética oriunda de uma fonte de radiação primária emitida por átomos livres em estado estável. É uma técnica de análise química instrumental para a detecção e determinação quantitativa de metais e semi-metais como elementos individuais em amostras biológicas, ambientais, alimentares, farmacêuticas, metalúrgicas, industriais, tecnológicas, entre outras (HARRIS, 2008; KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004; NAKADI, 2015).

Na técnica AAS, os átomos da amostra encontram-se em estado fundamental, caracterizado por um quadro de baixa e/ou reduzida energia, estes absorvem parte da radiação emitida pela fonte, assim, os elétrons de valência realizam transições eletrônicas para um nível mais energético, configurações mais instáveis. Por tendência, o átomo tende a retornar sua configuração eletrônica estável e a energia equivalente à quantidade absorvida no processo inicial de excitação será atenuada. Esse decaimento espontâneo envolve emissão de luz que atenuado pela amostra e chega ao detector (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004; NAKADI, 2015).

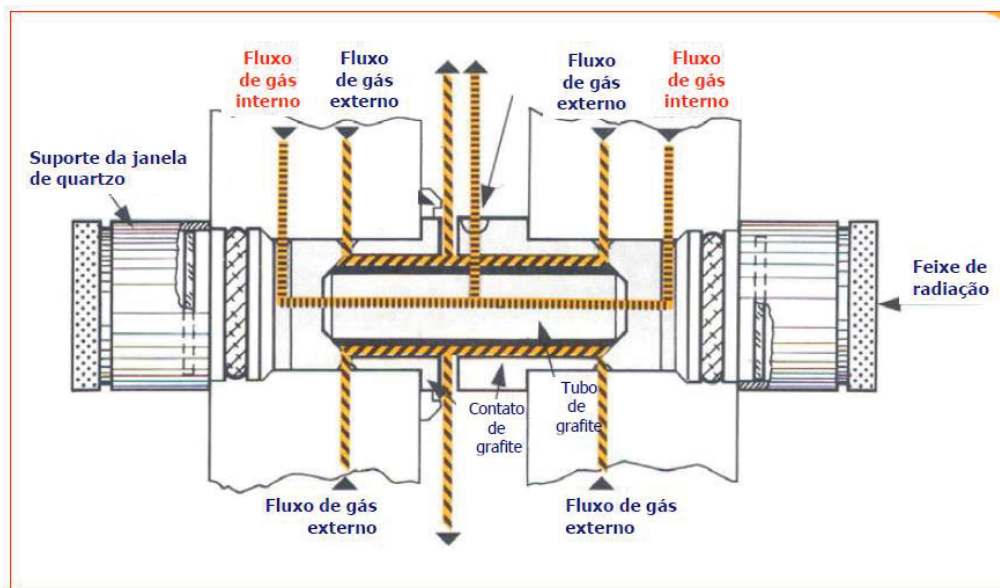
Desta maneira, o comprimento de onda de energia radiante emitida pela fase de decaimento espontâneo é diretamente relacionado com a transição eletrônica ocorrida na estrutura orbital que é única para cada elemento, tornando possível determinar qual o elemento contido na amostra. As determinações utilizam a absorbância como grandeza física e a Lei de Lambert-Beer para a determinação das concentrações. Segundo a Lei de Lambert-Beer, a intensidade de radiação eletromagnética absorvida pelos átomos no estado fundamental de um determinado elemento está diretamente relacionada à concentração deste na amostra.

A diferença entre a quantidade de radiação emitida pela fonte primária e a quantidade de radiação que atinge o detector após incidir sobre a amostra, fornece a concentração total do elemento químico na amostra (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). A construção de curvas analíticas para a calibração possibilita a determinação da concentração de determinado elemento com concentração conhecida em uma solução, estabelecendo uma correlação linear entre o valor de absorbância medido pelo equipamento e a concentração do analito (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004; NAKADI, 2015).

Os atomizadores mais utilizados em AAS são a espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês FAAS- *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) e a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (do inglês GFAAS - *graphite furnace atomic absorption spectrometer*). A diferença é em função da concentração e volume da amostra. Absorção atômica com chama é uma técnica mais utilizada para análises elementares em níveis de concentração de  $\text{mg L}^{-1}$ , enquanto absorção atômica em forno de grafite é aplicada para detecções de baixa concentração em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

A GFAAS possui maior sensibilidade, justificada pela introdução da amostra em um tubo grafite e por ser atomizado no caminho ótico, condensando a nuvem atômica de forma mais eficiente por ser um sistema fechado. Isto garante também uma injeção de quantidade reduzida da amostra necessária para a análise (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004; DANTAS, 1999; JUNIOR, 2008), conforme demonstrado na FIGURA 15.

FIGURA 15 – ESQUEMATIZAÇÃO DE CORTE TRANSVERSAL DO FORNO DE GRAFITE E PASSAGEM DO FLUXO DE GÁS

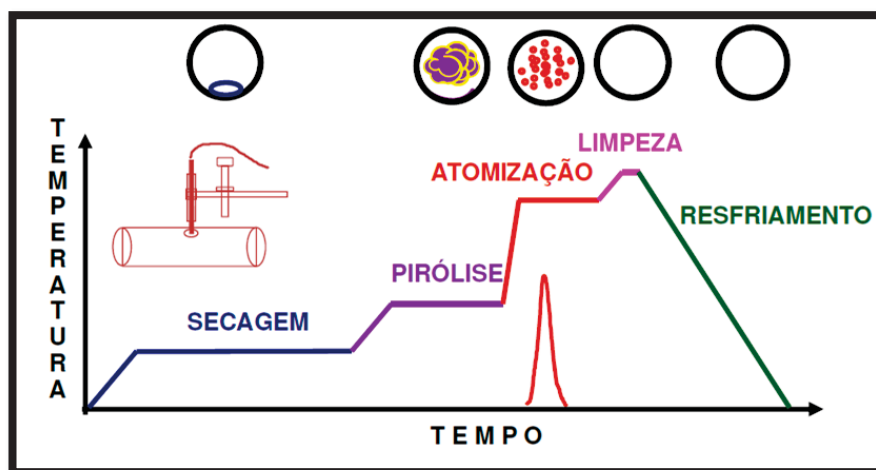


FONTE: Krug; Nóbrega; Oliveira (2007).

Considerando que os fluidos biológicos são matrizes complexas, devido sua composição de materiais de difícil análise e baixa concentração dos elementos traço, um dos métodos de análise de elementos químicos inorgânicos em fluidos biológicos muito empregada é a técnica de GFAAS (IVANENKO et al., 2011; POLEZER, 2019). As análises em GFAAS exigem condições apropriadas para cada tipo de amostra, estabelecendo um programa de

aquecimento com quatro ou mais etapas, sendo elas: a secagem, a pirólise, atomização e limpeza (FIGURA 16).

FIGURA 16- REPRESENTAÇÃO DAS ETAPAS DO PROGRAMA DE AQUECIMENTO DA TÉCNICA DE GFAAS



FONTE: Perkin Elmer (2009).

Na primeira etapa ocorre a secagem da amostra, que diz respeito à remoção do solvente próximo a sua temperatura de ebulição, gerando um filme sólido do material residual. A temperatura e o tempo de secagem podem variar com o tipo do tubo de grafite e com o volume de amostra injetado. A etapa de pirólise trata-se do tratamento térmico da amostra dentro do tubo, onde ocorre a destruição da matéria orgânica e remoção dos contaminantes inorgânicos da matriz. É fundamental que nessa etapa não ocorra a volatilização do analito. A otimização da etapa de pirólise proporciona uma razão sinal do analito por sinal de fundo elevada, o que permite a quantificação do analito com exatidão e precisão satisfatórios (COMMUNITIES, 2002; POLEZER, 2019; NAKADI, 2015).

A volatilização do analito ocorre usualmente com temperatura em torno de 2000 a 3000 °C em um curto período de tempo, entre 1 e 2 segundos, com instantânea interrupção do gás de proteção, argônio, caracterizando essa etapa como atomização. A absorbância atinge seu valor máximo e diminui progressivamente à medida que a nuvem atômica gerada é naturalmente dissipada (HARRIS, 2008). A temperatura final obtida deve ser suficiente para gerar átomos do analito no seu estado fundamental (VOGEL, 2008).

O uso de modificadores químicos contribui para o melhor desempenho dessa técnica, facilitando a separação térmica entre o analito e a matriz na etapa de pirólise, o que possibilita a aplicação de temperaturas bastante elevadas, favorecendo a eliminação dos interferentes e

reduzindo os sinais de fundo durante a etapa de atomização. A mistura composta por nitrato de paládio ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ) e nitrato de magnésio ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ) é conhecida como modificador universal (WELZ; SPERLING, 1999), amplamente utilizada na quantificação de grande parte de elementos químicos inorgânicos. Na última etapa, o forno é aquecido a uma temperatura maior do que a de atomização para remover qualquer resíduo que tenha permanecido, evitando efeitos de memória. O tubo de grafite é então resfriado à temperatura ambiente e fica preparado para receber uma nova alíquota de amostra (VOGEL, 2008).

Para as medidas analíticas da concentração solubilizada da fração bioacessível de V, Ni e Pb no  $\text{MP}_{2.5}$  foi utilizado um GFAAS (modelo AA6800, Shimadzu) com um atomizador GFA-EX7, e auto mostrador ASC6100. Seguindo metodologia proposta por Polezer e colaboradores (2019), aplicada especificamente ao fluido ALF. As fontes de emissão de radiação foram as lâmpadas de cátodo oco nos respectivos comprimentos de onda: 283,3 nm para Pb, 232 nm para Ni e 318 nm para V. Para as quantificações dos analitos foi aplicada a área do pico da absorbância integrada (sinal transiente da absorbância no tempo). Foram utilizados volumes de injeção de 20  $\mu\text{L}$  para amostras e soluções padrões de calibração, e 5  $\mu\text{L}$  de modificador químico de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (5  $\mu\text{g}$ ) e  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (3  $\mu\text{g}$ ).

#### 7.1.1 Reagentes

As análises químicas utilizaram ácido nítrico com concentração 37% (v/v), obtido por meio de sistema de destilação sub-boiling em quartzo para garantir a pureza. As soluções padrão de calibração foram preparadas a partir de diluições de soluções estoque contendo  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de V, Ni e Pb (SpecSol, Brasil) em 1% (v/v)  $\text{HNO}_3$  ultrapuro. As soluções de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  utilizadas como modificadores químicos para a determinação dos analitos no GFAAS a partir da diluição da solução estoque contendo  $10 \text{ g L}^{-1}$  em 1% (v/v)  $\text{HNO}_3$  ultrapuro de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . Para o sistema de limpeza da tubulação de injeção do auto amostrador do GFAAS foi utilizado uma solução 1% (v/v)  $\text{HNO}_3$  com 0,1% (v/v) Triton X-100 (VETEC) preparada pela diluição de uma alíquota de 1 mL de Triton X-100 diluída em 1000 mL de solução contendo 1% (v/v)  $\text{HNO}_3$  (POLEZER, 2019).

## 7.2 ESTRATÉGIAS DE OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES INSTRUMENTAIS DO GFAAS

Para a quantificação dos contaminantes inorgânicos na matriz ALF foram aplicadas as estratégias de tratamento e remoção da matéria orgânica presente na matriz (interferentes químicos), baseados em parâmetros de temperatura de pirólise ( $T_p$ ), temperatura de atomização ( $T_a$ ), visando valores de recuperação entre 80% - 120%, indicando uma otimização do método, conforme sugerido pela diretiva da comunidade europeia (COMMUNITIES, 2002) e Instituto Nacional Metrológico (INMETRO) (INMETRO, 2018).

Desta forma foram aplicadas diferentes soluções:

- Solução contendo 1% (v/v)  $\text{HNO}_3$  ultrapuro (branco de reagente);
- Solução de padrão  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  para cada metal em 1% (v/v)  $\text{HNO}_3$  (solução padrão);
- Fluido lisossomal artificial (branco de amostra);
- Fluido lisossomal artificial com adição do metal na mesma concentração da solução padrão (amostra fortificada).

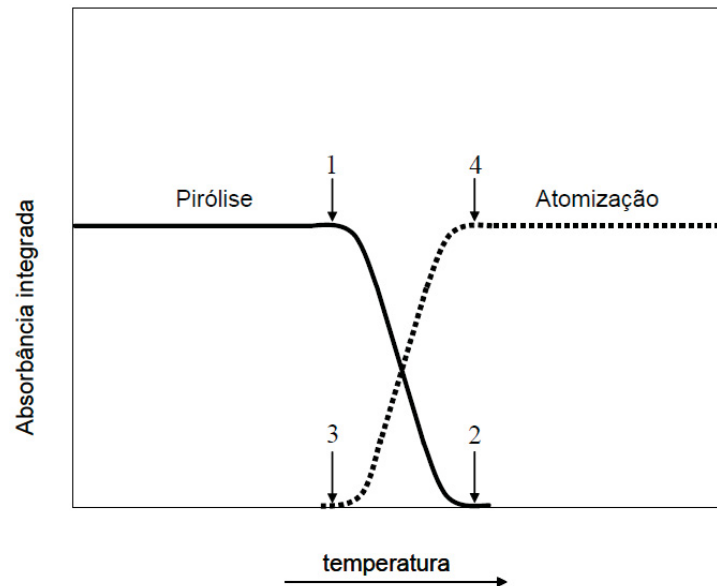
O processo de recuperação da amostra se baseia nos cálculos de recuperação, onde as amostras fortificadas previamente foram avaliadas pela razão da absorbância ( $A$ ) da amostra fortificada pela absorbância da solução padrão, conforme equação 4.

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{A_{\text{amostra fortificada}} - A_{\text{branco de amostra}}}{A_{\text{solução padrão}} - A_{\text{branco de reagente}}} \quad (4)$$

A otimização do método também visa uma melhor razão entre o sinal de absorbância do analito e o sinal de fundo, considerando a não ocorrência de volatilização do analito na etapa de pirólise onde se emprega elevadas temperaturas, promovendo a eliminação da maior parte dos interferentes da matriz (sinal de fundo). Utilizou-se então o estudo univariado da matriz fortificada, a partir de curvas de temperatura de pirólise e atomização com o uso de modificador químico. Para a realização do método de estudo das condições instrumentais da análise foi primeiramente fixado a temperatura de atomização ( $T_a$ ) e variou-se apenas a temperatura de pirólise ( $T_p$ ), entre 50 e/ou 100 °C. Após fixada a  $T_p$  ótima, escolhida a partir da maior temperatura da curva de pirólise antes que o sinal de absorbância diminua, a  $T_a$  foi avaliada pela variação de temperaturas conforme valores sugeridos pela literatura. A  $T_a$  satisfatória corresponde a menor temperatura obtida na curva plotada, antes que o sinal de absorbância do

analito permaneça constante (WELZ; SPERLING, 1999). Como pode ser observado na (FIGURA 17).

FIGURA 17- CURVAS DE ABSORBÂNCIA POR TEMPERATURAS DE PIRÓLISE E ATOMIZAÇÃO. TEMPERATURA ÓTIMA DE PIRÓLISE (PONTO 1). TEMPERATURA EM QUE O ELEMENTO É TOTALMENTE VOLATILIZADO (PONTO 2). TEMPERATURA EM QUE A ATOMIZAÇÃO PRODUZ O PRIMEIRO SINAL (PONTO 3). TEMPERATURA ÓTIMA DE ATOMIZAÇÃO (PONTO 4)



FONTE: Krug; Nóbrega; Oliveira (2007).

Parâmetros de desempenho como LD, LQ, linearidade, precisão e exatidão foram utilizados para analisar a qualidade e aplicabilidade dos métodos desenvolvidos. Calculou-se os limites de detecção e quantificação como 3 e 10 vezes, respectivamente, o desvio-padrão da medida de 10 análises do branco analítico, isto é, do fluido lisossomal artificial, dividido pelo coeficiente angular da curva analítica de calibração (INMETRO, 2018). A precisão foi avaliada por meio de valores obtidos para os teores dos analitos na amostra fortificada, expresso pelo desvio padrão relativo (%RSD). Os parâmetros estatísticos: faixa linear e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) também foram analisados nas curvas analíticas, para avaliar a sensibilidade e a exatidão das curvas empregadas.

## 8. ANÁLISES ESTATÍSTICAS

A análise dos dados foi desenvolvida de forma exploratória a partir das variáveis estudadas, calculando-se medidas de posição e dispersão para todas as variáveis empregadas no estudo como média aritmética, mediana, desvio padrão, valores máximo e mínimo, correlação de Pearson para verificar a intensidade linear entre os valores, sendo que quanto mais próximo de 1 maior será a correlação entre as amostras e teste de normalidade Shapiro-Wilk (BEAL, 2015; MARTINS, 2009).

O teste de significância foi realizado usando o teste não paramétrico de Mann-Whitney utilizando linguagem R (RCoreTeam, 2019) e o pacote OpenAir foi usado para gerar rosas dos ventos e de poluentes (CARSLAW; ROPKINS, 2012). Para verificar o possível impacto da pandemia de COVID-19 na atividade portuária de Paranaguá o volume de mercadorias (exportação e importação) foram avaliados através dos relatórios de movimentação de cargas fornecido pela Administração dos Portos de Paranaguá (APPA) para os anos de 2019 e 2020.

### 8.1 ANÁLISE DOS MODELOS MULTIVARIADOS

Estudos acerca da poluição atmosférica vêm se utilizando de análises estatísticas multivariadas no intuito de identificar e quantificar as fontes de contribuição para posterior redução de dados (OYAMA, 2010; MACHADO, 2012). Dentre as análises comumente usadas, encontra-se a análise de componentes principais (do inglês PCA- *Principal Component Analysis*) e a fatoração de matriz positiva (do inglês PMF) (HOPKE, 2016).

#### 8.1.1 Modelo Receptor - Fatoração de matriz positiva (PMF)

O modelo de fatoração de matriz positiva (PMF) foi utilizado neste estudo com o propósito de identificar e quantificar a contribuição das fontes que deram origem aos elementos presentes nas amostras de MP<sub>2.5</sub> na região portuária de Paranaguá. Destacando-se com um método adicional da análise de componentes principais, principalmente devido sua robustez. O PMF foi aplicado nesse estudo a partir do software EPA PMF 5.0, desenvolvido pela Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA). É uma ferramenta indicada para a análise de dados ambientais, pois fornece estimativas de incertezas, além de incorporar essas incertezas das variáveis associadas às medidas, tornando o método mais realista, pois força todos os

valores nos perfis de contribuição da solução a não serem negativos (PAATERO; TAPPER, 1994; HIEN; BAC; THINH, 2005; REFF; EBERLY; BHAVE, 2007). A capacidade de trabalhar com dados ausentes e abaixo do limite de detecção, ajustando as estimativas de erro correspondentes é outra vantagem da PMF (POLISSAR et al., 1998; LIU et al., 2005; NORRIS et al., 2014).

Dentre os estudos de qualidade do ar, o modelo PMF reduz o grande número de variáveis em conjuntos de dados analíticos, onde denomina os tipos de fontes e contribuições de fatores, auxiliando na identificação dos tipos de fonte comparando-os com os perfis medidos. As contribuições de fatores são utilizadas para determinar quanto cada fonte contribuiu para determinada amostra (PAATERO, TAPPER, 1994; NORRIS et al., 2014). O modelo PMF decompõe a matriz de dados de concentração das espécies em duas matrizes, a contribuição de fatores e perfil de fatores. Os perfis de fatores precisam ser interpretados para a identificação dos tipos de fonte que podem estar contribuindo para a amostra.

Os usuários do modelo inserem como dados de entrada uma tabela com as concentrações das espécies e elementos analisados no estudo, os dados faltantes podem ser substituídos por -999. A tabela seguinte a ser inserida é das incertezas, que para este estudo foram definidas como o LD dividido por 2 para os elementos e 10% da concentração para o  $MP_{2.5}$  e BC, conforme manual do próprio modelo. Na sequência, ocorre a etapa de classificação das espécies, denominando-as como fortes, fracas ou ruins, a partir da análise do sinal/ruído (S/R) do modelo, que indica se a variabilidade nas medições é real ou está dentro do ruído dos dados e a análise dos resíduos, conforme estudos anteriores de Polissar et al., (1998), Reff; Eberly; Bhave (2007), Norris et al. (2014) e Lang et al. (2015). Essa classificação também pode considerar a importância do elemento ou espécie como marcador de fonte específica como o local do estudo.

De acordo com Norris e colaboradores (2014), a categorização das espécies e elementos em relação ao sinal/ruído segue o seguinte critério:  $S/R < 0,5$  a variável será considerada ruim e o próprio modelo exclui da análise;  $S/R$  entre 0,5 e 1,0 a variável será considerada fraca e a incerteza fornecida é triplicada pelo modelo; e  $S/R > 1,0$  a espécie é considerada forte. A análise dos resíduos mostra o quão bem o modelo se ajusta em cada espécie. Quando uma espécie tem muitos resíduos ou exibe uma distribuição não normal, pode ser um indicativo de ajuste inadequado.

Também para ajuste do modelo poderá ser incluída uma incerteza de até 15% na modelagem, visando contemplar outros erros que não sejam erros de medição ou analíticos,

mas, que estão presentes nos dados. Essa incerteza extra é utilizada para calcular a incerteza total que é calculada como sendo a incerteza da modelagem mais a incerteza das espécies, dividida pela incerteza específica da amostra (NORRIS et al., 2014). Para avaliar o número de fatores mais adequado foi realizada a comparação entre o Qrobusto (Qr), que é um parâmetro de qualidade de ajuste obtido com a exclusão de pontos que não se encaixam no modelo, e o valor de Qteórico (Qt) (BROWN et al., 2015).

Considerando a grande variabilidade do banco de dados inserido no PMF, diferenças significativas nos perfis dos fatores entre as execuções do modelo podem ser ocasionadas por transformações químicas ou mudanças no processo. Essa variabilidade pode ser estimada utilizando três métodos realizados em sequência presentes pelo modelo: a análise Bootstrap (BS) que identifica se há um pequeno conjunto de observações que podem influenciar desproporcionalmente a solução. Incluindo erros aleatórios e parcialmente efeitos de ambiguidade causada pela existência de infinitas soluções semelhantes à solução gerada pelo PMF. Os erros de BS, em geral, são utilizados para avaliar a precisão dos perfis construídos pelo modelo.

É seguido pelo método de deslocamento (DISP), que é um indicador de estabilidade da solução selecionada pelo modelo, sua sensibilidade a pequenas alterações, inclui efeitos de ambiguidade rotacional e a incerteza dos dados. Podendo afetar diretamente as estimativas de erro, fazendo com que espécies menos representativas adquiram destaque. Neste caso, para melhor ajuste do modelo, o número de fatores pode ser reduzido e as espécies marginais podem ser excluídas. O último método é uma combinação dos dois primeiros, sendo denominado de BS-DISP, inclui efeitos de erros aleatórios e ambiguidade de rotação, tornando os resultados mais robustos (REFF; EBERLY; BHAVE, 2007; NORRIS et al., 2014; BROWN et al., 2015).

## 8.2 FATOR DE ENRIQUECIMENTO

O fator de enriquecimento (FE) foi calculado para avaliar se a concentração elementar do aerossol provém de fonte natural ou possui contribuição antrópica. É possível identificar se a concentração de um elemento específico está enriquecida em comparação ao que seria esperado do elemento de origem natural, sugerindo assim, outras fontes de contribuição. A avaliação da contribuição de fontes antropogênicas relativas à crosta da Terra foi feita a partir de um elemento de referência (HOORNAERT; GODOI; VAN GRIEKEN, 2004; ALVES et al., 2015; POLEZER et al., 2018).

Quando o valor do FE se aproximar a 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). Neste estudo, o elemento de referência crustal escolhido foi o silício (Si), que é um elemento com uma contribuição antropogênica desprezível no local de estudo. O cálculo do FE é indicado na equação 5:

$$FE = \frac{\frac{X_{\text{experimental}}}{X_{\text{ref experimental}}}}{\frac{X_{\text{crustal}}}{X_{\text{ref crustal}}}} \quad (5)$$

Em que:

$X_{\text{experimental}}$  é a concentração de um elemento encontrado na amostra;

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

$X_{\text{crustal}}$  é a concentração do elemento em questão determinado na natureza;

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

### 8.3 CONTRIBUIÇÃO DAS EMISSÕES DO TRÁFEGO DE NAVIOS NA CONCENTRAÇÃO DE $MP_{2,5}$

A contribuição das emissões marítimas na concentração de  $MP_{2,5}$  pode ser calculada utilizando o vanádio (V) elementar como um traçador da queima de combustíveis fósseis oriundos do tráfego dos navios (AGRAWAL et al., 2009). Essa contribuição atribuída às emissões dos navios é designada como “ $MP_{2,5}$  primário”. A equação 6 descrita por Agrawal et al. (2009) permite obter o  $MP_{2,5}$  primário.

$$MP_{2,5(\text{navio})} = \frac{R \times V_a}{FV.HFO} \quad (6)$$

Onde:

$MP_{2,5(\text{navio})}$  é a concentração de  $MP_{2,5}$  proveniente de emissões marítimas ( $\mu\text{g m}^{-3}$ );

R é a razão média de  $MP_{2,5}$  para V normalizado emitido (8205,8 ppm) de acordo com o experimento de queima de HFO em motores de navios;

$V_a$  é a concentração de V ambiente in situ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ );

FV.HFO representa o teor médio de V (ppm) de HFO usado pelos navios no porto. Neste estudo, o valor de FV.HFO utilizado ( $65,3 \pm 25$  ppm) foi um valor médio representativo de amostras coletadas em portos em todo o mundo (SARAGA et al., 2019; ZHAO et al., 2013).

## 9. AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE

A avaliação da exposição à saúde indica a magnitude, frequência e duração da exposição a um contaminante em uma população específica (USEPA, 2011). Além disso, a avaliação de risco à saúde estima os riscos à saúde associados à exposição a metais ligados ao MP<sub>2,5</sub> (USEPA, 2009). Foi avaliado o risco à saúde (risco não carcinogênico) da exposição inalatória dos contaminantes inorgânicos selecionados (V, Ni e Pb) na população de Paranaguá. A Concentração de Exposição Inalatória (CE) ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) foi calculada segundo a equação 7 (RAIS, 2022):

$$CE = \frac{C \times EF \times ED \times ET \left( \frac{1 \text{ dia}}{24 \text{ horas}} \right)}{AT \times ED} \quad (7)$$

Em que:

C é a concentração elementar do poluente no ar ( $\mu\text{g m}^{-3}$ );

EF é a frequência de exposição (350 dias ano<sup>-1</sup>);

ED é a duração da exposição para adultos (26 anos);

ET é o tempo de exposição (24 horas dia<sup>-1</sup>);

AT é o tempo de vida médio (365 dias ano<sup>-1</sup>).

Além disso, realizou-se o cálculo do quociente de perigo (do inglês HQ- *Hazard Quotient*) por meio da equação 8. O HQ caracteriza o risco não carcinogênico de cada poluente que entra no corpo humano por via respiratória. Após o cálculo do HQ para os três elementos, foi então obtido o índice de risco (HI) (equação 9) (USEPA, 2009; 2011).

$$HQ = \frac{CE}{\text{Valor de toxicidade} \times 1000} \quad (8)$$

$$HI = \sum HQs \quad (9)$$

Onde:

HQ (sem unidade) é o quociente de perigo;

HI (sem unidade) é o índice de risco;

CE é a concentração de exposição ( $\mu\text{g m}^{-3}$ );

Valor de toxicidade ( $\text{mg m}^{-3}$ ) = Valor de toxicidade por inalação (por exemplo, RfC ou RfD). Os valores de RfD usados neste estudo foram: V =  $1,0 \times 10^{-4}$ , Ni =  $1,4 \times 10^{-5}$  e Pb =  $1,5 \times 10^{-5}$  (OEHHA, 2015; US EPA, 2015; LOVETT et al., 2018; ZHANG et al., 2021).

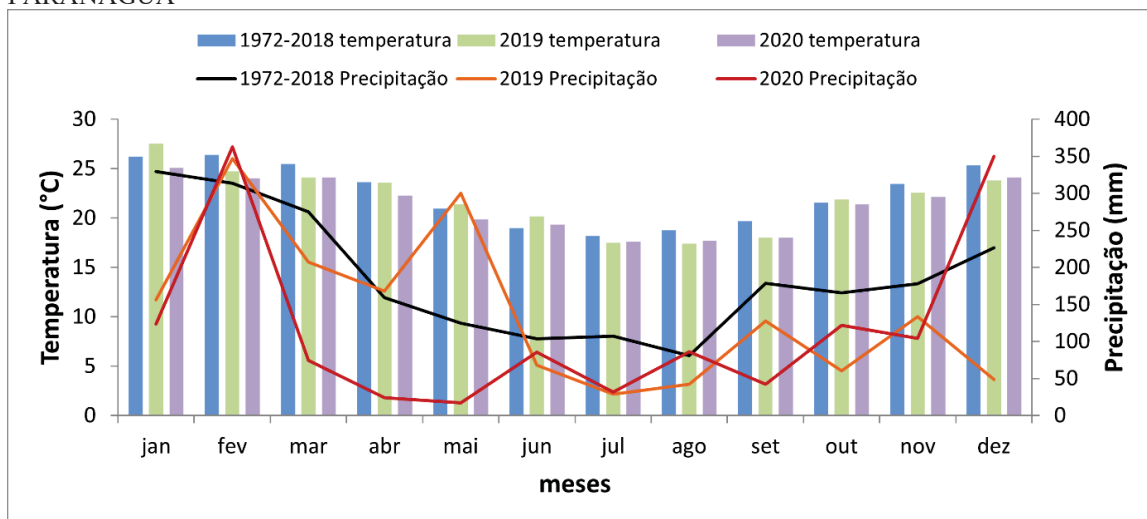
## 10 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 10.1 CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS DE PARANAGUÁ

Para a avaliação da climatologia de Paranaguá, foram considerados dados diários de temperatura média, precipitação e umidade relativa no período compreendido entre janeiro de 1972 e dezembro de 2018. Embora tenham sido obtidos dados históricos de direção e velocidade do vento, sua análise detalhada foi inviabilizada devido à ausência de informações confiáveis, o que poderia comprometer a integridade da avaliação. Por outro lado, as demais variáveis analisadas atenderam aos critérios estabelecidos na metodologia descrita na seção 6.1.1 em termos de confiabilidade e integridade dos dados. Estas informações foram comparadas com os dados de 2019 e 2020.

Em relação à temperatura média, ambos os anos ficaram dentro da média climatológica, com valores de 22,4° C (série histórica) e 22,0° C – 21,6° C (2019-2020 respectivamente). Em comparação com a média histórica, acumulações de precipitação menores são encontradas em 2020, com exceção de novembro e dezembro (FIGURA 18). No ano de 2019 o mês de maio apresentou um volume de precipitação acima da série histórica. Contudo, esse período é anterior ao início da amostragem de MP<sub>2,5</sub> do presente estudo, ou seja, sem influência direta nas concentrações de partículas aferidas neste trabalho.

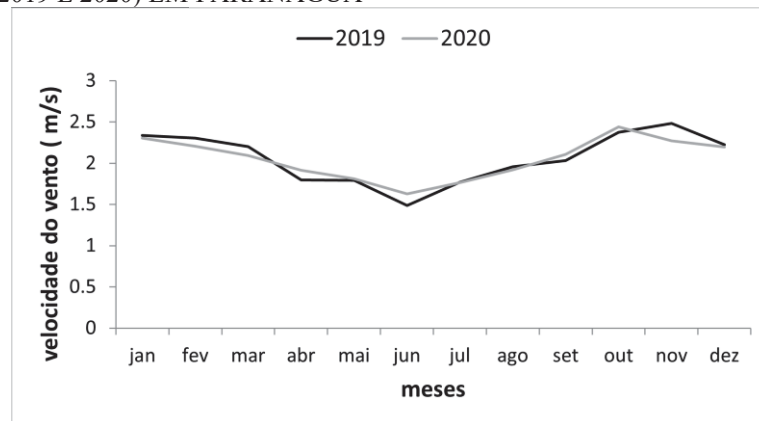
FIGURA 18 - DADOS METEOROLÓGICOS MENSAIS DE TEMPERATURA (°C) E PRECIPITAÇÃO (MM) PARA O PERÍODO DE AMOSTRAGEM (2019 E 2020) E DADOS HISTÓRICOS (1972-2018) EM PARANAGUÁ



FONTE: a autora (2023).

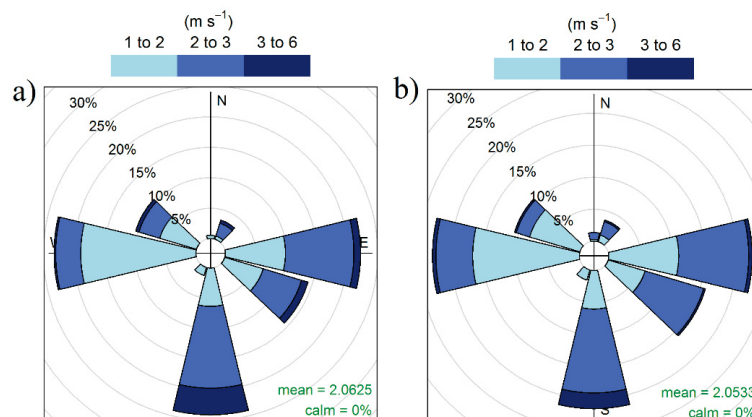
A análise dos dados revelou que a precipitação média anual acumulada ao longo da série histórica foi de 2192 mm. Já nos anos de 2019 e 2020, a precipitação média acumulada foi de 1689 mm e 1569 mm, respectivamente. Quanto à umidade relativa, observou-se que esta manteve-se em torno de 80% tanto durante o período de estudo quanto na série histórica. Em relação à velocidade do vento, constatou-se uma dinâmica homogênea, com velocidades médias de 2,1 m/s e 2,0 m/s em 2019 e 2020, respectivamente, conforme evidenciado nas Figuras 19 e 20.

FIGURA 19- MÉDIAS MENSAIS DE VELOCIDADE DO VENTO ( $\text{m s}^{-1}$ ) DURANTE O PERÍODO DE AMOSTRAGEM (2019 E 2020) EM PARANAGUÁ



FONTE: a autora (2023).

FIGURA 20- ROSAS DOS VENTOS ANUAIS DURANTE O PERÍODO DE AMOSTRAGEM A) 2019 E B) 2020 EM PARANAGUÁ



FONTE: a autora (2023).

Também se evidencia que a frequência da direção do vento foi semelhante para ambos os anos (TABELA 5). Com frequência predominantemente nas direções oeste, leste e sul. Representando cerca de 20% da frequência relativa para cada direção mencionada acima.

TABELA 5-FREQUÊNCIA RELATIVA (%) DA DIREÇÃO DO VENTO EM PARANAGUÁ NO PERÍODO DE 2019 E 2020

Direção	2019	2020
	Frequência (%)	Frequência (%)
N	2,1	2,6
NE	3,6	3,8
L	22,2	22,7
SE	14,5	15,2
S	22,4	21,9
SO	1,6	1,9
O	23,8	22,0
NO	10,7	11,0

FONTE: Simepar (2020).

Com base nas informações obtidas a partir da análise das variáveis meteorológicas, incluindo direção e velocidade dos ventos, pode-se inferir que os anos de 2019 e 2020 apresentam uma similaridade considerável, possibilitando a realização de uma comparação adequada entre eles.

## 10.2 INVESTIGAÇÃO AMBIENTAL

Após a amostragem ambiental, 38 semanas foram selecionados, totalizando 76 filtros. Os filtros excluídos foram aqueles que não apresentavam distribuição homogênea de particulado em sua superfície ou sofreram algum dano em campo, seja por excesso de chuva ou problemas com insetos, entre outros. Os filtros também foram selecionados a partir de critérios de semelhança entre as variáveis analisadas (massa, BC e composição elementar) entre os dois equipamentos de impactação inercial colocados simultaneamente no ponto de amostragem.

Aplicando-se o teste de normalidade, constatou-se que a distribuição dos dados era não normal, portanto, aplicou-se o teste não paramétrico. Aplicou-se o teste não paramétrico para duas amostras independentes Mann Whitney, que verificou que os filtros de ambos os equipamentos de impactação inercial apresentavam semelhança, possibilitando a utilização dos filtros como uma duplicata, já que os métodos analíticos de CI e GFAAS são destrutivos.

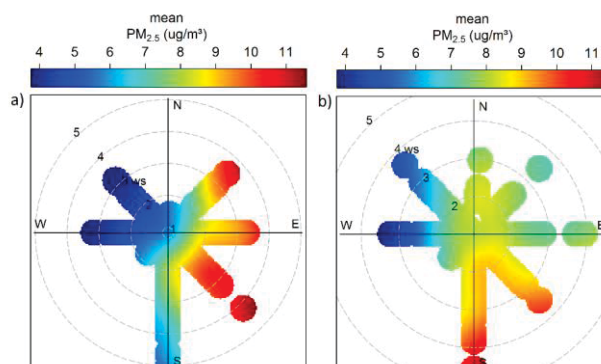
### 10.2.1 Concentração do Material Particulado Fino e *Black Carbon*

A concentração do  $MP_{2,5}$  no Porto de Paranaguá foi avaliada por meio da análise gravimétrica dos filtros. O valor médio de concentração para o período total amostrado foi de  $9,4 \pm 2,9 \mu\text{g m}^{-3}$ , concentração inferior ao encontrado por Gurgatz (2018) para a mesma localidade, onde a média foi de  $15 \mu\text{g m}^{-3}$ . Entretanto, foi mantida a tendência de meses frios, com maiores concentrações ( $11,8 \pm 3,9 \mu\text{g m}^{-3}$ ), enquanto nos meses de primavera e verão a média de concentração foi de  $8,8 \pm 2,3 \mu\text{g m}^{-3}$ . Durante a campanha de coleta, foi observada uma ampla variabilidade de concentração de particulado, indicada pelo coeficiente de variação de 32%. Esta variabilidade pode ser atribuída à diversidade de fontes de emissão presentes na região e às flutuações das variáveis meteorológicas. A maior concentração de particulado registrada foi de  $15,5 \mu\text{g m}^{-3}$ , enquanto a menor foi de  $4,7 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Para compreender o comportamento do  $MP_{2,5}$  na atmosfera utilizou-se a ferramenta *polarplot*, que se origina do agrupamento de características como: velocidade e direção do vento e concentração de  $MP_{2,5}$  para espacializar e identificar perfis locais de poluição (FIGURA 21). Esse tipo de abordagem vem se tornando uma ferramenta muito utilizada nas indicações de fontes de emissão de poluentes atmosféricos (HENRY et al. 2009; COSEMANS et al., 2008; RUIZ et al., 2011).

É possível observar uma distribuição dinâmica do  $MP_{2,5}$  em função das variáveis meteorológicas, com predominância de contribuição da região sul, suldeste, nordeste e leste, com perfis diferentes de concentração de massa quando comparamos a amostragem de 2019 e 2020.

FIGURA 21 - GRÁFICOS POLARES DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE  $MP_{2,5}$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) EM (A) 2019 E (B) 2020, COM 'ws' INDICANDO A VELOCIDADE DO VENTO ( $\text{m s}^{-1}$ )



FONTE: a autora (2023).

O aumento da velocidade do vento pode resultar em menores concentrações de poluente devido ao aumento da diluição por advecção e aumento da turbulência (CARSLAW, 2015). Contudo, em 2020, mesmo com velocidade média de ventos próxima a  $5 \text{ m s}^{-1}$  a direção sul (S) apresentou as maiores médias de concentração de  $\text{MP}_{2,5}$ . Esta direção é caracterizada como uma região de vias de acesso ao porto e localização do complexo industrial de armazenamento de grãos e fertilizantes. Este cenário se diferencia do encontrado em 2019, onde as maiores contribuições médias eram provenientes de nordeste (NE) e sudeste (SE). O que sugere como fontes de contribuição para além das vias de acesso ao porto e pátio de movimentação de cargas, a área de manobras e atracagem de navios.

As concentrações semanais de  $\text{MP}_{2,5}$  registradas não ultrapassaram  $16 \mu\text{g m}^{-3}$ , contudo, Paranaguá é um dos portos mais movimentados do Brasil, com um fluxo de cerca de 2.000 navios por ano (AEN, 2020). A concentração média de  $\text{MP}_{2,5}$  para o período de 2019 (julho a dezembro) e 2020 (janeiro a outubro) foi de  $9,0 \pm 2,3 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $9,3 \pm 2,4 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente. Os valores de concentração mássica de  $\text{MP}_{2,5}$  de Paranaguá são comparáveis às cidades com maior densidade populacional e aporte industrial, como a cidade de Santos, onde os valores médios de concentração de  $\text{MP}_{2,5}$  para o ano de 2018 ficou em torno de  $15 \mu\text{g m}^{-3}$  (CETESB, 2019). A TABELA 6 exhibe dados de concentração de  $\text{MP}_{2,5}$  e números de embarcações que atracaram anualmente em alguns portos ao redor do mundo.

TABELA 6 –CONCENTRAÇÕES DE  $\text{MP}_{2,5}$  EM PORTOS AO REDOR DO MUNDO, UM COMPARATIVO DE NÚMERO NAVIOS ATRACADOS E APORTE POPULACIONAL

Porto	Localização	População (hab) **	$\text{MP}_{2,5}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Nº de navios (anual)***	Referência
Paranaguá	Brasil	154.174*	9,4	2000	Este estudo
Santos	Brasil	433.991*	15	5230	CETESB, 2019
Brindisi	Itália	88.667	12,7	1500	Merico, et al. (2016)
Brindisi	Itália	88.667	15,1	1500	Cesari, et al (2014)
Cork	Irlanda	219.268	9,7	2260	Healy, et al (2010)
Veneza	Itália	258.6	9,4	4150	Contini, et al (2011)
Barcelona	Espanha	5,6 milhões	18	8100	Pérez, et al (2016)
Qingdao	China	5,7 milhões	48	32000	Liu, et al (2021)
Kaohsiung	Taiwan	1,5 milhões	9,1- 40,9	2800	Tseng, et al (2021)
Manila	Filipinas	14,2 milhões	29-50	14700	Tseng, et al (2021)
Yangshan	China	26,3 milhões	44	12600	Mamoudou, et al (2018)
Xiamen	China	3,8 milhões	51,9	5600	Xu, et al (2018)
Yangshan	China	26,3 milhões	62,9	12600	Zhao, et al (2013)

NOTA: \*IBGE (2020), \*\* World Population Review (2021), \*\*\*<https://shipnext.com/>

Os valores de concentração de partículas finas em Paranaguá ficaram próximos de portos como de Cork, na Irlanda, que em média recebe um número de embarcações semelhante e Veneza, Itália, onde praticamente o dobro de navios atracaram. Cabe destacar que as concentrações de  $MP_{2,5}$  na região do Porto de Veneza são influenciadas pelo intenso tráfego de mercadorias e navios de cruzeiro e pela atividade industrial do Porto de Marghera, um dos maiores da Itália. Além da presença de indústrias metalúrgicas, petrolíferas, usinas a carvão e uma rodovia de alto tráfego ligando os dois portos. A qualidade do ar também é afetada pelas emissões da fabricação de vidro na ilha de Murano (CONTINI et al., 2015; MASIOL et al., 2010; GREGORIS et al., 2021). O Porto de Cork abriga uma refinaria de petróleo, uma das maiores instalações de geração de eletricidade da Irlanda (HELLEBUST et al., 2010). Por outro lado, o Porto de Paranaguá coloca a atividade portuária como centro econômico da região litorânea do Paraná.

Apesar da discrepância na janela temporal dos estudos comparativos e da existência de fontes de emissões comuns, tais como o tráfego marítimo, as atividades dos complexos industriais nos portos em questão diferem substancialmente. Contudo, as concentrações de  $MP_{2,5}$  são semelhantes. Desta forma, mostra-se a importância de se analisar, não somente a concentração mássica, mas a composição elementar do  $MP_{2,5}$  na avaliação da qualidade do ar e possíveis efeitos à saúde humana. Diferentes fontes de  $MP_{2,5}$  com as mesmas concentrações de massa podem exercer efeitos variáveis na saúde humana (PARK et al., 2018).

As maiores concentrações de  $MP_{2,5}$  (TABELA 6) referem-se a portos de grande porte, que recebem mais de 10 mil navios por ano e estão localizados na China. As emissões provenientes do tráfego dos navios contribuem para um aumento da concentração de poluentes atmosféricos, entre os quais o  $MP_{2,5}$ , em escala local e regional (MAMOUDOU, et al 2018; XU, et al 2018; ZHAO, et al 2013). Ressalta-se que as cidades chinesas para além do porto, contam com uma população numerosa, frota veicular massiva, tem como fonte de geração de energia as usinas a carvão e abrigam grandes centros industriais, podendo contribuir significativamente como fontes de  $MP_{2,5}$  (LIU et al, 2021; ZHAO, et al 2013).

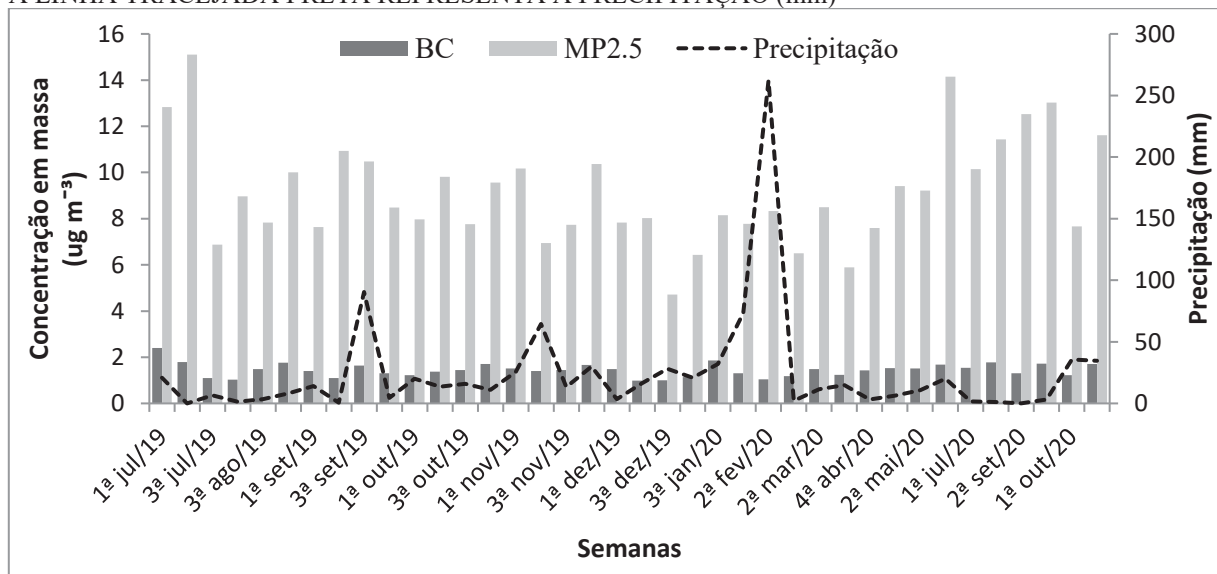
Por outro lado, Paranaguá tem como principal atividade econômica, além da presença do porto, o comércio, a reparação de veículos automotores, seguido por atividade de transporte, armazenagem e correio (IPARDES, 2020), o que também pode corroborar para os valores heterogêneos encontrados nas cidades da TABELA 6. Desta forma, a atividade portuária é o centro econômico da região litorânea paranaense, e além dos valores mássicos de particulado

fino, merecem atenção os outros componentes deste poluente, como a sua composição química e o BC.

Para compreender a emissão de BC por motores de combustão, seja de origem terrestre ou marinha, se determinou a concentração de BC no MP<sub>2,5</sub>. A média de concentração de BC para o período total de amostragem foi de  $1,4 \pm 0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ . Nos meses de inverno a concentração foi de  $1,6 \pm 0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ , nos demais meses foi  $1,4 \pm 0,2 \mu\text{g m}^{-3}$ . O coeficiente de variação foi de 20%, variação inferior ao MP<sub>2,5</sub> justificado pela menor variabilidade de fontes de contribuição de BC. A máxima concentração de BC foi de  $2,4 \mu\text{g m}^{-3}$  e a menor concentração  $0,98 \mu\text{g m}^{-3}$ . A FIGURA 22 apresenta a relação da concentração do MP<sub>2,5</sub>, BC e precipitação.

Chama a atenção um acumulado de 90 mm em setembro de 2019 e os 250 mm na segunda semana de fevereiro. É possível observar que o ano de 2020 após fevereiro indicou uma tendência de menores volumes de chuva. Consequentemente, julho e setembro de 2020 apresentaram os maiores picos de concentração de MP<sub>2,5</sub>.

FIGURA 22- RELAÇÃO SEMANAL DA CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE MP<sub>2,5</sub>, BC E PRECIPITAÇÃO. A LINHA TRACEJADA PRETA REPRESENTA A PRECIPITAÇÃO (mm)



FONTE: a autora (2023).

As concentrações de BC são relativamente constantes e correspondem, em média, a 16% das concentrações de partículas finas (MP<sub>2,5</sub>). Os menores valores são encontrados entre dezembro de 2019 e fevereiro de 2020 podendo estar relacionado aos acumulados de precipitação, esses também são períodos com menores movimentações de cargas no porto. Os

resultados deste estudo são semelhantes ao encontrado por Gurgatz (2018), em relação às concentrações de BC em Paranaguá, utilizando uma resolução diária dos dados.

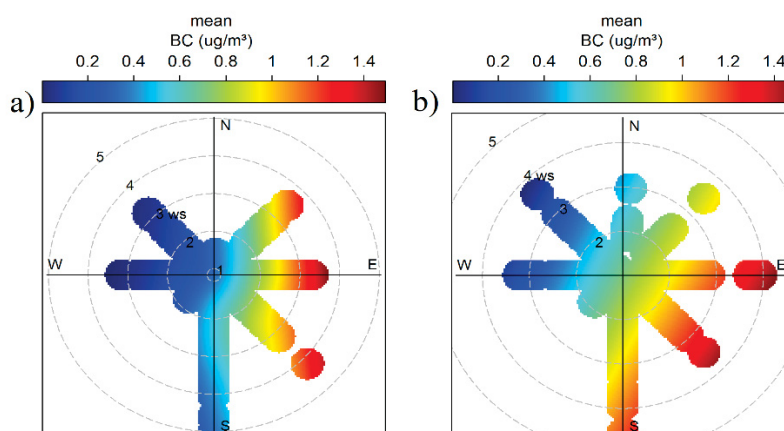
Os valores encontrados em Paranaguá são comparáveis aos encontrados por Gobbi; Liberto; Barnada (2020), em Civitavecchia na Itália, que possui um tráfego importante de navios de cruzeiro e navios de carga, totalizando cerca de 3000 navios por ano e que apresentou concentrações médias de BC de  $1,3 \mu\text{g m}^{-3}$ . Em Paranaguá, como citado anteriormente, o fluxo de atracação de navios é de cerca de 2000 navios por ano (AEN, 2020).

Em regiões portuárias, além do tráfego de veículos e máquinas pesadas, tem-se a presença de embarcações como navios e rebocadores, esse último tem uma atividade bastante ativa próxima à costa. Schlaerth et al. (2021) afirmaram que as embarcações despendem mais tempo de operação e manobras próximo à costa, resultando em valores maiores de emissão totais de BC, em especial os rebocadores, pois são aqueles que permanecem em atividade constante. Nesse mesmo sentido, as emissões de BC oriundas do transporte marítimo podem corresponder a aproximadamente 2% das emissões globais de BC (LACK et al., 2008). O diâmetro médio das partículas de BC associadas às chaminés dos navios é de  $0,2 \mu\text{m}$  (LACK et al., 2011; LACK et al., 2009; PETZOLD et al., 2011) e representam até 4% da massa de MP (LACK et al., 2012). Além disso, as emissões de BC tendem a aumentar em até 100% quando as rotações dos motores diminuem, o consumo de combustível aumenta e conseqüentemente a velocidade do navio diminui (LACK et al., 2012).

Em relação à concentração mássica, não houve uma diferença significativa de 2019 para 2020 ( $p > 0,05$ ). Concentrações para 2019 e 2020 ( $1,44$  e  $1,45 \mu\text{g m}^{-3}$ ), respectivamente. Entretanto, a distribuição espacial apresentou alterações, revelando a diferença entre a dispersão de BC entre 2019 e 2020, especialmente na direção S, como pode ser observado na FIGURA 23. As maiores concentrações foram mais prevalentes nas direções NE, SE e L em 2019 e 2020. Com exceção da direção SE, as demais direções correspondem à região onde as embarcações acessam, manobram e atracam. Apesar disso, no ano de 2020, as direções SE e S foram intensificadas e caracterizam-se por vias de acesso rodoviário ao complexo portuário.

A FIGURA 23 representa o *polarplot* da média de concentração de BC. Assim como para o  $\text{MP}_{2,5}$  as maiores concentrações médias estavam localizadas na direção NE, L, S e SE, estas regiões são áreas de manobras e atracagem das embarcações e movimentação de cargas, seja por máquinas pesadas, seja por caminhões, em especial as direções S e SE são caracterizadas como o corredor de exportação.

FIGURA 23 - GRÁFICOS POLARES DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE BC ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) EM (A) 2019 E (B) 2020, COM 'ws' INDICANDO A VELOCIDADE DO VENTO ( $\text{m s}^{-1}$ )



FONTE: a autora (2023).

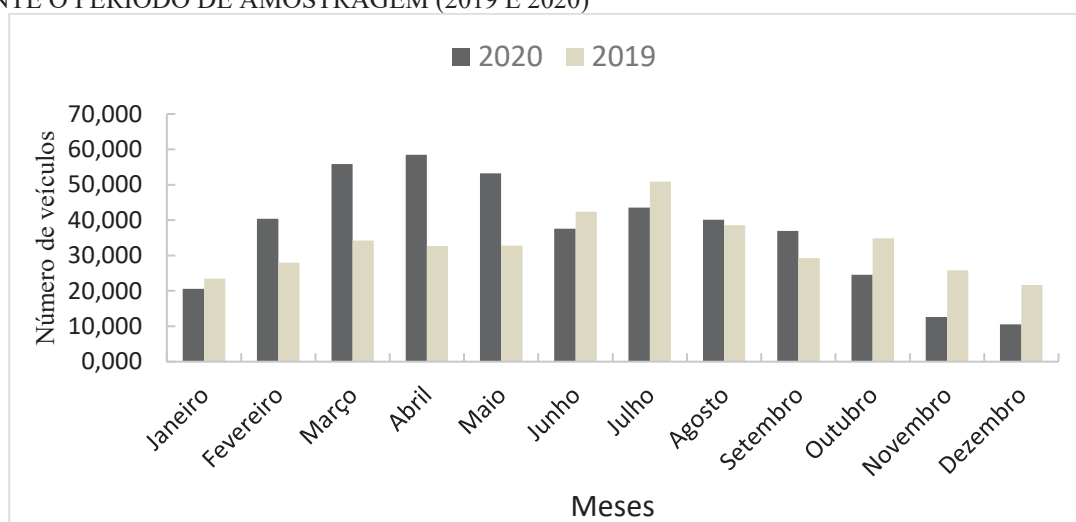
A distribuição espacial do poluente, conforme determinado pela ferramenta *polarplot*, revelou que a dispersão de BC variou entre 2019 e 2020, especialmente na direção S. A contribuição do BC para Paranaguá também pode ser atribuída a outras fontes locais de emissão, como os caminhões que transportam mercadorias até o porto. O transporte rodoviário é um dos principais sistemas logísticos do Brasil, movimentando aproximadamente 60% das mercadorias do país (BOTTASSO et al., 2021).

Ademais, a atividade de navegação, regiões portuárias tem a contribuição de fontes móveis terrestres de emissão de poluição atmosférica. Estima-se que mundialmente a contribuição do tráfego rodoviário para as emissões totais de BC seja de 9% (UHEREK et al., 2010). Na China, devido a avanços de legislação e tecnológicos, as emissões de BC reduziram até 45% em relação a medições realizadas até o ano de 2000 (ZHANG et al., 2021b). Contudo, no ano de 2010 os veículos rodoviários foram responsáveis pela emissão de aproximadamente 15% do BC total emitido naquele país (KLIMONT et al., 2017). No Brasil, especificamente na cidade de São Paulo, os veículos pesados podem contribuir com até 47% das emissões de BC local (CHIQUETTO et al, 2020).

O Porto de Paranaguá é notavelmente influenciado pelo tráfego de caminhões, com uma média de 2 mil veículos diários durante os períodos de safra (PORTOS DO PARANÁ, 2020). Esse valor é superior ao número de 1.686 veículos pesados registrados no município, conforme o Departamento de Trânsito (DETRAN, 2018). Essa quantidade de caminhões equivale, em termos de tráfego, a todos os veículos registrados na cidade de Paranaguá circulando simultaneamente em um único dia de safra.

A FIGURA 24 demonstra o número mensal de veículos pesados que passaram pelo pátio de triagem de cargas do porto de Paranaguá. Em 2019, aproximadamente 395.000 veículos passaram pelo porto, com destaque para os meses de junho e julho que receberam mais de 40.000 caminhões cada. Em 2020, março, abril e maio ficaram acima de 50.000 veículos, totalizando anualmente cerca de 435.000 unidades, um aumento de 10% comparado ao ano anterior.

FIGURA 24- DADOS MENSAIS SOBRE O FLUXO DE CAMINHÕES NO PORTO DE PARANAGUÁ DURANTE O PERÍODO DE AMOSTRAGEM (2019 E 2020)



FONTE: APPA (2022).

O período com maior registro de veículos é compatível com as maiores movimentações de mercadorias para exportação e importação. Por exemplo, em 2019 nos meses de junho e julho foram movimentados mais de 5 milhões de toneladas de cargas, sendo que, aproximadamente 2,5 milhões de toneladas eram de grãos e aproximadamente 930 mil toneladas de fertilizantes. Já em 2020, de março a maio foram mais de 5,4 milhões de toneladas de mercadorias, e os grãos atingiram a marca de aproximadamente 2,8 milhões de toneladas. Os meses de julho a setembro de 2020 também tiveram grande movimentação de cargas no porto, com valores acima de 5 milhões de toneladas.

Esses dados são encontrados na TABELA 1, onde é possível verificar detalhadamente os valores de importação e exportação. Cabe destacar que o transporte rodoviário presente no porto de Paranaguá, tem bastante relevância somando às atividades do complexo portuário e, conseqüentemente, contribuindo para as concentrações de BC nessa localidade. Salienta-se que apesar de um pequeno declínio no total de exportações e importações em janeiro de 2020, provavelmente devido à pandemia de COVID-19, as atividades de exportação e importação em

2020 foram maiores do que em 2019, ou seja, a atividade portuária de Paranaguá não foi significativamente afetada pela pandemia.

### 10.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO FINO

Com o objetivo de identificar a composição química elementar das partículas finas (MP<sub>2,5</sub>), foram empregadas as técnicas de espectrofotometria de fluorescência de raios X e cromatografia de íons. A TABELA 7 apresenta os dados gerais de concentração média e a faixa de concentração referente ao BC, aos íons e contaminantes inorgânicos presentes nas frações finas do MP coletados durante a campanha do presente estudo no município de Paranaguá.

TABELA 7 – CONCENTRAÇÃO MÉDIA (ng m<sup>-3</sup>) E FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS PRESENTE NO MP<sub>2,5</sub> NO MUNICÍPIO DE PARANAGUÁ

Variáveis	Média± DP	Faixa de concentração	n
MP <sub>2,5</sub> *	9,4 ± 2,9	4,7 - 15,5	38
BC*	1,4 ± 0,3	0,9 - 2,4	38
Al	136,6 ± 49,7	68,9 - 277,2	38
Si	517,2 ± 146,8	338,1 - 999,5	38
Cr	0,4 ± 0,2	0,02 - 1,0	34
Cu	1,2 ± 0,7	0,09 - 3,6	36
Pb	1,5 ± 0,9	0,26 - 3,8	34
Fe	123,5 ± 51,7	66,3 - 268,3	38
Ti	164,3 ± 68,9	88,1 - 356,9	38
Mn	2,1 ± 1,1	0,2 - 4,5	34
Zn	6,9 ± 4,0	2,3 - 22,9	38
Ni	4,4 ± 3,1	0,4 - 12,7	38
V	16,7 ± 17,0	1,4 - 61,3	38
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	103,1 ± 93,0	14,1 - 357,6	38
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> *	1,4 ± 0,6	0,2 - 2,9	38
Cl <sup>-</sup>	66,9 ± 32,9	3,4 - 616,4	38
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	55,1 ± 23,8	27,3 - 138,3	38
Na <sup>+</sup>	293,8 ± 206,1	20,8 - 1187,3	38
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	177,1 ± 118,8	5,4 - 465,6	25
K <sup>+</sup>	164,7 ± 84,5	41,5 - 497,5	38
Mg <sup>2+</sup>	29,9 ± 16,1	2,3 - 80,1	38
Ca <sup>2+</sup>	76,4 ± 53,2	1,4 - 171,5	38

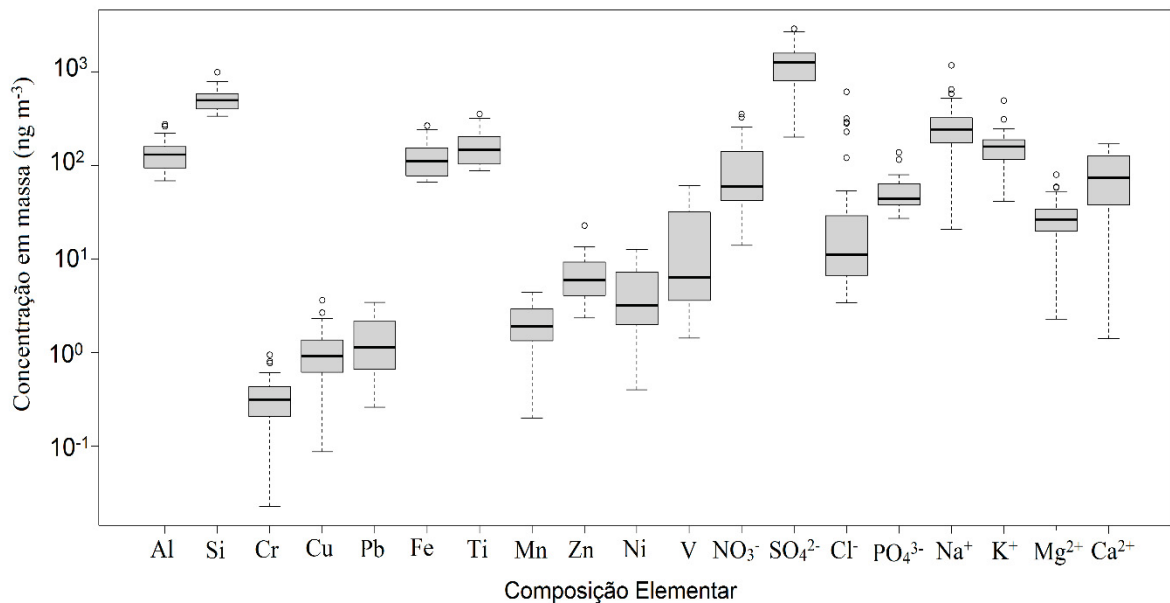
NOTA: \* (µg m<sup>-3</sup>)

Os aerossóis urbanos caracterizam-se por conter elementos traço que são oriundos principalmente de atividades industriais e tráfego veicular. Este último conta com processos de abrasão e ressuspensão que contribuem com a carga de metais e metalóides provenientes dos freios, pneus, motores, discos e catalisadores (WANG et al., 2003; LOYOLA et al., 2009; AMATO et al., 2009). Em regiões portuárias somam-se as contribuições à poluição do ar, aquelas emissões provenientes das embarcações, principalmente as que ocorrem próximas à costa, nos momentos de atracação (CORBETT et al., 2007; WEN et al., 2018).

A presença de elementos traço na atmosfera também inclui elementos de origem da crosta como Al, Fe, Si e Ti e elementos de origem antrópica como Cu, Zn, Cd, Cr, Mn, Pb, V e Hg (AZIMI et al., 2003; US EPA, 2009; MENDONÇA, 2013). As fontes de emissões antrópicas de elementos traço incluem queima de combustíveis fósseis e madeira, mineração, processos industriais, disposição de resíduos, incluindo o lançamento e despejo de esgotos domésticos e resíduos de descarte de metal (MENDONÇA, 2013). Regiões costeiras, como Paranaguá, apresentam também em sua composição o sal marinho, um dos aerossóis mais abundantes na atmosfera. Sua composição é basicamente igual à da água do mar, que contém Na, Cl, Mg, Ca, Br e K (SEINFELD; PANDIS, 2006; ADACHI, BUSECK, 2015).

A FIGURA 25 indica a concentração elementar ( $\text{ng m}^{-3}$ ) dos elementos traço presente no  $\text{MP}_{2,5}$ . É possível verificar que as maiores concentrações elementares são provenientes da crosta terrestre como, Al, Si, Fe e Ti. Mas, destaca-se também o Ni,  $\text{SO}_4^{2-}$  e V que são associados a queima de combustível, em especial o combustível utilizado por embarcações. Além disso, se destaca a presença das espécies relacionadas a fonte marinha, como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Determinados elementos traço presentes no  $\text{MP}_{2,5}$  como Pb, Cu, Cr, Ni, Zn e Mn são amplamente estudados com intuito de identificação das fontes emissoras devido sua importância em termos de saúde pública, que incluem características de toxicidade e carcinogenicidade.

FIGURA 25- CONCENTRAÇÃO EM MASSA ( $\text{ng m}^{-3}$ ) DOS ELEMENTOS TRAÇO PRESENTE NO  $\text{MP}_{2,5}$ . BOXPLOTS INDICAM A MEDIANA, PERCENTIL 25 E 75



FONTE: a autora (2023).

O Pb, por exemplo, é um elemento persistente, se distribui pelo sangue e tem a capacidade de se acumular no organismo, principalmente nos ossos (US EPA, 2017). Os efeitos sistêmicos da exposição ao chumbo incluem problemas gastrointestinais, danos aos rins, anemia, variação da pressão arterial, interferência no sistema imunológico e no metabolismo da vitamina D (US EPA, 2017). As fontes mais conhecidas de Pb no ambiente são as indústrias de mineração, fundição, fábricas de baterias. Deve-se considerar também que o óleo lubrificante, utilizado nos motores, pode conter traços de Pb (LOYOLA et al., 2009; MORENO et al., 2010; WANG et al., 2003). A presença de Pb em regiões de intenso tráfego pode ser relacionado também a abrasão da borracha dos pneus e freios dos veículos (STERNBECK et al., 2002; SINGH et al., 2002; ADACH; TAINOSHO, 2004; CHOW et al., 2004; HE et al., 2006; THORPE; HARRISON, 2008).

Segundo a OMS (2010), o padrão de concentração de chumbo (Pb) no ar, conforme a média anual, é de  $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ . O valor médio de concentração de Pb durante o período amostral neste estudo foi de  $1,5 \pm 0,9 \text{ ng m}^{-3}$ , presente em 34 das 38 amostras analisadas. Wu et al. (2019), em um estudo realizado em uma cidade portuária no sudeste da China, encontraram concentrações anuais de  $35 \pm 29 \text{ ng m}^{-3}$  e  $38 \pm 26 \text{ ng m}^{-3}$  em dois pontos amostrais, valores até dez vezes maiores do que a concentração máxima encontrada em Paranaguá ( $3,8 \text{ ng m}^{-3}$ ). É importante ressaltar que o estudo de Wu et al. (2019) difere de Paranaguá em relação ao

tamanho da cidade e às atividades industriais presentes, como a presença de duas usinas a carvão para geração de energia.

Outro exemplo é o porto Tacihung, situado ao norte de Taiwan, que apresentou valores médios de concentração de Pb de aproximadamente  $25 \text{ ng m}^{-3}$ , relacionado principalmente às emissões veiculares, devido à correlação encontrada com outros contaminantes inorgânicos como Cu e Zn (FANG et al., 2006). Soma-se também o estudo de 2022 realizado novamente em Taiwan, contudo na parte sul do país, no Porto Kaohsiung, o maior porto daquele país, enquadrado como o 15º maior do mundo, responsável por 70% da movimentação de contêineres em Taiwan, o que representa um o volume anual de contêineres que excede 10 milhões de unidades (YUAN et al., 2022).

Yuan e colaboradores (2022) constataram concentrações médias de Pb acima de  $30 \text{ ng m}^{-3}$  em três locais próximos ao porto. Os autores atribuem as altas concentrações de contaminantes inorgânicos tóxicos, incluindo o Pb, principalmente às condições meteorológicas sazonais desfavoráveis à dispersão do material particulado, como no inverno e outono, bem como ao transporte de particulado de outras regiões próximas aos pontos de amostragem. A presença de usinas metalúrgicas, usinas a carvão, incineradores de resíduos e uma indústria petroquímica no entorno do porto justifica principalmente as altas concentrações de Pb no  $\text{MP}_{2,5}$ , seguidas pelas emissões diretas de veículos e navios (YUAN et al., 2022).

O porto de Paranaguá está localizado no entorno de uma das maiores áreas de Reserva de Mata Atlântica do Brasil (Patrimônio Natural da Humanidade – UNESCO, 1999), protegida por lei federal brasileira através da Área de Proteção Ambiental de Guaraqueçaba, Estação Ecológica de Guaraqueçaba, Parque Nacional do Superagui e Reserva Biológica Bom Jesus (MENGATTO; NAGAI, 2022). A atividade econômica, com já citado, está focada na atividade portuária, como exportação de grãos, e indústrias de base agrícola, como processamento e armazenamento de fertilizantes e grãos, com ausência de indústria petroquímica e siderúrgicas, corroborando para concentrações inferiores de espécies como Pb.

Já a região que abriga o Porto de Yangshan, que pertence ao complexo portuário de Xangai, China, um dos maiores portos de águas profundas do mundo, apresentou concentração média anual de Pb de  $7,6 \pm 4,2 \text{ ng m}^{-3}$  (MAMOUDOU et al., 2018). Os valores de concentração de Pb encontrados no estudo citado, considerando o seu desvio padrão, aproximam-se da maior concentração registrada em Paranaguá, embora o porto brasileiro não seja classificado como um megaporto, como no caso do Porto de Yangshan.

O cobre (Cu) é também um elemento de interesse de estudo relacionado a saúde humana. Este pode ser emitido das indústrias de fundição e motores de combustão a óleo (SONG et al., 2001; WANG et al., 2005; AL-MASRI et al., 2006). Além disso, o Cu é um elemento traçador de emissões veiculares, e pode estar associado a centros urbanos com tráfego veicular pesado, óleo de lubrificação, bem como desgaste de freio e pneu (BRITO et al., 2013; SÁNCHEZ-CCOYLLO, 2009; CHELLAM et al., 2005; HUNG-LUNG; YAO-SHENG, 2009). Os sintomas por intoxicação aguda por Cu incluem gosto metálico na boca, dor abdominal, diarreia e vômito (RAIS, 1992). A toxicidade sistêmica inclui hemólise, necrose hepática, sangramento gastrointestinal, oligúria, taquicardia, convulsões, coma e pode levar a morte (RAES, 1992). Não há padrão de concentração para o Cu na atmosfera. A concentração média de Cu em Paranaguá foi de  $1,2 \pm 0,7 \text{ ng m}^{-3}$ , concentração máxima foi de  $3,6 \text{ ng m}^{-3}$ , presente em 36 das 38 amostras analisadas.

As concentrações anuais de Cu encontradas por Wu e colaboradores (2019), na região do Porto de Xiamen, China foram de  $15 \pm 9 \text{ ng m}^{-3}$  e  $12 \pm 6 \text{ ng m}^{-3}$ , assim como o Pb apresentou concentrações dez vezes maiores que as encontradas no presente estudo. Cesari e colaboradores (2014), encontraram concentração média de Cu de  $2,4 \pm 2 \text{ ng m}^{-3}$  em estudo realizado no Porto de Brindisi, Itália. Caracterizado como uma região industrializada, com a presença de indústria petroquímica e grande movimentação de mercadorias e passageiros, ou seja, concentrações médias próximas ao valor máximo de concentração encontrado em Paranaguá.

O Cr assim como o Cu pode ter origem na emissão veicular, a partir dos componentes das ligas metálicas dos motores. Além disso, pode ter origem nas impurezas dos combustíveis, lubrificantes e atividades industriais (WANG et al., 2003; ADACHI; TAINOSHO, 2004; HAYS et al., 2011; SILVA et al. 2010). O Cr apresenta dois principais estados de valência, o cromo trivalente (Cr III), que ocorre naturalmente e o cromo hexavalente (Cr VI) mais comumente produzido por processos industriais. O Cr (VI) é tóxico e está classificado como neurotóxico e carcinogênico para humanos pela via inalatória de exposição (US EPA, 2017; FANG; YANG; XU, 2013). Não há padrão de controle de emissão do Cr na atmosfera.

A concentração média de Cr em Paranaguá para o período de estudo foi de  $0,4 \pm 0,2 \text{ ng m}^{-3}$ , com concentração máxima de  $1,0 \text{ ng m}^{-3}$ . O Cr esteve presente em 34 amostras. A título de comparação, a concentração média anual de  $1,2 \pm 0,6 \text{ ng m}^{-3}$  foi encontrada no porto de Yangshan, China (MAMOUDOU et al., 2018). Por outro lado, a média de concentração de Cr no porto de Kaohsiung, Taiwan foi de  $15 \text{ ng m}^{-3}$  (YUAN et al., 2022). Reafirmando que a grande variabilidade das concentrações elementares ocorre em decorrência das contribuições

das fontes locais diversas e com diferentes magnitudes e a participação do transporte de poluentes de média e longa distância. O que justifica valores tão diferentes apesar da atividade portuária em comum.

Em relação ao manganês (Mn), as principais fontes na atmosfera incluem indústrias de fabricação de ligas metálicas, fertilizantes, cerâmicas, mineração e combustíveis fósseis, além de uma grande contribuição das rochas e solos (MIAH et al., 2020; FINKELSTEIN; JERRETT, 2007). O manganismo era amplamente associado a altos níveis de exposição ao Mn entre trabalhadores de minas, indústrias e agricultores expostos a fungicida à base de manganês (ZATTA et al., 2003). A exposição excessiva ao Mn, relacionado aos ambientes ocupacionais indicavam desfechos na saúde como doença de Parkinson com rigidez e espasmo muscular, movimento lento e tremores (FINKELSTEIN; JERRETT, 2007). Além disso, estudos estão associando efeitos neurológicos entre populações que vivem próximas a fontes industriais de poluição por Mn (MERGLER et al., 1999; LUCCHINI et al., 2003; FINKELSTEIN; JERRETT, 2007; USEPA, 2017).

Adicionalmente, o sistema respiratório pode apresentar efeitos negativos à exposição ao Mn, através da manifestação de tosse, bronquite, dificuldade para respirar durante atividades físicas, alguns efeitos sobre reprodução (US EPA, 2017). Não há padrão de concentração para o manganês na atmosfera. A média de concentração de Mn em Paranaguá foi de  $2,1 \pm 1,1 \text{ ng m}^{-3}$ , com concentração máxima de  $4,5 \text{ ng m}^{-3}$ . Mamoudou e colaboradores (2018), encontraram concentração média anual de  $5,1 \pm 2,1 \text{ ng m}^{-3}$  associado principalmente ao Pb, Cr e Zn e a exaustão de veículos movidos a gasolina.

É possível verificar uma grande variabilidade nas concentrações elementares presentes no  $\text{MP}_{2,5}$ , em função principalmente das atividades presentes na região de entorno aos portos estudados. O ambiente urbano caracteriza-se pela alta variabilidade de concentrações de MP, principalmente nas frações finas e ultrafinas. A densidade e dinâmica do tráfego e de outras fontes, como as indústrias, em conjunto com os mecanismos de mistura e remoção de partículas, morfologia urbana, resultam em um complexo padrão de poluição nos ambientes urbanos (LI et al. 2015). O que merece atenção em termos de monitoramento e mitigação do potencial impacto que podem ocasionar.

É importante destacar também, que em regiões portuárias, além do tráfego veicular pesado, há o tráfego de embarcações, onde o óleo combustível pesado utilizado nos navios é altamente viscoso e contém altas concentrações de enxofre e contaminantes inorgânicos tóxicos oriundos dos resíduos do refino do combustível, destacando-se o Ni e V (MUELLER et al.,

2015; SIPPULA et al., 2009). Para o elemento V, em relação aos desfechos na saúde os casos de intoxicação aguda e crônica foram descritos em trabalhadores da produção e uso industrial de vanádio. A exposição crônica pode ocasionar rinite, faringite, bronquite, tosse crônica, respiração ofegante, falta de ar e fadiga. Pode ocorrer também o aparecimento de coloração esverdeada na língua (CETESB, 2018).

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o pentóxido de vanádio como possível cancerígeno para o ser humano (Grupo 2B), com base em evidências inadequadas de carcinogenicidade para o ser humano e evidências suficientes de carcinogenicidade em animais de experimentação. O padrão legislado de emissão, segundo a OMS (2010), é  $1 \mu\text{g m}^{-3}$  para 24 horas.

Em relação ao níquel (Ni) a principal via de exposição ocupacional é a respiratória. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o níquel metálico como possível cancerígeno para o ser humano (Grupo 2B) e os compostos de Ni como cancerígenos para o ser humano (Grupo 1). Onde concluíram que há evidências suficientes em seres humanos da carcinogenicidade de misturas contendo compostos de níquel e níquel metálico.

As médias de concentrações de V e Ni no presente estudo foi de  $16,7 \pm 17 \text{ ng m}^{-3}$  e  $4,4 \pm 3,1 \text{ ng m}^{-3}$ , respectivamente, estando presentes em todas as amostras analisadas e o V apresentou um máximo de concentração de  $61,3 \text{ ng m}^{-3}$ . O valor médio de V foi próximo ao encontrado em uma área urbana portuária na Ilha de Xiamen, sudeste da China, com concentração média de  $15 \pm 12 \text{ ng m}^{-3}$  (WU et al., 2019). Neste mesmo estudo, Wu e colaboradores (2019) encontraram uma concentração média de  $11 \pm 9 \text{ ng m}^{-3}$  para o Ni, próxima concentração máxima de Ni de Paranaguá ( $12,7 \text{ ng m}^{-3}$ ).

Desta forma, é possível inferir que os contaminantes inorgânicos presentes no  $\text{MP}_{2,5}$ , apesar de suas baixas concentrações, podem ser prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana devido aos seus altos níveis de toxicidade (MAMOUDOU et al., 2018). Por exemplo, a OMS estabeleceu valores de referência para  $\text{MP}_{2,5}$  (concentração média de 24 horas) de  $15 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $5 \mu\text{g m}^{-3}$  (concentração média anual) (OMS, 2021).

Ao se avaliar os riscos à saúde baseado somente na massa de  $\text{MP}_{2,5}$ , deixa-se de considerar as diferenças em relação à forma, carga superficial, composição química, entre outras características. Isto pode ocasionar diferenças na resposta à saúde, por desconsiderar efeitos sinérgicos entre as espécies químicas e os processos de transformação das substâncias (LANPHEAR, 2017; PARK et al., 2018). Desta forma, mesmo em baixas concentrações, a composição elementar pode ser tóxica devido à sua complexidade.

A fonte de emissão e o nível de exposição a determinados elementos presente no  $MP_{2,5}$  pode surgir como uma nova métrica para avaliar os riscos à saúde. A potencial toxicidade das partículas, integrado com efeitos na saúde de curto e longo prazo, auxilia na prevenção de futuros impactos na saúde pública, especialmente, o conhecimento singular da toxicidade das partículas finas (PARK et al., 2018).

## 11 IDENTIFICAÇÃO DE FONTES COM A FATORAÇÃO DE MATRIZ POSITIVA (PMF)

A atribuição das fontes foi conduzida utilizando o modelo receptor PMF, com base em 38 amostras coletadas a partir de um dos impactadores inerciais do tipo Harvard em 2019 e 2020. Foram inseridas no modelo informações referentes a concentração de MP<sub>2,5</sub>, BC e os elementos traço. Nove espécies foram consideradas “fracas”, de acordo com o critério de sinal ruído citado na metodologia (Cu, Pb, Mn, Zn, Ni, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup>). Três foram consideradas “ruins” e excluídas (Ti, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) e o restante foi classificado como “fortes” (MP<sub>2,5</sub>, BC, Al, Si, Cr, Fe, V, Cl<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e Na<sup>+</sup>).

Soluções de três a sete fatores foram testadas, e a solução com cinco fatores foi a que apresentou o melhor ajuste, resultando em fatores que possibilitaram uma interpretação compatível com o local de estudo e atendendo critérios estabelecidos pelo modelo. As configurações utilizadas estão apresentadas na TABELA 8.

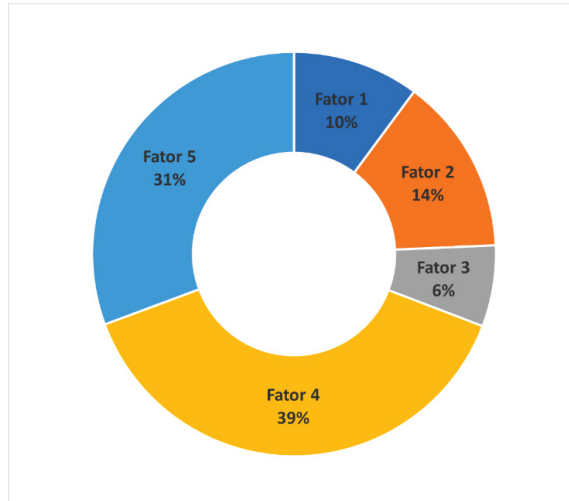
TABELA 8 – CONFIGURAÇÕES UTILIZADAS PARA A RODAGEM DO MODELO PMF

Parâmetros	
nº de espécies	22 (3 "ruins", 9 "fracas", 10 "fortes")
nº de amostras	38
Incerteza extra do modelo	15%
Tratamento dos dados faltantes	sub -999 (replace with median)
Amostras excluídas	nenhuma
nº fatores	5
nº corridas	20
Base model run	Qrob=Qtrue
Base model run number	3
Análise residual	>3 (3 Cl)
Q/Qexp	<2
Block size	4
Number of BS run	20
Seed number	44
R-value	0.6
Unmapped	nenhum
Disp	bom

O modelo apresentou um bom ajuste das espécies e uma boa correlação entre o modelo previsto e a massa real de MP<sub>2,5</sub>, fato que pode ser avaliado a partir do R<sup>2</sup> do modelo que foi acima de 0,8 (equação:  $y = 0,86108x + 969,183$ ). A FIGURA 26 representa o percentual de contribuição de cada fator obtido pelo modelo. Os fatores 4 e 5 apresentaram os maiores

percentuais de contribuição, ambos acima de 30%. Conforme a literatura e a partir das condições locais foi possível enquadrar cada fator com suas respectivas fontes de contribuição.

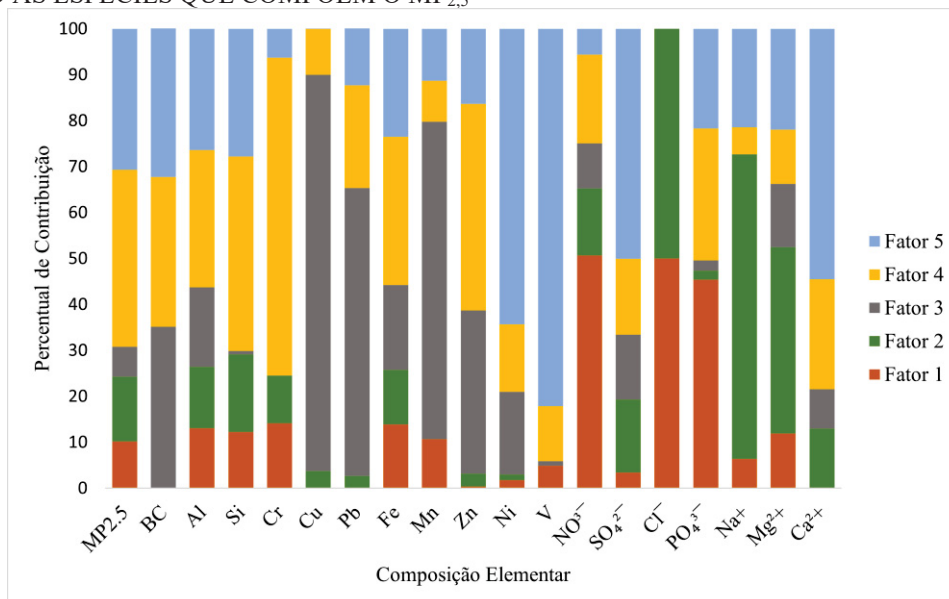
FIGURA 26- DISTRIBUIÇÃO DOS CINCO FATORES OBTIDOS PELA ANÁLISE DE PMF



FONTE: a autora (2023).

A massa média explicada de  $MP_{2,5}$  foi de 60%. No fator 1, os elementos que se destacaram foram  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  e  $Cl^-$ . No fator 2, foram  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Na^+$ . Para o fator 3, as principais espécies foram Pb, Mn, Cu, Zn e BC. Já o fator 4 foi representado pelos elementos, BC, Si, Cr, Fe e  $PO_4^{3-}$  e o fator 5, BC,  $SO_4^{2-}$ , V, Ni e  $Ca^{2+}$ , conforme a FIGURA 27.

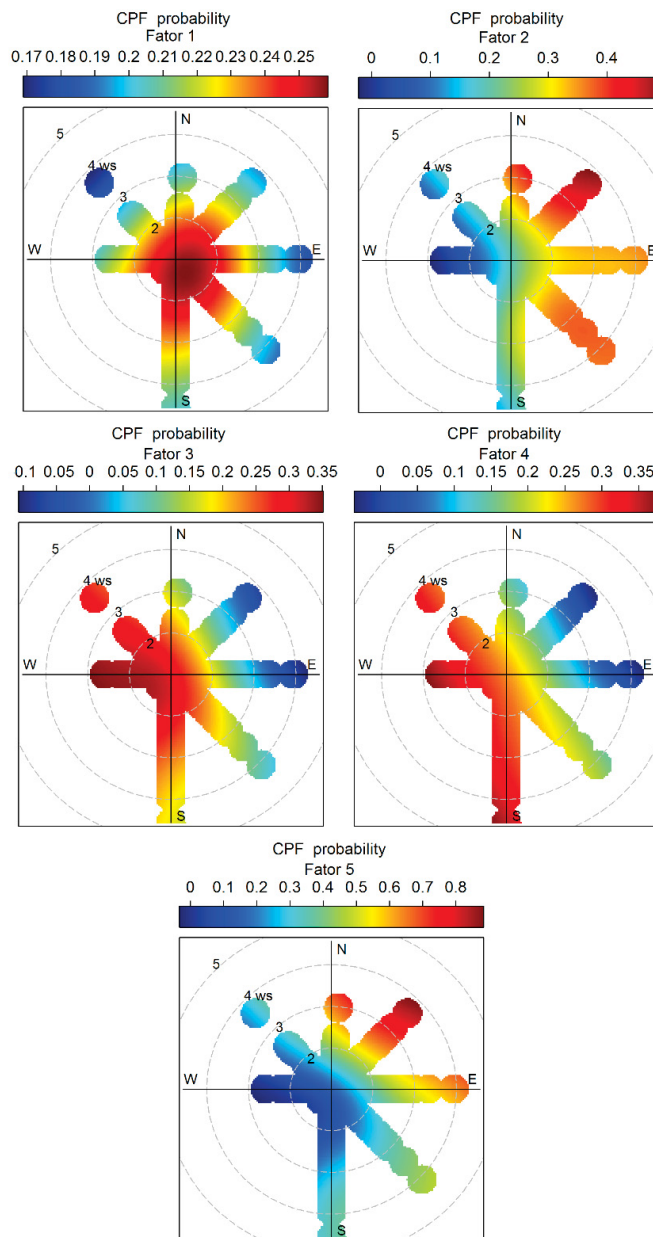
FIGURA 27- PERCENTUAL DE CONTRIBUIÇÃO DOS FATORES SUGERIDOS PELA ANÁLISE PMF EM RELAÇÃO ÀS ESPÉCIES QUE COMPÕEM O  $MP_{2,5}$



FONTE: a autora (2023).

O método CPF (função de probabilidade condicional) é utilizado com gráficos polares bivariados para classificar as contribuições das fontes e avaliar a probabilidade de concentrações maiores/menores de poluentes em um setor eólico, com base na concentração específica do poluente no local. (CARSLAW, 2019). A FIGURA 28 apresenta a relação dos cinco fatores em relação à direção e velocidade do vento.

FIGURA 28- GRÁFICO DA FUNÇÃO DE PROBABILIDADE CONDICIONAL (CPF) REFERENTE AOS CINCO FATORES



FONTE: a autora (2023).

O fator 1 apresentou os maiores percentuais de contribuições de elementos possivelmente associados a indústria de processamento de fertilizantes, como  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{Cl}^-$ . O fosfato, em especial, originário das rochas fosfáticas é amplamente utilizado pela indústria de processamento de fertilizantes e associou-se às emissões dessa atividade (PAPASTEFANOU, 2001; GUTIERREZ et al. 2020). A presença de  $\text{PO}_4^{3-}$  corresponde a 45% da contribuição da espécie para o fator 1. O cloreto é um elemento essencial para o crescimento das plantas (KARAIVAZOGLOU et al., 2005) sendo um item de importação e processamento da indústria de fertilizantes presente em Paranaguá, o fator 1 possui 46% de contribuição da espécie  $\text{Cl}^-$ . O elemento com maior contribuição foi o  $\text{NO}_3^-$  (50%), também associado a fonte de fertilizante (GUTIERREZ et al. 2020).

Infelizmente,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{K}^+$ , espécies que poderiam integrar esse fator precisaram ser excluídas para manter os critérios do modelo. Esse fator representa 10% da massa total de particulado fino de Paranaguá. A fonte apresentou uma probabilidade distribuída de forma homogênea sem uma direção predominante. Porém, a região integra as indústrias de processamento e transporte de fertilizantes. A velocidade média de ventos foi de até  $2 \text{ m s}^{-1}$ .

O fator 2 foi composto predominantemente por  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$ , com contribuições por espécie de 50%, 40% e 60%, respectivamente. O fator 2 foi responsável por 14% da massa total do  $\text{MP}_{2,5}$ . Apresentando maior probabilidade de ocorrência para ventos de nordeste, norte. Mas, também apresenta uma contribuição das direções leste e sudeste, com velocidade de vento de  $4 \text{ m s}^{-1}$ . Considerando as espécies presentes nesse fator, é possível caracterizá-lo como fonte marinha ou spray marinho (PEY et al., 2013; HWANG e HOPKE, 2007; SARAGA et al., 2019).

O aerossol marinho é o mais abundante tipo de aerossol da atmosfera (SEINFELD e PANDIS, 2006). É produzido através da interação entre a superfície do oceano com o vento e a quebra de ondas que provoca o estouro de bolhas, seu diâmetro predominante fica em torno de  $1\text{-}10 \mu\text{m}$  (ATHANASOPOULOU et al., 2008; ADACHI et al., 2015; ZHANG et al., 2021c). Desta forma,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$  são considerados traçadores de spray marinho na atmosfera (ADACHI et al., 2015; PEY et al., 2013; ZHANG et al., 2021c).

A razão  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  em Paranaguá foi de 0,50. Valor próximo ao encontrado por Saraga e colaboradores (2019), que foi de 0,44 no porto de Thessaloniki, Grécia e por Crawford e colaboradores (2019) em dois pontos de amostragem na região costeira de Sidney, Austrália (0,72 e 0,87). Essa razão significa uma contribuição marinha envelhecida, onde ocorreu a depleção de  $\text{Cl}^-$  devido às reações químicas envolvendo cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) e ácido nítrico

(HNO<sub>3</sub>) ou ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), que levou à formação de nitrato de sódio (NaNO<sub>3</sub>) ou sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e ácido clorídrico gasoso (HCl<sub>g</sub>) (PIO et al., 1996, ZHANG et al., 2021c). A depleção do Cl<sup>-</sup> no aerossol marinho pode ocorrer também sobre o oceano devido, interações com dimetilsulfureto (DMS) (CRAWFORD et al., 2019). A razão Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup> característica de spray marinho fresco seria em torno de 1,59 (PEY et al., 2013). A presença de spray marinho envelhecido é comumente encontrada na atmosfera de regiões costeiras poluídas (CONTINI et al., 2010; CONTINI et al., 2014).

Já o fator 3 está associado ao Pb, Mn, Cu, Zn e BC e se enquadra como uma fonte de emissão de combustível fóssil, ou seja, fonte de emissão veicular. Embora os veículos movidos à gasolina representem uma importante fonte de emissão de contaminantes atmosféricos, os motores a diesel têm sido caracterizados pelas emissões de níveis mais elevados de partículas (HESS et al., 2010). Sobretudo os veículos com idade avançada e tecnologia defasada, comprometendo os índices de qualidade do ar dos centros urbanos. A composição elementar e a distribuição do tamanho das partículas possuem uma estreita relação com o tipo de combustível, óleos lubrificantes, modelos de motores e condições de tráfego (LOYOLA et al., 2009). O que corrobora para que as regiões de tráfego intenso e pesado apresentem níveis de concentração de poluentes elevados, como é o caso da região portuária parnanguara.

A maior probabilidade relacionada a esse fator foram as direções sudeste, sul, oeste e noroeste, caracterizadas pelas vias de acesso ao Porto de Paranaguá e áreas de tráfego de máquinas pesadas e movimentação de cargas. Além das emissões de gases e partículas provenientes dos escapamentos em tráfego urbano, é necessário considerar outras fontes, como o desgaste de pastilhas de freios, pneus, aditivos de motores e deterioração de engrenagens mecânicas, pois podem contribuir significativamente para a poluição do ar (THORPE; HARRISON, 2008).

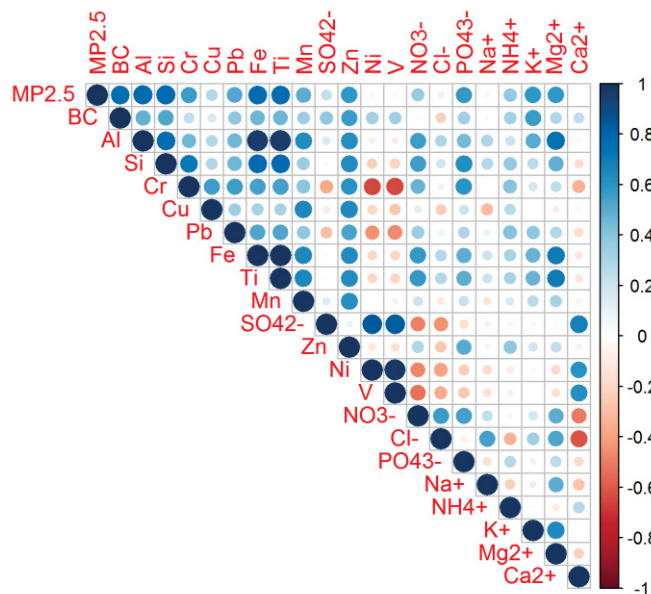
De acordo com as observações, o fator 4, composto principalmente de BC, Al, Si, Cr e Fe, apresentou a maior contribuição, representando aproximadamente 39% do total observado. Elementos da crosta terrestre como Al, Si e Fe, sugerem que este representa a ressuspensão de solo/poeira (HARRISON et al., 2012; TAGHVAEE et al., 2018; PARK et al., 2022). Contudo, a presença de BC e Cr indica também uma contribuição de fonte de emissão veicular. Inclusive a probabilidade de ocorrência é muito semelhante ao fator 3 (fonte de emissão veicular) e atinge velocidade de ventos de até 4 m s<sup>-1</sup>.

O fator 5 foi identificado como sendo influenciado principalmente pelas espécies, BC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, V, Ni e Ca<sup>2+</sup> correspondendo à cerca de 31% da massa total observada. Além disso, sua

composição apresentou elementos de emissão de combustíveis fósseis, possivelmente devido à navegação, como indicado pelo comportamento destacado do Ni e V (representando 64% e 82%, respectivamente). A literatura propõe contribuições das emissões de navios em concentrações mais elevadas de V e Ni em ambientes portuários (CHEN et al., 2017; WU et al., 2019; WEN et al., 2018). Além disso, a probabilidade do fator 5 está relacionada às direções leste, nordeste e norte, que se referem à área de chegada/saída e atracagem de embarcações.

Uma análise de correlação de Pearson foi realizada, considerando as concentrações em massa de MP<sub>2.5</sub>, BC e composição elementar (FIGURA 29). O perfil de correlação indicou algumas tendências evidenciadas pela PMF, como, por exemplo, a correlação positiva próxima a 1 entre V, Ni, e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Assim como a boa correlação entre os elementos da crosta terrestre e ressuspensão de solo e aqueles relacionado a fontes marinha. Cabe destacar a correlação negativa dos elementos V e Ni com os elementos Cu, Cr e Pb indicando fontes distintas de emissões relacionadas ao tráfego, como tráfego de embarcações e de veículos terrestres.

FIGURA 29-ANÁLISE DE CORRELAÇÃO DO MP<sub>2.5</sub>, BC E COMPOSIÇÃO ELEMENTAR



FONTE: a autora (2023).

De forma geral, a composição dos elementos presentes no MP e suas respectivas fontes de emissão podem variar conforme as características dos locais amostrados, como áreas urbanas ou rurais, as condições atmosféricas, a proximidade das fontes de emissão, entre outros fatores. Além disso, a contribuição das fontes pode apresentar sazonalidade conforme as variáveis meteorológicas, como a velocidade e direção do vento e as estações do ano. Em

Paranaguá foi possível classificar as principais componentes de contribuição para  $MP_{2,5}$  o que pode ser um instrumento útil de monitoramento da qualidade do ar e determinação do impacto individual de cada emissor nos índices de poluição atmosférica da cidade.

## 12 IMPLEMENTAÇÃO DA GSC-2020 NA QUALIDADE DO AR NO MUNICÍPIO DE PARANAGUÁ-PR

Sob a perspectiva da nova legislação *Global Sulfur Cap 2020* (GSC-2020) e seu impacto positivo nas emissões atmosféricas relacionadas à diminuição do percentual de enxofre no combustível utilizado pelas embarcações, as discussões a partir desse tópico serão pautadas em períodos comparativos entre os anos de 2019 e 2020.

### 12.1 PERFIS ELEMENTARES APÓS A GSC- 2020 E FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE)

Os perfis elementares, medidos por análise de EDXRF, são apresentados na TABELA 9. O número de amostras foi semelhante entre os anos de estudo e, principalmente, não foram excluídas amostras de estações distintas. Foram observadas reduções nas concentrações elementares de Ca, Ni, V e S, ao passo que houve aumento nas concentrações de Zn, Pb, Cu, Cr e Mn em relação ao ano anterior, com uma faixa de concentração que atingiu picos mais elevados em 2020. Destaca-se especialmente o Pb, que teve concentração média e máxima duas vezes maior em 2020 em comparação com 2019.

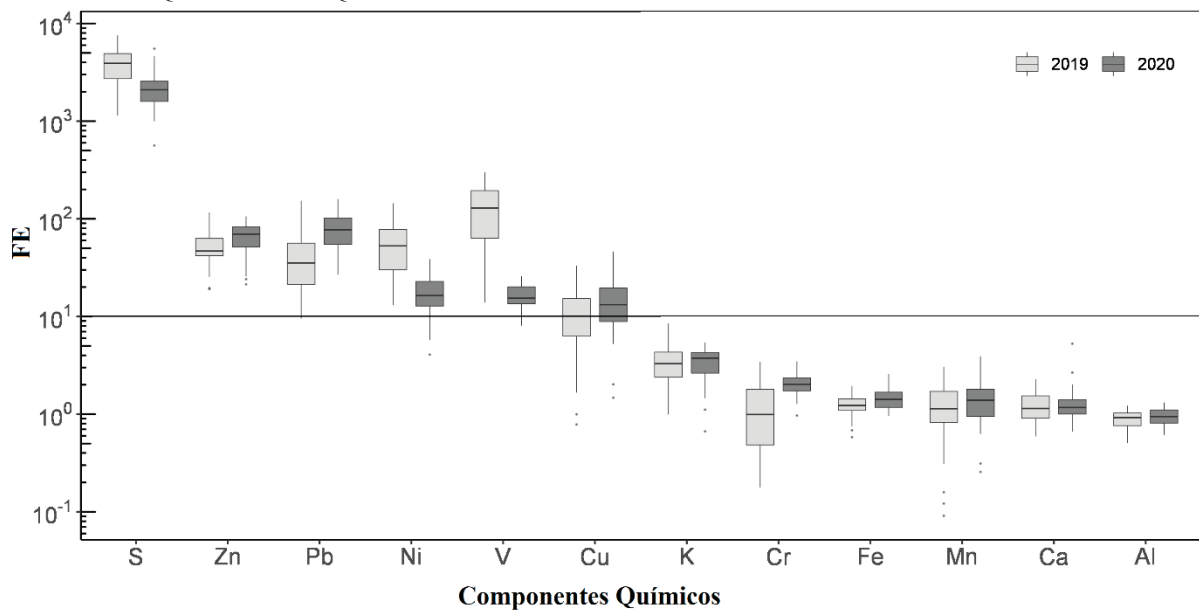
TABELA 9- CONCENTRAÇÃO MÉDIA DO MP<sub>2,5</sub>, BC E PERFIL ELEMENTAR (ng m<sup>-3</sup>) E FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DURANTE OS ANOS 2019 E 2020

Espécies	2019		2020	
	Média± DP	Faixa de Concentração	Média± DP	Faixa de Concentração
MP <sub>2,5</sub> *	9,0 ± 2,3	4,7 - 15,1	9,3 ± 2,4	5,8 - 19,4
BC*	1,4 ± 0,3	0,9 - 2,4	1,4 ± 0,2	0,7 - 1,8
S*	2,0± 0,8	0,6 - 4,1	1,2 ± 0,3	0,5 - 1,6
Zn	6,0 ± 1,1	2,3 - 13,5	8,0 ± 4,7	2,3 - 22,9
Pb	0,7 ± 0,5	0,3 - 1,5	1,8 ± 0,9	0,5 - 3,5
Ni	5,8 ± 3,1	1,8 - 13,9	2,2 ± 0,6	1,4 - 3,8
V	25,4± 14,9	4,9 - 63,9	3,5 ± 1,0	2,2 - 5,5
Cu	1,1 ± 0,5	0,09 - 2,6	1,2 ± 0,7	0,3- 3,6
K	143,5 ± 57,1	41,5 - 250,3	185,9 ± 102,5	63,7- 497,5
Cr	0,3 ± 0,2	0,02 - 0,9	0,5 ± 0,1	0,2 - 1,0
Fe	107,6 ± 30,4	73,0- 162,8	139,4 ± 63,7	66,2 - 268,3
Mn	1,5 ± 1,0	0,2 - 4,4	2,4 ± 1,1	0,4 - 5,0
Ca	108,2± 44,3	36,9- 171,4	44,6 ± 41,4	1,4 - 126,8
Al	124,5 ± 29,4	86,7 - 188,2	148,7± 62,5	68,9 - 277,2

NOTA:\* µg m<sup>-3</sup>

O FE foi utilizado para avaliar se a concentração elementar do aerossol provém de fonte natural ou tem contribuição antrópica. Os valores acima de 10 indicam que o elemento não provém de uma fonte natural, ou seja, ele está enriquecido. Os resultados do FE (FIGURA 30) indicam que os elementos K, Fe, Ca e Al (FE próximo a 1) podem ser atribuídos à ressuspensão do solo, ao estarem relacionados à crosta (WANG et al., 2003; DWIVEDI et al., 2006; VIANA et al., 2008; AGARWAL et al., 2011; ANDRADE et al., 2012). Godoi e colaboradores (2004), associaram Si, Ca e Al com fontes provenientes da ressuspensão de poeira em escolas de Curitiba, assim como, Liu et al. (2016) encontraram uma associação de Si, Ca, Mg e Al à poeira do solo, poeira da construção civil e ressuspensão de solo.

FIGURA 30- FATORES DE ENRIQUECIMENTO PARA OS ANOS 2019 E 2020. BOXPLOTS MOSTRAM A MEDIANA, PERCENTIL 25 E 75. A LINHA FE = 10 INDICA QUE OS ELEMENTOS ACIMA DA LINHA SÃO ENRIQUECIDOS QUANDO COMPARADOS AO ELEMENTO DE REFERÊNCIA



FONTE: a autora (2023).

Os outros elementos químicos foram enriquecidos em torno da referência crustal (ou seja,  $FE > 10$ ), indicando que foram provavelmente gerados por fontes antropogênicas (ZHANG et al., 2021). Os FEs acima de 10 foram  $S > Pb > Zn > Ni > V > Cu$ . Em 2019, os elementos S, V e Ni tiveram os maiores FEs, indicando um  $MP_{2,5}$  mais enriquecido quando comparado a 2020. Vale ressaltar novamente que S, V e Ni são utilizados pela literatura como traçadores de combustão, especialmente HFO (MOLDANOVÁ et al., 2009), sugerindo assim fontes antropogênicas de contribuição para  $MP_{2,5}$ .

Comparando as concentrações de S, o Porto de Paranaguá teve uma redução significativa de 40% ( $p < 0,05$ ), com concentração média em 2019 de  $2 \pm 0,8 \mu\text{g m}^{-3}$  e, em 2020, de  $1,2 \pm 0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ . É possível afirmar que os combustíveis marítimos com altas concentrações de S também tendem a ter maiores concentrações de contaminantes inorgânicos tóxicos, como vanádio (V) e níquel (Ni) (AGRAWAL et al., 2008; ANASTASOPOLOS et al., 2021). Possivelmente, em decorrência das reduções percentuais de S no combustível utilizado pelas embarcações, pode-se consequentemente produzir um efeito positivo nas reduções desses elementos (V e Ni).

Estudos realizados em áreas portuárias após a implementação da regulamentação de combustível marítimo com baixo teor de enxofre, as chamadas Áreas de Controle de Emissão de Enxofre (SECA) mostraram que uma redução percentual desta espécie no HFO levou à diminuição das concentrações de V e Ni (SPADA et al., 2018; ANASTASOPOLOS et al., 2021). Seguindo a tendência, a concentração elementar de V e Ni diminuiu drasticamente ( $p < 0,05$ ) no Porto de Paranaguá ao comparar os períodos de estudo (2019-2020) antes e depois da implementação da nova regulamentação, sendo 85% (V) e 62% (Ni).

No ano de 2020, os elementos Zn, Pb, Cu, Cr e Mn apresentaram um maior enriquecimento quando comparados com 2019. Essas espécies são associadas principalmente a fontes veiculares pesadas, contato de freio e desgaste de pneus, bem como por óleo lubrificante (AMATO et al., 2011; ANDRADE et al., 2012; BRITO et al., 2013). Considerando os períodos de safra de grãos e o aumento de veículos pesados circulando no Porto de Paranaguá, a presença de caminhões possivelmente contribuiu para o aumento das concentrações desses elementos no  $\text{MP}_{2,5}$  em 2020.

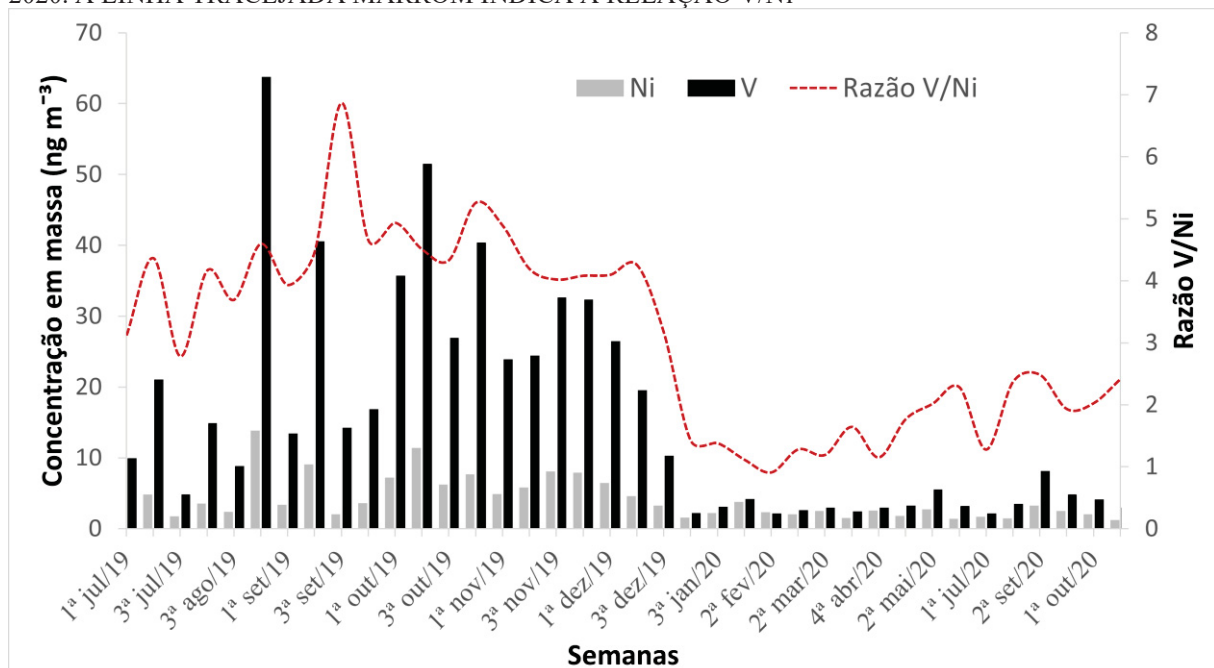
## 12.2 RAZÃO V/Ni PRESENTE NO $\text{MP}_{2,5}$

Para aprofundar a investigação do impacto do GSC-2020 na melhoria da qualidade do ar, avaliou-se os teores de V e Ni presentes no  $\text{MP}_{2,5}$ . Os contaminantes inorgânicos mais abundantes no MP relacionados à exaustão de navios são o V e o Ni (CORBIN et al., 2018). A relação V/Ni permite que a exaustão do navio seja detectada quando o HFO é o combustível utilizado (AGRAWAL et al., 2009; MUELLER et al., 2015; CORBIN et al., 2018). Considerando as características do óleo HFO e dos traçadores de queima de óleo combustível, especialmente emissões de navios, esperava-se uma redução da relação V/Ni em 2020 em comparação com 2019.

A literatura indica que uma relação V/Ni característica das emissões de embarcações marítimas seria entre 2,5 a 5 (VIANA et al., 2009; PANDOLFI et al., 2011; ZHAO et al., 2013; CESARI et al., 2014; GREGORIS et al., 2016; SARAGA et al., 2019). A relação V/Ni no MP<sub>2,5</sub> neste estudo para 2019 e 2020 foi de  $4,3 \pm 0,8$  e  $1,8 \pm 0,6$ , respectivamente.

O valor da razão V/Ni de 2019 ficou acima dos encontrados por Saraga et al. (2019) (2,7) no porto de Thessaloniki, Grécia, e por Bove et al. (2014) (2,8) na área portuária italiana de Gênova. No entanto, foi semelhante ao encontrado no porto mediterrâneo de Melilha (4,0) (VIANA et al., 2009). Em 2020, a relação V/Ni no Porto de Paranaguá foi inferior a 2,5 (FIGURA 31), indicando uma redução substancial na contribuição de emissões das embarcações marítimas naquele ano, possivelmente devido ao regulamento GSC-2020.

FIGURA 31 – SÉRIE TEMPORAL DAS CONCENTRAÇÕES DE V E Ni ( $\text{ng m}^{-3}$ ) AO LONGO DO PERÍODO DE AMOSTRAGEM (SEMANAL) DA 1ª SEMANA DE JULHO DE 2019 À 2ª SEMANA DE OUTUBRO DE 2020. A LINHA TRACEJADA MARROM INDICA A RELAÇÃO V/Ni



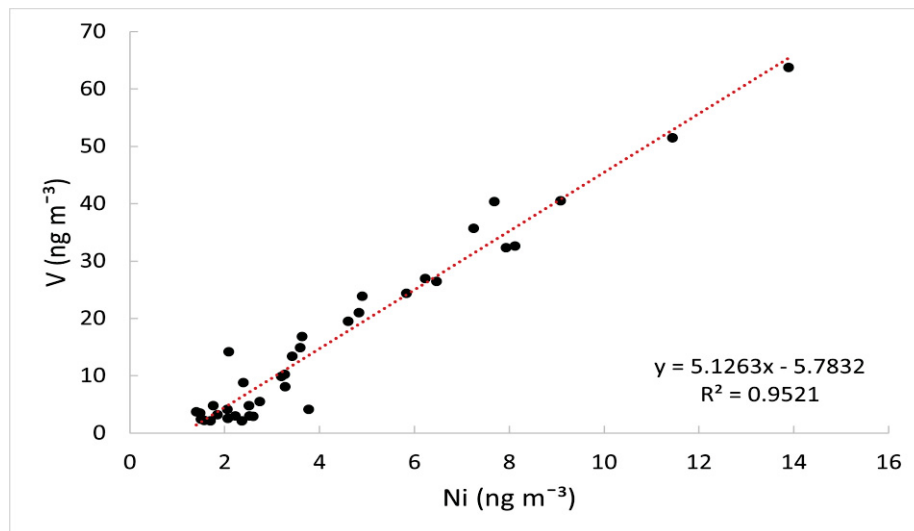
FONTE: a autora (2023).

Recentemente, a redução da relação V/Ni foi observada em um estudo realizado por Tauchi et al. (2022) na região do Mar Interior de Seto, localizada no Japão. Essa área é um oceano semifechado com terminais portuários de embarque internacional. Os pesquisadores avaliaram a razão V/Ni antes e após a implementação da GSC-2020 e encontraram uma diminuição considerável na faixa de 0,6 a 1,1 em 2020, em comparação à faixa de 1,6 a 4 entre os anos de 2016 a 2019 (TAUCHI et al., 2022). Os resultados foram semelhantes ao observado

no Porto de Paranaguá, onde a concentração de V diminuiu mais do que a concentração de Ni, tornando o V o principal responsável pela alteração na razão V/Ni.

O presente estudo avaliou também se essas espécies (V e Ni) compartilhavam uma fonte de emissão em comum (FIGURA 32). Para tanto, foi aplicada uma regressão linear entre as concentrações elementares de V e Ni (FIGURA 32). O valor  $R^2$  de 0,95 corrobora com a análise PMF e a correlação de Pearson, indicando que estes elementos têm fonte de emissão em comum e marítima, predominantemente presentes no fator 5 que se refere a fontes de emissões marítimas. Em suma, a diminuição da razão V/Ni em 2020 é evidente ( $p < 0,05$ ), mas, mantém-se a contribuição das fontes marítimas de combustível, embora com menor intensidade do que em 2019.

FIGURA 32 - REGRESSÃO LINEAR ENTRE AS CONCENTRAÇÕES ( $\text{ng m}^{-3}$ ) DE V E Ni DURANTE O PERÍODO DE AMOSTRAGEM (2019 E 2020) DE  $\text{MP}_{2,5}$  EM PARANAGUÁ



FONTE: a autora (2023).

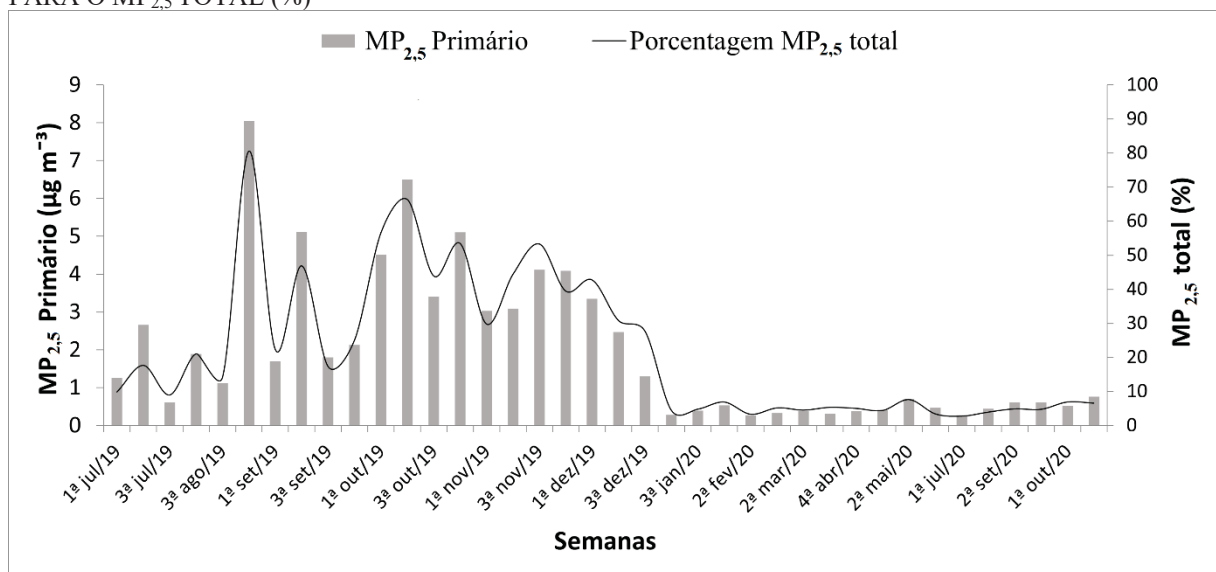
### 12.3 CONTRIBUIÇÃO DO $\text{MP}_{2,5}$ PRIMÁRIO

Seguindo o estudo proposto por Agrawal et al. (2009), a equação 6 foi utilizada para avaliar a contribuição das emissões de navios para  $\text{MP}_{2,5}$  primário utilizando o V elementar como um traçador para combustão de motores de navios (AGRAWAL et al., 2009; ZHAO et al., 2013; VIANA et al., 2014; SARAGA et al., 2019). O vanádio elementar foi escolhido para avaliar o  $\text{MP}_{2,5}$  primário devido à seu comportamento e estado de conservação após a queima

do combustível. Resultando na aplicabilidade de forma universal da constante R presente na equação 6, nos locais onde há a emissão de embarcações (AGRAWAL et al., 2009)

Fica evidente a partir da FIGURA 33 que a porcentagem do MP<sub>2,5</sub> primário em relação à massa total de MP<sub>2,5</sub> atingiu o pico em 2019, com uma contribuição máxima de aproximadamente 80%. Isto indica que as emissões de navios e a atividade portuária para este período eram a principal fonte de emissão de partículas finas no Porto de Paranaguá. A diminuição do MP<sub>2,5</sub> primário oriundo das emissões de navios observada na FIGURA 33, tem relação com a significativa redução das concentrações elementares de V ( $p < 0,05$ ) em 2020, que em contraste com 2019, atingiu um pico de 7% de contribuição.

FIGURA 33- SÉRIE TEMPORAL DAS CONTRIBUIÇÕES DO MP<sub>2,5</sub> PRIMÁRIO AO LONGO DO PERÍODO DE AMOSTRAGEM DA 1ª SEMANA DE JULHO DE 2019 À 2ª SEMANA DE OUTUBRO DE 2020 EM PARANAGUÁ. A LINHA PRETA INDICA A PORCENTAGEM DA CONTRIBUIÇÃO DO MP<sub>2,5</sub> PRIMÁRIO PARA O MP<sub>2,5</sub> TOTAL (%)



FONTE: a autora (2023).

Para justificar a redução nas contribuições primárias de MP<sub>2,5</sub> dos navios, é preciso ressaltar que o Porto de Paranaguá não foi significativamente afetado pela pandemia do COVID-19. De fato, o tráfego de cargas no Porto de Paranaguá aumentou em 2020 em relação a 2019 (TABELA 1; FIGURA 24), como citado anteriormente. A contribuição percentual e a concentração média do MP<sub>2,5</sub> primário em relação à concentração total de MP<sub>2,5</sub>, durante 2019 foi de 36% (3,2 µg m<sup>-3</sup>) e caiu para 5% (0,5 µg m<sup>-3</sup>) em 2020.

Nesse sentido, ao se avaliar as concentrações de MP<sub>2,5</sub> primário para o ano de 2019, é possível observar que foram substancialmente maiores do que encontraram outros estudos em

regiões portuárias (AGRAWAL et al., 2009; ZHAO et al., 2013; CESARI et al., 2014; SARAGA et al., 2019). Um estudo realizado em 10 locais no sul da Califórnia, USA, os maiores valores médios de  $MP_{2,5}$  primário foram encontrados no local de amostragem mais próximo da atividade do Porto de West Long Beach, com uma concentração de  $1,61 \mu\text{g m}^{-3}$ , ou seja, 8,8% do  $MP_{2,5}$  total (AGRAWAL et al., 2009). No Porto de Xangai, Zhao e colaboradores (2013) estimaram que o  $MP_{2,5}$  primário variou de 0,63 a  $3,58 \mu\text{g m}^{-3}$ , com um percentual médio de 4,23% do  $MP_{2,5}$  total. No Porto de Brindisi, Itália, o  $MP_{2,5}$  primário observado foi de  $0,4 \mu\text{g m}^{-3}$ , cerca de 2,8% do  $MP_{2,5}$  total (CESARI et al., 2014). E na Grécia, Porto de Thessaloniki apresentou concentração de  $MP_{2,5}$  primário de  $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ , com percentual de contribuição de 2,9% (SARAGA et al., 2019).

Existem diferenças significativas nas atividades locais entre os portos discutidos. O porto chinês de Yangshan, faz parte da área de trabalho do porto de Xangai, é reconhecido como um dos portos de contêineres mais importantes do mundo (ZHAO et al., 2013). O porto italiano de Brindisi é adjacente a uma grande área industrial e navios petrolíferos, graneleiros e turísticos compõem o tráfego local de embarcações (CESARI et al., 2014). Considerado como o segundo maior porto grego, o porto de Thessaloniki, é um dos maiores portos da bacia do Mediterrâneo Oriental, e a população de entorno chega a mais de um milhão de habitantes (SARAGA et al., 2019). O Porto de Paranaguá, próximo a uma das maiores reservas de mata atlântica do Brasil, tem atividade econômica baseada em exportação de grãos e processamento de fertilizantes, mas, as emissões dos navios são responsáveis por grande parte da poluição atmosférica na região.

A aplicação de instrumentos regulamentares como a GSC-2020 impulsiona a utilização de combustíveis marítimos menos poluentes, visando a redução da mortalidade prematura e morbidade relacionada as emissões do tráfego de embarcações. Além disso, medidas preventivas, como aplicação de sistemas de ventilação e filtragem de ar e incentivo a transportes mais limpos e eficientes, podem reduzir a poluição e proteger a biodiversidade.

## 13 BIOACESSIBILIDADE EM FLUIDO LISOSSOMAL ARTIFICIAL UTILIZANDO A TÉCNICA GFAAS

### 13.1 VALIDAÇÃO DO MÉTODO EDXRF

Foi realizada a validação do método de determinação das espécies V, Ni e Pb presentes no MP<sub>2,5</sub> utilizando a técnica EDXRF, maiores detalhes foram descritos no item 6.4 e 7.2. Valores de exatidão e precisão foram obtidos da análise do material de referência 2783 NIST (Ni e Pb) e filtro alvo (V) (TABELA 10). Os valores certificados e obtidos pela metodologia de análise apresentaram ótima aquiescência, validando a exatidão do método. A metodologia de análise apresentou uma boa precisão e um desvio padrão relativo (RSD) próximo a limites aceitáveis de 10%.

TABELA 10 - COMPARAÇÃO DO VALOR MÉDIO E DESVIO PADRÃO (DP) CERTIFICADO PARA Ni E Pb DO MATERIAL DE REFERÊNCIA 2783 NIST E FILTRO ALVO PARA V, COM VALORES OBTIDOS USANDO O EDXRF MINIPAL 4, E O DESVIO PADRÃO RELATIVO (RSD%)

	Exatidão				REC*	Precisão
	Certificado ( $\mu\text{g cm}^{-2}$ )		Observado ( $\mu\text{g cm}^{-2}$ )			RSD (%)
	Média	DP	Média	DP		
V	12	0,5	11	0,4	92	3,6
Ni	0,007	0,0009	0,006	0,0007	86	11
Pb	0,032	0,005	0,032	0,002	100	6,2

NOTA: \* Recuperação

### 13.2 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES INSTRUMENTAIS DO GFAAS

Neste item serão abordados os processos metodológicos de otimização das condições instrumentais dos elementos presente no MP<sub>2,5</sub> a partir do fluido ALF para a técnica de GFAAS (item 7.1 e 7.2). As condições instrumentais otimizadas para os elementos quantificados estão apresentadas na TABELA 11.

TABELA 11 - PROGRAMA DE AQUECIMENTO PARA A DETERMINAÇÃO DE V, Ni E Pb, EM FLUIDO LISOSSOMAL ARTIFICIAL POR GFAAS

Etapa	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Aquecimento	Vazão gás (L min <sup>-1</sup> )
Secagem 1	85	5	Rampa	0,1
Secagem 2	110	50	Rampa	0,1
Pirólise 1	Tp	10	Rampa	1
Pirólise 2	Tp	10	Hold	1
Atomização	Ta	3	Hold	0
Limpeza	2500	2	Hold	1

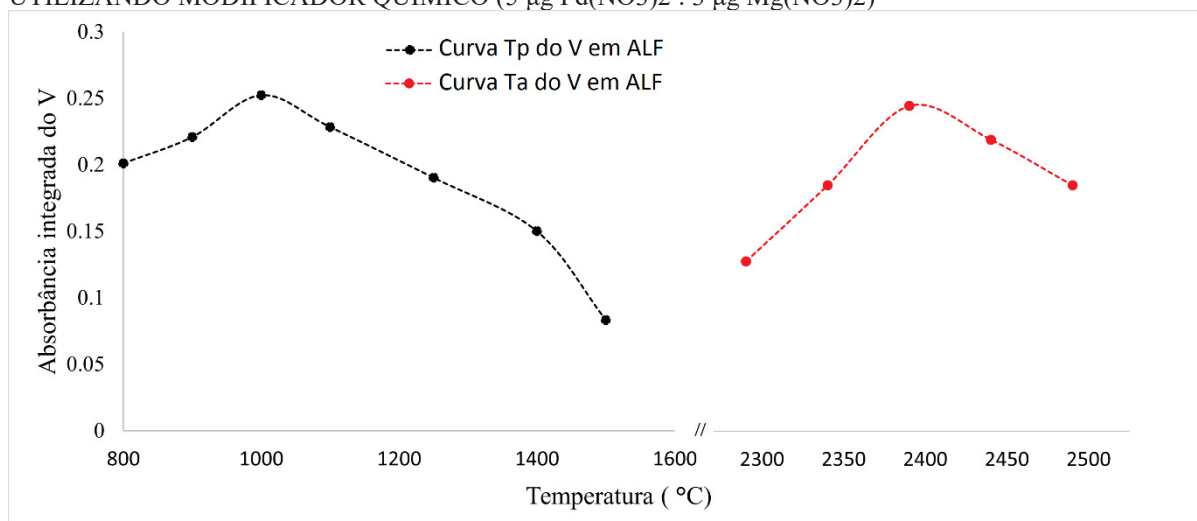
FONTE: Polezer (2019).

### 13.2.1 Vanádio

Para otimização da determinação de V na matriz de fluido lisossomal artificial (ALF) primeiramente avaliou-se a adição de modificador químico. A opção de modificador de nitrato de paládio ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ) e nitrato de magnésio ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ) foi escolhida conforme estudo de Machackova e colaboradores (2012), com massas de 5  $\mu\text{g}$  e 3  $\mu\text{g}$ , respectivamente. Justificada, também, porque a mistura composta por  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  é conhecida como modificador universal (WELZ e SPERLING, 1999), ou seja, pode ser empregada para a quantificação da maioria dos elementos químicos inorgânicos e foi utilizada em mesma concentração para todos os elementos analisados (V, Ni e Pb).

Nesse sentido, avaliou-se o efeito da temperatura de pirólise (Tp) sobre o valor de absorvância do analito na matriz (ALF) ao nível de concentração de 10  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Inicialmente foi utilizada a temperatura fixa de atomização (Ta) de 2300 °C, disponível no programa *default* do *software* do equipamento, WizAArd 2.3 (Shimadzu Corporation). Variou-se a temperatura de pirólise de 800 °C à 1500 °C. Os valores de absorvância obtidos estão apresentados na FIGURA 34.

FIGURA 34 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE PIRÓLISE ( $T_p$ ) E TEMPERATURA DE ATOMIZAÇÃO ( $T_a$ ) NA ABSORBÂNCIA DO V NA MATRIZ FORTIFICADA COM  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  DE V UTILIZANDO MODIFICADOR QUÍMICO ( $5 \mu\text{g Pd(NO}_3)_2$  :  $3 \mu\text{g Mg(NO}_3)_2$ )



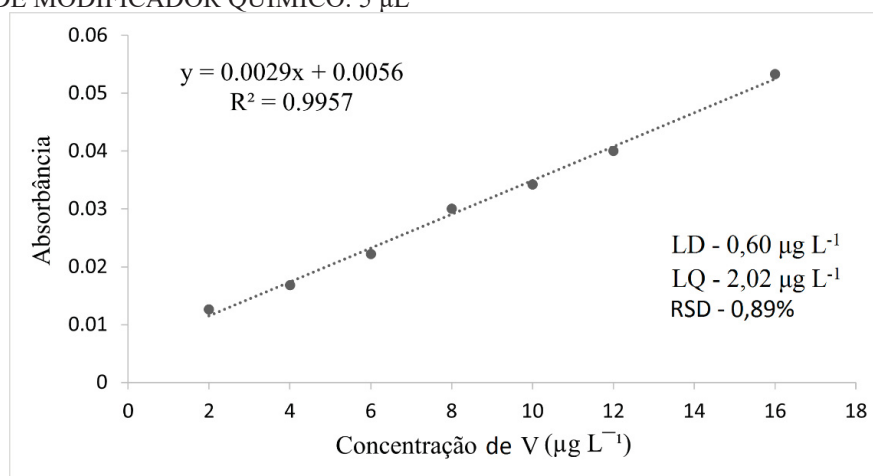
FONTE: a autora (2023).

Os valores de absorbância de V para a matriz ALF permaneceram com suaves variações até a temperatura de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  (FIGURA 34). Porém, acima de  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , o valor de absorbância diminuiu, indicando perda do analito, provavelmente devido a sua volatilização. Com isso, a temperatura ótima de pirólise de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  foi estabelecida devido às adequadas condições térmicas de eliminação da maior parte dos interferentes sem perda do analito. Na sequência da escolha da  $T_p$ , a temperatura de atomização do analito foi otimizada. Fixando-se a temperatura de pirólise otimizada, e variando-se a temperatura de atomização de  $2300 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $2500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

As melhores condições de determinação de V em matriz ALF para  $T_a$  foi de  $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ . A recuperação média ficou em torno de 99%. Esse valor foi calculado segundo a equação 4, a partir de duplicatas de amostras de matriz ALF fortificadas com padrão de V com concentração de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . O valor de RSD foi de 2,2%. As condições de  $T_p$  e  $T_a$  otimizadas para o elemento V, foram aplicadas nas análises químicas posteriores desse elemento na matriz de ALF.

A curva analítica foi obtida em meio ácido ( $\text{HNO}_3$  1% v v<sup>-1</sup>), tornando o método mais simples, robusto e rápido. A faixa linear para a construção da curva analítica foi de 2-  $18 \mu\text{g L}^{-1}$ . Os valores de repetibilidade estavam nos limites aceitáveis (RSD <10%), indicando boa precisão do método. Os parâmetros analíticos LD, LQ e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) também foram avaliados e estão demonstrados na FIGURA 35.

FIGURA 35- CURVA ANALÍTICA DE CALIBRAÇÃO PARA V. FAIXA DE CALIBRAÇÃO: 2 – 18  $\mu\text{g L}^{-1}$ . MODIFICADOR QUÍMICO: 5  $\mu\text{g}$  DE  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  E 3  $\mu\text{g}$  DE  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . VOLUME DE SOLUÇÃO PADRÃO: 20  $\mu\text{L}$ ; VOLUME DE MODIFICADOR QUÍMICO: 5  $\mu\text{L}$

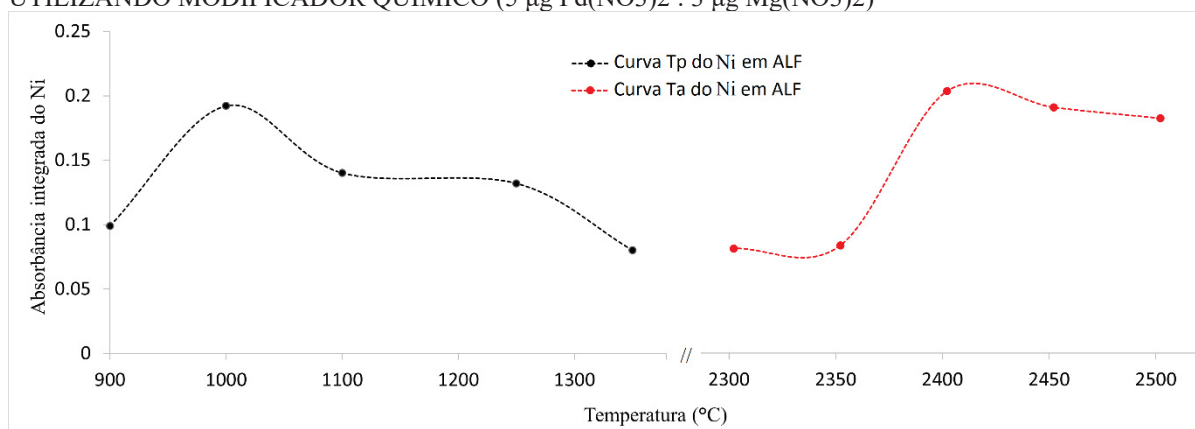


FONTE: a autora (2023).

### 13.2.2 Níquel

Para o estudo de otimização da  $T_p$  e  $T_a$  visando a quantificação do Ni na matriz ALF, utilizou-se a mesma concentração de modificador químico do elemento V (5  $\mu\text{g}$  de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  e 3  $\mu\text{g}$  de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ), valores também propostos por Lobo e colaboradores (2009). A  $T_a$  foi fixada em 2500  $^{\circ}\text{C}$ , disponível no programa *default* do *software* do equipamento, WizAArd 2.3 (Shimadzu Corporation), variou-se a  $T_p$  a partir de 800  $^{\circ}\text{C}$ . Contudo, os resultados estavam apresentando muito ruído a 800  $^{\circ}\text{C}$ . Optou-se então em iniciar os testes de  $T_p$  acima de 900  $^{\circ}\text{C}$ . Os valores de absorbância obtidos estão apresentados na FIGURA 36.

FIGURA 36- INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE PIRÓLISE ( $T_p$ ) E TEMPERATURA DE ATOMIZAÇÃO ( $T_a$ ) NA ABSORBÂNCIA DO Ni NA MATRIZ FORTIFICADA COM 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  DE Ni, UTILIZANDO MODIFICADOR QUÍMICO (5  $\mu\text{g}$   $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  : 3  $\mu\text{g}$   $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ )

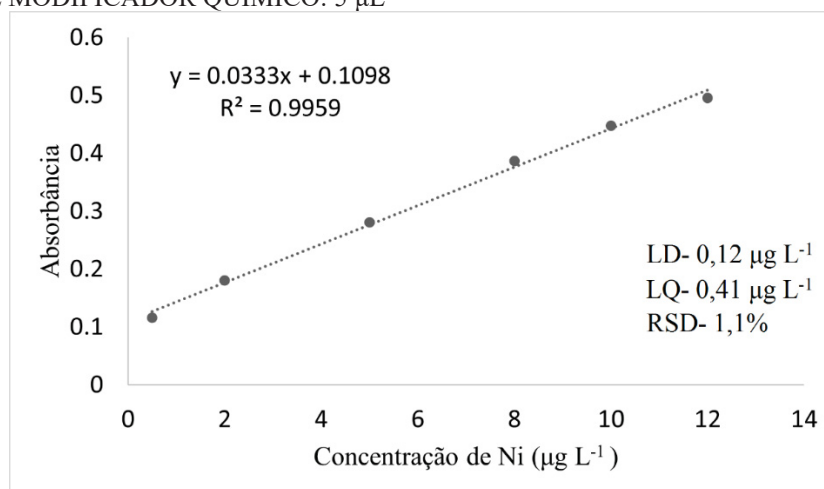


FONTE: a autora (2023).

A  $T_p$  selecionada foi de 1000 °C, sendo escolhida levando-se em consideração a melhor razão entre o sinal de absorvância do analito e o sinal de fundo. A temperatura ótima de pirólise é aquela onde não ocorre a volatilização do analito na etapa de pirólise, promovendo a eliminação da maior parte dos interferentes da matriz (sinal de fundo). Vale destacar que, a matriz ALF possui uma carga orgânica alta e geralmente apresenta um sinal de fundo bem acentuado. Na sequência, foi otimizada a  $T_a$ , que apresentou resultados de absorvância próximos, com temperatura de 2400 a 2500 °C. Foi escolhida a  $T_a$  de 2400 °C devido à combinação de outros fatores, como recuperação média de 93%, e RSD foi de 1,5%.

A curva analítica foi obtida em meio ácido ( $\text{HNO}_3$  1% v v<sup>-1</sup>), a faixa linear para a construção da curva analítica foi de 0,5- 12  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os parâmetros analíticos RSD (%), LD, LQ e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foram avaliados e estão demonstrados na FIGURA 37.

FIGURA 37- CURVA ANALÍTICA DE CALIBRAÇÃO PARA Ni. FAIXA DE CALIBRAÇÃO: 0,5 – 12  $\mu\text{g L}^{-1}$ . MODIFICADOR QUÍMICO: 5  $\mu\text{g}$  DE  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  E 3  $\mu\text{g}$  DE  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . VOLUME DE SOLUÇÃO PADRÃO: 20  $\mu\text{L}$ ; VOLUME DE MODIFICADOR QUÍMICO: 5  $\mu\text{L}$

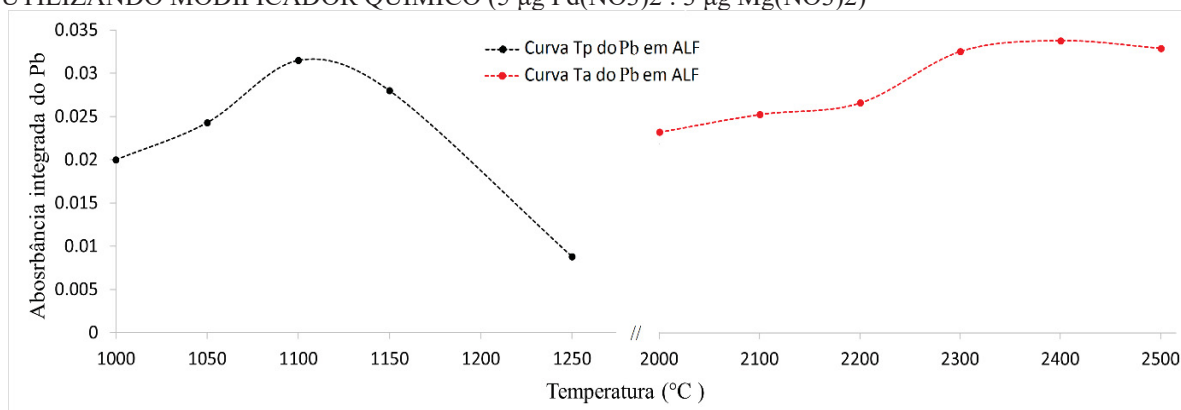


FONTE: a autora (2023).

### 13.2.3 Chumbo

Para o elemento Pb foi seguido o mesmo procedimento metodológico das espécies anteriores. A quantidade de modificador químico foi escolhida baseada em estudo anterior realizado por Polezer (2019), que encontrou resultados satisfatórios com 5  $\mu\text{g}$  de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  e 3  $\mu\text{g}$  de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . A  $T_p$  ótima escolhida foi de 1100 °C, é possível observar a partir da FIGURA 38 que temperaturas superiores a esta indicaram uma tendência de queda, sugerindo uma volatilização do analito.

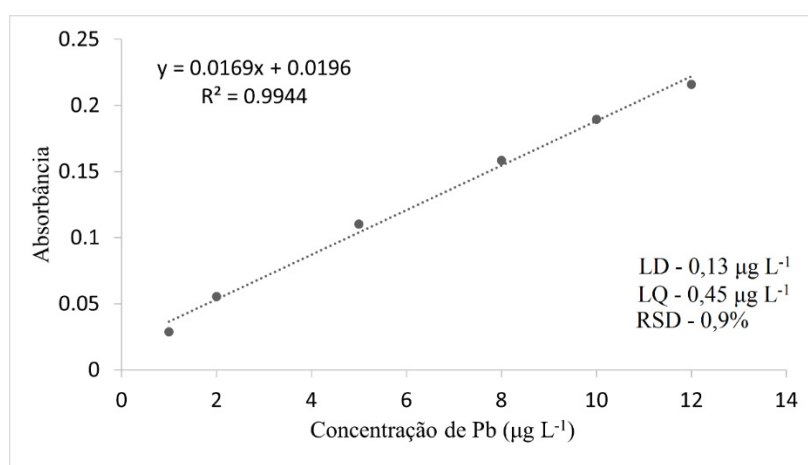
FIGURA 38- INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE PIRÓLISE ( $T_p$ ) E TEMPERATURA DE ATOMIZAÇÃO ( $T_a$ ) NA ABSORBÂNCIA DO Pb NA MATRIZ FORTIFICADA COM  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  DE Pb, UTILIZANDO MODIFICADOR QUÍMICO ( $5 \mu\text{g Pd(NO}_3)_2$  :  $3 \mu\text{g Mg(NO}_3)_2$ )



FONTE: a autora (2023).

Após fixada a  $T_p$  foi testada a  $T_a$ , temperaturas acima de  $2300 \text{ }^\circ\text{C}$  apresentarem valores semelhantes. A  $T_a$  escolhida foi de  $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ , baseado também em critérios de recuperação das amostras fortificadas (89%) e RSD 3,8%. A curva analítica também foi construída em meio ácido ( $\text{HNO}_3$  1% v v<sup>-1</sup>), a faixa linear para a construção da curva foi de 1 -  $12 \mu\text{g L}^{-1}$ . Os parâmetros analíticos RSD (%), LD, LQ e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foram avaliados como critérios de precisão, exatidão e repetibilidade e estão demonstrados na FIGURA 39.

FIGURA 39- CURVA ANALÍTICA DE CALIBRAÇÃO PARA Pb. FAIXA DE CALIBRAÇÃO: 1 –  $12 \mu\text{g L}^{-1}$ . MODIFICADOR QUÍMICO:  $5 \mu\text{g DE Pd(NO}_3)_2$  E  $3 \mu\text{g DE Mg(NO}_3)_2$ . VOLUME DE SOLUÇÃO PADRÃO:  $20 \mu\text{L}$ ; VOLUME DE MODIFICADOR QUÍMICO:  $5 \mu\text{L}$



FONTE: a autora (2023).

13.3 AVALIAÇÃO DA BIOACESSIBILIDADE DE V, Ni E Pb NAS AMOSTRAS DE MP<sub>2,5</sub>

O fluido ALF foi utilizado para avaliar a bioacessibilidade das espécies elementares contidas no MP<sub>2,5</sub>, simulando uma retenção de partículas nos pulmões após serem inaladas, considerando uma exposição de curto prazo (24 horas). As concentrações elementares e percentuais em fluido ALF estão apresentadas na TABELA 12. A bioacessibilidade foi calculada considerando a concentração solúvel em ALF após 24 horas de incubação em relação à concentração mássica total dos elementos analisados.

TABELA 12- MÉDIA E DESVIO PADRÃO (D.P.) DAS MEDIDAS DA CONCENTRAÇÃO DE MP<sub>2,5</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) E CONCENTRAÇÕES ATMOSFÉRICAS TOTAL E SOLÚVEL (24 HORAS DE INCUBAÇÃO EM ALF) ( $\text{ng m}^{-3}$ ) PARA V, Ni E Pb EM AMOSTRAS DE MP<sub>2,5</sub>

Espécie	Ano		Concentração atmosférica		
			Total	Solubilizada (24h)	Solubilização (%)
MP <sub>2,5</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	2019		9,1±3,9		
	2020	<b>média ± DP</b>	9,2±3,8		
V ( $\text{ng m}^{-3}$ ) (n=10)	2019		46,8	7,4	15,9
			67,5	14,4	21,4
			52,9	9,5	17,9
			42,8	5,1	12,0
			42,4	6,9	16,3
			25,6	2,7	10,7
			45,1	5,5	12,2
			43,5	6,6	15,3
			44,2	7,5	17,1
			52,1	8,7	16,8
		<b>média ± DP</b>	46,3± 13,8	7,6±4,0	15±4,0
V ( $\text{ng m}^{-3}$ ) (n=10)	2020		4,0	0,6	14,9
			3,9	0,3	8,9
			4,3	0,6	14,0
			7,2	1,3	17,7
			5,1	0,5	9,4
			10,6	1,0	9,8
			5,5	0,5	9,9
			5,4	0,5	9,7
	6,4	0,7	10,2		
	5,9	0,7	11,7		
		<b>média ± DP</b>	5,9± 2,6	0,7±0,4	12±3,6
Ni ( $\text{ng m}^{-3}$ ) (n=10)	2019		9,2	4,6	50,2
			14,5	7,6	52,5
			9,8	6,6	67,2
			10,3	5,1	49,7
			10,1	4,9	49,1

		5,8	3,5	60,7
		8,9	6,5	72,5
		10,1	6,8	67,1
		9,6	5,5	57,8
		10,4	7,3	70,2
	<b>média ± DP</b>	9,9±2,8	6,3±1,5	65±7,4
		2,8	2,3	82,0
		3,3	2,5	75,6
		2,3	1,7	73,3
		3,5	3,1	87,9
		2,5	2,1	82,1
		4,2	3,3	79,0
		2,9	1,8	60,5
		2,7	1,8	65,2
		3,3	2,3	70,1
		3,8	2,3	59,7
	<b>média ± DP</b>	3,1±0,7	2,3±0,6	74±5,2
		0,9	0,4	43,1
		-	-	-
		0,9	0,8	90,2
		0,4	0,3	82,7
		0,4	0,4	85,0
		1,4	0,9	87,0
		1,1	0,8	74,2
		1,4	1,3	89,9
		0,7	0,6	85,2
		1,2	0,9	75,1
	<b>média ± DP</b>	0,7±0,5	0,6±0,3	71±34,5
		2,8	1,5	52,8
		2,7	1,9	72,3
		4,5	3,6	80,0
		3,1	2,6	82,6
		2,7	2,4	86,8
		4,7	3,4	72,8
		3,9	3,5	89,9
		2,8	2,4	85,6
		3,1	2,8	89,9
		3,4	2,5	72,1
	<b>média ± DP</b>	3,4±0,9	2,7±0,6	79±15

Projetando-se o cenário de solubilização média percentual, a tendência geral foi classificada como  $Pb > Ni > V$  seja em 2019 ou em 2020. Os percentuais médios de solubilização

variaram de 15% para o V à 79% para o Pb. Considerando-se a concentração atmosférica solubilizada ( $\text{ng m}^{-3}$ ), o cenário apresentado foi  $\text{V} > \text{Ni} > \text{Pb}$  em 2019 e  $\text{Pb} > \text{Ni} > \text{V}$  em 2020.

O vanádio foi o elemento que apresentou menores médias percentuais de solubilização, em torno de 14% e não houve diferença significativa entre os anos 2019 e 2020. Uma vez que, diferentes fontes resultariam em diferentes especiações químicas, logo, diferentes solubilidades, sugere-se que possivelmente a fonte de V prevaleceu a mesma. Contudo, os valores de bioacessibilidade são inferiores àqueles encontrados na literatura, que observaram altas proporções bioacessíveis de V, com valores superiores a 60% (WISEMAN e ZEREINI, 2014; COUFALÍK et al., 2016; LIU et al., 2021b; WANG et al., 2021).

Vale destacar, que o V é um marcador de queima de óleo combustível, em especial aqueles de baixa qualidade (LEDOUX et al., 2017). Wang e colaboradores (2021) associaram a presença de V a fontes de queima de combustíveis e formação secundária, não relacionado diretamente a fonte de emissão de embarcações, na cidade de Xiamen, China. Enquanto Liu e colaboradores (2021b) obtiveram uma correlação negativa do V com ressuspensão de poeira e uma fraca correlação com fontes de combustão, em Beijing, China.

Porém, na cidade de Paranaguá ficou evidente, a partir da análise PMF, a fonte de contribuição de V é oriunda das emissões dos navios. O que poderia justificar a diferença percentual de bioacessibilidade encontrada nos diferentes estudos. É importante reforçar que mesmo que a média percentual do V não tenha sofrido alterações significativas, quando se comparam os anos de estudo, a concentração atmosférica solubilizada máxima no ano de 2020 foi inferior a  $1,3 \text{ ng m}^{-3}$ , enquanto em 2019 atingiu valor máximo de  $14,5 \text{ ng m}^{-3}$ . Reforçando os benefícios da GSC-2020.

O elemento Ni também apresentou redução na concentração atmosférica solubilizada para o ano de 2020. Com um pico máximo de  $3,3 \text{ ng m}^{-3}$ , praticamente duas vezes menor que a concentração máxima de 2019 que foi de  $7,6 \text{ ng m}^{-3}$ . Em relação ao percentual médio de solubilidade, 2020 apresentou um índice maior (74%), chegando a atingir um pico máximo de 87%. A literatura aponta um percentual de solubilização inferior ao encontrado em Paranaguá. Coufalik et al. (2016) encontraram percentual médio de solubilização para o Ni de 35% na cidade de Brno, República Checa, região caracterizada por um intenso tráfego veicular.

Em Frankfurt, Alemanha, pesquisadores avaliaram que a média percentual de bioacessibilidade também foi 35%, contudo, utilizando a fração ultrafina no MP (MP<sub>1</sub>) (WISEMAN e ZEREINI, 2014). Liu et al. (2021b) obtiveram valores percentuais de solubilização de 47% em Beijing, China, utilizando fluido ALF e considerando 24 horas de incubação das amostras. Neste estudo, ocorreu uma correlação fraca entre o elemento Ni e a presença de fonte de emissão de óleo combustível. O estudo que indicou valores mais próximos aos encontrados em Paranaguá, foi na cidade portuária de Xiamen, com uma faixa percentual variando de 28 a 63% de solubilização, estando, provavelmente, associada à queima de combustível fóssil (WANG et al., 2021). Entretanto, os autores não indicaram uma relação direta entre a presença de Ni, seu percentual de solubilização e a presença da atividade portuária.

O Pb apresentou a fração média mais bioacessível entre os elementos químicos investigados, atingindo um máximo de 90% em 2019, e de 89% em 2020. Polezer e colaboradores (2019) relataram percentuais de solubilidade em 24 horas de 59% e 70% em Curitiba e Manaus, respectivamente. O percentual de bioacessibilidade do Pb em amostras de Manaus são similares ao encontrado em Paranaguá, porém, ambas as cidades possuem configurações industriais diferentes. A cidade da região norte do Brasil é caracterizada pela presença de usinas termoeletricas a combustível e pela região industrial da Zona Franca (POLEZER et al., 2019). Ambas as cidades possuem atividades portuárias, mas com diferenças em relação ao porte e tamanho das embarcações, sendo que em Manaus, o transporte fluvial é o principal meio de transporte de cargas, o que confere ao porto de Manaus o título de maior porto flutuante do mundo (WARD, 2015; POLEZER, 2019).

A partir da análise de fonte da PMF, foi possível identificar que em Paranaguá a fonte de emissão relacionada ao Pb é a fonte de emissão veicular. O que inclusive corrobora com os valores de concentração atmosférica solubilizada para 2019 e 2020, onde os valores máximos foram de 1,3 ng m<sup>-3</sup> e 3,7 ng m<sup>-3</sup>, respectivamente. Apontando uma tendência de aumento em consonância ao aumento da circulação de veículos pesados que ocorreu em 2020 e que poderia justificar as diferenças entre os anos de estudo. Além disso, os percentuais médios de solubilidade (71% e 79%) mantiveram-se entre os anos, pressupondo uma prevalência de fonte de contribuição, assim como foi avaliado para o V.

Coufalik et al. (2016) relataram médias percentuais de solubilização para Pb de 85%, associadas a outros elementos traço, como Cd, Zn e Cu, que apresentaram altos valores de enriquecimento, reforçando a origem antropogênica da fonte de emissão.

De maneira semelhante, um estudo conduzido em Trondheim, Noruega, com partículas ultrafinas, apresentaram percentual médio na faixa de 70% de solubilidade e associação do elemento Pb com emissões do tráfego rodoviário, juntamente com Cu e Zn (WEGGEBERG et al., 2019). Corroborando com os estudos anteriores, foi reportado por Wiseman e Zereini (2014) uma bioacessibilidade de 84% (77–91%) para o Pb presente no MP<sub>2,5</sub> após 24 horas de incubação em fluido ALF, associado em especial ao tráfego veicular. Isto confirma o perfil de fonte encontrado em Paranaguá, além de semelhanças em relação ao percentual de solubilização do Pb.

Desta forma, espera-se que estudos de bioacessibilidade no fluido ALF forneçam importantes informações toxicológicas relacionadas à composição elementar associada ao MP<sub>2,5</sub>. Embora os estudos *in vitro* possam ser limitados em alguns aspectos em relação aos estudos *in vivo*, avaliar a bioacessibilidade do MP<sub>2,5</sub> é uma etapa importante para aumentar a precisão e avaliar o risco à saúde humana das espécies químicas contidas no material particulado fino. Isso é particularmente relevante quando se discutem cenários impactados ou mitigados a partir da implementação de políticas públicas globalmente abrangentes como GSC-2020.

## 14 AVALIAÇÃO DO RISCO EM SAÚDE

É fundamental realizar pesquisas sobre os riscos à saúde humana em decorrência da composição química do MP<sub>2,5</sub>. Os contaminantes inorgânicos contidos no particulado fino, apesar de estarem presentes em baixas concentrações, podem causar danos tanto à saúde humana quanto ao meio ambiente devido aos altos níveis de toxicidade que possuem (MAMOUDOU et al., 2018). Medir a toxicidade potencial das partículas e seus efeitos de curto e longo prazo na saúde, previnem impactos futuros na saúde pública (PARK et al., 2018). Neste estudo, foram avaliados os riscos associados à saúde a partir dos efeitos não carcinogênicos dos elementos V, Ni e Pb em adultos.

Aplicando a equação 7, calculou-se a concentração de exposição (CE) por inalação. Para o elemento V, a exposição por inalação no ano de 2019 foi de  $2,4 \times 10^{-2} \mu\text{g m}^{-3}$  e  $3,5 \times 10^{-3} \mu\text{g m}^{-3}$  em 2020, representando uma diminuição significativa na concentração de exposição (CE). Além disso, o CE para Ni diminuiu de  $5,5 \times 10^{-3} \mu\text{g m}^{-3}$  em 2019 para  $2,1 \times 10^{-3} \mu\text{g m}^{-3}$  em 2020. Para o Pb os valores de exposição para 2019 e 2020 foram  $1,1 \times 10^{-3} \mu\text{g m}^{-3}$  e  $2,1 \times 10^{-3} \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente (TABELA 13).

TABELA 13 - QUOCIENTE DE RISCO (HQ), CONCENTRAÇÃO DE EXPOSIÇÃO POR INALAÇÃO (CE) E ÍNDICE DE RISCO (HI) PARA VANÁDIO, NÍQUEL E CHUMBO AO LONGO DO PERÍODO DE AMOSTRAGEM ENTRE 2019 E 2020

Ano	Vanádio		Níquel		Chumbo		HI
	CE ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	HQ	CE ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	HQ	CE ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	HQ	
2019	$2,4 \times 10^{-2}$	0,24	$5,5 \times 10^{-3}$	0,4	$1,1 \times 10^{-3}$	0,007	0,65
2020	$3,5 \times 10^{-3}$	0,04	$2,1 \times 10^{-3}$	0,15	$2,1 \times 10^{-3}$	0,01	0,2

O CE determina o potencial de toxicidade das partículas. Após as reduções relatadas anteriormente nas concentrações elementares de V e Ni, as concentrações de CE também diminuíram. Entretanto, para o Pb aumentou, possivelmente justificado pelo aumento das concentrações elementares desta espécie no ano de 2020.

Utilizando o método baseado no risco, o HQ e o HI dos elementos foram calculados. Em 2019 e 2020, os valores médios de HQ para V foram 0,24 e 0,04, respectivamente. Enquanto para o Ni também houve um decréscimo, com valores médios de 0,40 (em 2019) e 0,15 (em 2020). Em contrapartida, o Pb apresentou um aumento no risco, em 2019 o HQ foi de 0,007 e em 2020 o HQ foi de 0,01. Para ambos os elementos os valores foram inferiores a

1, indicando não haver possíveis efeitos adversos à saúde (US EPA, 2009; LIU et al., 2015; LOVETT et al., 2018; ZHU et al., 2021; RAIS, 2022).

Em estudo desenvolvido na cidade de Changzhou, China, os autores observaram valores de HQs que não ultrapassaram o risco não carcinogênico pressuposto pela literatura (YI et al., 2022), cenário semelhante ao encontrado em nosso estudo. Os valores de HQ foram inferiores àqueles observados em Paranaguá, sendo V ( $1,6 \times 10^{-4}$ ), Ni ( $4,1 \times 10^{-5}$ ) e Pb ( $6,0 \times 10^{-3}$ ). Porém, diferenças significativas foram encontradas em relação à concentração de massa do MP<sub>2,5</sub>, a média de concentração de Changzhou foi de  $50,1 \pm 32,6 \mu\text{g m}^{-3}$  (YI et al., 2022).

Em termos de concentração de partículas, Paranaguá apresentou um índice cinco vezes inferior à cidade chinesa. O que se contrapõe aos valores de HQ que em Paranaguá são superiores. Estes valores corroboram com achados de Park et al. (2018) que afirmaram que os riscos à saúde não são totalmente respondidos levado em consideração apenas a massa de MP<sub>2,5</sub>. Uma vez que, as partículas finas podem não ser igualmente tóxicas, por serem resultados de diversos processos de formação, transformação, fontes de emissão, cargas de superfície, entre outros.

A partir dos resultados obtidos, observou-se que o Ni foi o que se apresentou como maior contribuinte para o risco não carcinogênico. Em relação ao HI, que é a soma dos HQs dos elementos (V, Ni, e Pb) o Ni foi responsável por cerca de 62% em 2019 e 75% em 2020. O V reduziu sua contribuição de 2019 para 2020 de 37% para 20%. Por sua vez, o Pb aumentou sua contribuição, em 2019 era inferior a 1% e passou a ser 5% em 2020. Embora o Ni apresente percentuais altos de contribuição para HI, seus valores absolutos tiveram redução e não indicaram risco não carcinogênico, especialmente ao se comparar os diferentes anos do estudo.

Uma situação distinta foi observada em Beijing, China, conforme relatado por Cui et al. (2020), em que o percentual de contribuição para HI foi de 6,3%. Porém, o HQ foi de 37, sugerindo um elevado risco não carcinogênico associado ao Ni naquela localidade. Considerando aspectos de sazonalidade, um estudo conduzido em Jiayuguan, cidade industrial chinesa, avaliou o risco não carcinogênico de elementos como Pb e V (XIAO et al., 2023). Os resultados indicaram que o inverno e a primavera eram caracterizados como períodos mais críticos. Contudo, a localidade não apresentou índices superiores a 1, sugerindo que os elementos contidos no MP<sub>2,5</sub> não ofereceram riscos carcinogênicos ou não carcinogênicos para a população (XIAO et al., 2023).

Assim como para o HQ os valores de HI superiores a 1 indicam a possibilidade de efeitos não carcinogênicos (LIU et al., 2015). O presente estudo observou que o HI para

Paranaguá diminuiu de 0,65 (2019) para 0,20 (2020), uma redução de 68%. Apesar do aumento dos valores absolutos e percentuais de contribuição do Pb, a tendência de queda se manteve em 2020. O que corrobora com a literatura, enfatizando que a melhoria da qualidade do ar reduz os riscos à saúde (DING et al., 2019; LI et al., 2021; SHI et al., 2022; ZHAO et al., 2022).

Atualmente em Paranaguá, os índices não carcinogênicos estão dentro dos limites, o que pressupõe um cenário positivo, em relação à saúde humana. Entretanto, a ausência de planejamento e implementação de políticas públicas inadequadas de controle de emissões atmosféricas, principalmente para atividades altamente poluidoras, como o tráfego marítimo, pode resultar em índices de HQ e HI que ultrapassem os limites considerados seguros.

## 15 CONCLUSÃO

O estudo avaliou a concentração de partículas finas no Porto de Paranaguá e constatou que a atividade portuária emite concentrações de  $MP_{2,5}$  comparáveis a outros portos com grandes complexos industriais. No entanto, as fontes de emissão e as atividades industriais diferem-se substancialmente, o que indica que avaliar a qualidade do ar com base somente na concentração de massa pode ser insuficiente. As concentrações de BC corresponderam, em média, a 16% das concentrações de  $MP_{2,5}$ , predominantemente as maiores concentrações foram nas direções NE e L em 2019 e L e S em 2020, com contribuições tanto do transporte marítimo quanto do terrestre.

Diversos elementos químicos foram identificados na atmosfera do porto de Paranaguá, incluindo espécies de origem antrópica e natural. As concentrações elementares contidas no  $MP_{2,5}$  variam devido às atividades presentes na região, como o tráfego intenso de veículos e atividades industriais. Especificamente, em relação às concentrações de Pb, este apresentou-se abaixo dos valores médios encontrados em outros portos ao redor do mundo. Porém, apresentou um aumento nas concentrações no ano de 2020.

Utilizou-se a ferramenta de Fatoração de Matriz Positiva para identificar fontes de  $MP_{2,5}$ . A solução com cinco fatores apresentou o melhor ajuste, permitindo uma interpretação compatível com a localização do estudo. O modelo identificou a contribuição de cada fator para o  $MP_{2,5}$ , associando-os a fontes específicas, como a indústria de fertilizantes, emissões veiculares e de embarcações.

Os perfis elementares após a GSC-2020 e fator de enriquecimento (FE) indicaram mudanças nas concentrações de elementos químicos nos aerossóis no Porto de Paranaguá entre 2019 e 2020. As concentrações de Ni, V e S diminuíram, enquanto Zn, Pb, Cu, Cr e Mn aumentaram, com destaque para o Pb, que atingiu concentração máxima duas vezes maior em 2020, possivelmente associada ao aumento do tráfego de veículos pesados em 2020.

A razão V/Ni no  $MP_{2,5}$  diminuiu em 2020, indicando redução na contribuição de emissões marítimas, possivelmente devido à regulamentação GSC-2020. A principal fonte de emissão de  $MP_{2,5}$  foi a navegação, com redução significativa em 2020, relacionada à diminuição nas concentrações de vanádio. A porcentagem do  $MP_{2,5}$  primário em relação à massa total de  $MP_{2,5}$  atingiu o pico em 2019, com uma contribuição máxima de aproximadamente 80%. Em 2020, atingiu um pico de 7% de contribuição, o que indicou uma redução significativa.

A bioacessibilidade das espécies elementares do  $MP_{2.5}$  em relação à concentração solúvel em ALF após 24 horas de incubação foi  $Pb > Ni > V$  em 2019 e 2020, com percentuais médios de solubilização variando de 15% para V a 79% para Pb. O vanádio foi o elemento que apresentou o menor percentual médio de solubilização, em torno de 15%. A concentração mássica de V e Ni solubilizados diminuiu em 2020 em comparação com 2019. A fonte de V em Paranaguá foi identificada como emissões de navios, reforçando os benefícios do GSC-2020. A exposição por inalação também diminuiu em 2020 em comparação com 2019, exceto para Pb, que aumentou seguindo a tendência da concentração elementar. No entanto, os valores de HQ e HI dos elementos permaneceram abaixo de 1, o que indica a ausência de efeitos adversos à saúde, considerando a referência.

Em suma, este estudo fornece informações importantes sobre as fontes de  $MP_{2.5}$  na área portuária de Paranaguá e indica os potenciais riscos à saúde associados à exposição a essas partículas e sua composição. Os resultados deste estudo devem ser considerados ao desenvolver estratégias para melhorar a qualidade do ar em áreas portuárias e reduzir os potenciais riscos à saúde associados à exposição ao  $MP_{2.5}$ . Além disso, este estudo apresentou os aspectos positivos da aplicação da normativa GSC-2020 em conjunto com a avaliação da bioacessibilidade do  $MP_{2.5}$ , que possibilitaram uma perspectiva robusta da relação entre as características químicas da atmosfera local e os desfechos à saúde humana, uma análise até então inédita em um porto brasileiro.

## REFERÊNCIAS

ADACHI, K.; TAINOSHO, Y. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. **Environment International**. v. 30, p. 1009-1017, 2004.

ADAMS, M. D.; KANAROGLOU, P. S. Mapping real-time air pollution health risk for environmental management: Combining mobile and stationary air pollution monitoring with neural network models. **Journal of Environmental Management**. v.168, p.133-141,2016.

AGARWAL, A. K.; GUPTA, T.; KOTHARI, A. Particulate emissions from biodiesel VS diesel fuelled compression ignition engine. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 3278–3300, 2011.

AGRAWAL, H.; WELCH, W. A.; MILLER, J. W.; COCKER, D. R. Emission Measurements from a Crude Oil Tanker at Sea. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 19, p. 7098–7103, 2008.

AGRAWAL, H.; EDEN, R.; ZHANG, X.; et al. Primary Particulate Matter from Ocean-Going Engines in the Southern California Air Basin. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 14, p. 5398–5402, 2009.

AEN. Agência Estadual de Notícias. Disponível em: <http://www.aen.pr.gov.br/modules/noticias/article.php?storyid=103422&tit=Parana-e-a-principal-porta-de-entrada-de-fertilizantes-no-Brasil>. Acesso em: 29/03/2020.

AEN. Agência Estadual de Notícias. Disponível em: <http://www.aen.pr.gov.br/modules/noticias/article.php?storyid=106089&tit=Porto-de-Paranagua-faz-85-anos-com-evolucao-na-movimentacao>. Acesso em: 29/03/2020.

AMATO, F.; PANDOLFI, M.; ESCRIG, A.; et al. Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 17, p. 2770–2780, 2009.

AMATO, F.; PANDOLFI, M.; MORENO, T.; et al. Sources and variability of inhalable road dust particles in three European cities. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 37, p. 6777–6787, 2011.

ANP -AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. Resolução nº 789/2019. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/autorizacao-n-789-2019?origin=instituicao>. Acesso em: 29/03/2022.

AL-MASRI, M. S.; AL-KHARFAN, K.; AL-SHAMALI, K. Speciation of Pb, Cu and Zn determined by sequential extraction for identification of air pollution sources in Syria. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 4, p. 753–761, 2006.

ALVER, F.; SARAÇ, B. A.; ALVER ŞAHİN, Ü. Estimating of shipping emissions in the Samsun Port from 2010 to 2015. **Atmospheric Pollution Research**, v. 9, n. 5, p. 822–828, 2018.

ALVES, C. A.; GOMES, J.; NUNES, T.; et al. Size-segregated particulate matter and gaseous emissions from motor vehicles in a road tunnel. **Atmospheric Research**, v. 153, p. 134–144, 2015.

ANASTASOPOLOS, A. T.; SOFOWOTE, U. M.; HOPKE, P. K.; et al. Air quality in Canadian port cities after regulation of low-sulphur marine fuel in the North American Emissions Control Area. **Science of The Total Environment**, v. 791, p. 147949, 2021.

ANDERSON, Jonathan O.; THUNDIYIL, Josef G.; STOLBACH, Andrew. Clearing the air: A review of the effects of particulate matter air pollution on human health. **Journal Medical Toxicology**, v. 8, p. 166-175, 2012.

ANDRADE, Maria F.; MIRANDA, Regina M. M.; FORNARO, Adalgiza; KERR, Americo; OYAMA, Beatriz; ANDRE, Paulo A; SALDIVA, Paulo. Vehicle emissions and PM<sub>2.5</sub> mass concentrations in six Brazilian cities. **Air Quality, Atmosphere and Health**, São Paulo, v. 5, p. 79–88, 2012.

ANJOS, M., LOPES, A.; Sea breeze front identification on the northeastern coast of Brazil and its implications for meteorological conditions in the Sergipe region. **Theor. Appl. Climatol.** p. 2151-2165.

APPA. Administração dos portos de Paranaguá e Antonina, 2020 Disponível em: <http://www.portosdoparana.pr.gov.br/Operacional/listagem-de-estatisticas>. Acesso em: 15/03/2020.

APPA -Administração dos Portos de Paranaguá e Antonina, 2022. Movimentação da APPA mensal e anual- Pátio de Triagem. Setor de Meio ambiente. 2022

ARANA, A. et al. Optimized energy dispersive X-ray fluorescence analysis of atmospheric aerosols collected at pristine and perturbed Amazon Basin sites. **X-Ray Spectrometry**, v. 43, n. 4, p. 228-237, 2014. ISSN 1097-4539.

ATHANASOPOULOU, E., et al. The role of sea-salt emissions and heterogeneous chemistry in the air quality of polluted coastal areas. **Atmos. Chem. Phys.** v. 8, p. 5755–5769, 2008.

AVILA-COSTA, M. R.; COLÍN-BARENQUE, L.; ZEPEDA-RODRÍGUEZ, A.; et al. Ependymal epithelium disruption after vanadium pentoxide inhalation. **Neuroscience Letters**, v. 381, n. 1–2, p. 21–25, 2005.

AZIMI, S.; LUDWIG, A.; THÉVENOT, D. R.; COLIN, J. L. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. **Science of the Total Environment**. v. 308, p. 247-256, 2003.

BAILEY, D.; SOLOMON, G. Pollution prevention at ports: Clearing the air. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 24, n. 7–8, p. 749–774, 2004.

BARBOSA, C. G. G. **Monitoramento de material particulado fino na cidade de Manaus para avaliação de potenciais riscos à saúde da população e caracterização de material particulado em ambiente de florestas (Atto - Amazonian tall tower observatory)-**

**Amazonas, Brasil**, 2014. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Ambiental), Curitiba - PR: UFPR.

BOVÉ, H.; BONGAERTS, E.; SLENDERS, E.; et al. Ambient black carbon particles reach the fetal side of human placenta. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 1–7, 2019.

BOVE, M. C.; BROTTTO, P.; CASSOLA, F.; et al. An integrated PM<sub>2.5</sub> source apportionment study: Positive Matrix Factorisation vs. the chemical transport model CAMx. **Atmospheric Environment**, v. 94, p. 274–286, 2014.

BOWE, B.; XIE, Y.; LI, T.; et al. The 2016 global and national burden of diabetes mellitus attributable to PM<sub>2.5</sub> air pollution. **The Lancet Planetary Health**, v. 2, n. 7, p. e301–e312, 2018.

BEAL, Alexandra. **Avaliação inorgânica de material particulado atmosférico inalável na região norte do Paraná**. 2015. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina e Apucarana. Londrina, 2015.

BEAL, A. **Avaliação de íons e metais em granizo e material particulado atmosférico no sul do Brasil**. Tese (Doutorado em Química) Universidade Estadual de Londrina. Londrina. 2020.

BENCS, L.; HOREMANS, B.; BUCZYŃSKA, A. J.; et al. Seasonality of ship emission related atmospheric pollution over coastal and open waters of the North Sea. **Atmospheric Environment**, v. 7, p. 100077, 2020.

BENZIGER C. P, ROTH GA, MORAN A. E. The Global Burden of Disease Study and the preventable burden of NCD. **Glob Heart** 2016; 11: 393–97.

BLOCK, ML; ELDER A; AUTEN RL, et al. The outdoor air pollution and brain health workshop. **Neurotoxicology** 2012; 33: 972–84.

BOND, T. C., DOHERTY, S. J., FAHEY, D. W., FORSTER, P. M., BERNTSEN, T., DEANGELO, B. J., FLANNER, M. G., GHAN, S., KÄRCHER, B., KOCH, D., KINNE, S.; KONDO, Y.; QUINN, P. K.; SAROFIM, M. C.; SCHULTZ, M. G.; SCHULZ, M.; VENKATARAMAN, C.; ZHANG, H.; ZHANG, S.; BELLOUIN, N.; GUTTIKUNDA, S. K.; HOPKE, P. K.; JACOBSON, M. Z.; KAISER, J. W.; KLIMONT, Z.; LOHMANN, U.; SCHWARZ, J. P.; SHINDELL, D.; STORELVMO, T.; WARREN, S. G.; ZENDER, C. S. Bounding the role of black carbon in the climate system: a scientific assessment. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**. v. 118, p. 5380-5552, 2013.

BORILLO, G. C. **Inventário das emissões veiculares de um motor diesel euro V utilizando biodiesel e variações de pressão e temperatura do ar de admissão**. Tese. (Doutorado Engenharia e Ciencia do Materiais). Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2019.

BOTTASSO, A.; CONTI, M.; COSTACURTA DE SA PORTO, P.; FERRARI, C.; TEI, A. Roads to growth: The Brazilian way. **Research in Transportation Economics**, v. 90, p. 101086, 2021.

BRASIL, MMA (Ministério do Meio Ambiente). **1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários**. MMA: Brasília, 2010. Relatório oficial. Disponível em: [http://www.mma.gov.br/estruturas/163/\\_arquivos/inventario\\_veicular2010\\_163.pdf](http://www.mma.gov.br/estruturas/163/_arquivos/inventario_veicular2010_163.pdf). Acesso em: 15 março 2020.

BRIGGS, N. L.; LONG, C. M. Critical review of black carbon and elemental carbon source apportionment in Europe and the United States. **Atmospheric Environment**. Seattle. v. 144, p. 409-427, set. 2016.

BRITO, J.; RIZZO, L. V.; HERCKES, P.; et al. Physical–chemical characterisation of the particulate matter inside two road tunnels in the São Paulo Metropolitan Area. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, n. 24, p. 12199–12213, 2013.

BROWN, S. G.; EBERLY, S.; PAATERO, P.; NORRIS, G. A. Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results. **Science of the Total Environment**, v. 518–519, p. 626–635, 2015.

CACCIOTTOLO M, WANG X, DRISCOLL I, et al. Particulate air pollutants, APOE alleles and their contributions to cognitive impairment in older women and to amyloidogenesis in experimental models. **Transl Psychiatry** 2017; 7-1022.

CARSLAW, D.C., ROPKINS, K. OPENAIR — An R package for air quality 752 data analysis. **Environmental Modelling & Software**. p. 27–28, 2012.

CASANOVA R, WANG X, REYES J, ET AL. A voxel-based morphometry study reveals local brain structural alterations associated with ambient fine particles in older women. **Neurosci**; 10: 495, 2016.

CASCIO, W.E.; KATWA, L.C.; LINN, W.S.; STRAM, D.O.; ZHU, Y.; CASCIO, J.L.; HINDS, W.C. Effects of vehicle exhaust in aged adults riding on Los Angeles freeways. **American Journal Respiratory Critical Care Medicine**. v. 179, p. 1175-1182, 2009.

CESARI, D.; GENGA, A.; IELPO, P.; et al. Source apportionment of PM 2.5 in the harbour–industrial area of Brindisi (Italy): Identification and estimation of the contribution of in-port ship emissions. **Science of The Total Environment**, v. 497–498, p. 392–400, 2014.

CETESB. Ficha de Informação Toxicológica. São Paulo, 2018.

CETESB. Qualidade do ar no estado de São Paulo. Relatórios 2019. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2020/07/Relat%C3%B3rio-de-Qualidade-do-Ar-2019.pdf>. Acesso em: 15/01/2021.

CHAN, S. H.; VAN HEE, V. C.; BERGEN, S.; et al. Long-term air pollution exposure and blood pressure in the sister study. **Environmental Health Perspectives**, v. 123, n. 10, p. 951–958, 2015.

CHELLAM, S.; KULKARNI, P.; FRASER, M. P. Emissions of organic compounds and trace metals in fine particulate matter from motor vehicles: A tunnel study in Houston, Texas. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 55, n. 1, p. 60–72, 2005.

CHEN, L.H.; KNUTSEN, S.F.; SHAVLIK, D.; BEESON, W.L.; PETERSEN, F.; GHAMSARY, M.; ABBEY, D. The association between fatal coronary heart disease and ambient particulate air pollution: are females at greater risk? **Environmental Health Perspectives**. v. 113, p. 1723-1729, 2005.

CHEN, Rui; HU, Bin; LIU, Ying; XU, Jianxun; YANG, Guosheng; XU, Diandou; CHEN, Chunying. Beyond PM<sub>2.5</sub>: The role of ultrafine particles on adverse health effects of air pollution. **Biochimica et Biophysica Acta**. Beijin. v.1860, p. 2844–2855, mar. 2016.

CHEN, D.; WANG, X.; NELSON, P.; et al. Ship emission inventory and its impact on the PM<sub>2.5</sub> air pollution in Qingdao Port, North China. **Atmospheric Environment**, v. 166, p. 351–361, 2017.

CHIQUETTO, J. B.; ALVIM, D. S.; ROZANTE, J. R.; et al. Impact of a truck Driver's strike on air pollution levels in São Paulo. **Atmospheric Environment**, v. 246, p. 118072, 2021.

CHOW, J.C.; WATSON, J.G.; KUHNS, H.; ETYEMEZHIAN, V.; LOWENTHAL, D.; CROW, D.; KOHL, S.D.; ENGELBRECHT, J.P.; GREEN, M.C. Source profile of industrial, mobile, and area sources in the big bend regional aerosol visibility and observational study. **Chemosphere**. v. 54, p. 185-208, 2004.

CIANI, R. **Um estudo de sensibilidade da fatoração PMF - Positive Matrix Factorization – em relação a medidas de incerteza das variáveis**. Dissertação (Mestrado em Estatística). Universidade de São Paulo. São Paulo, 2016.

COLOMBO, C.; MONHEMIUS, A. J.; PLANT, J. A. Platinum, palladium and rhodium release from vehicle exhaust catalysts and road dust exposed to simulated lung fluids. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 71, p. 722-730, 2008.

COMMUNITIES, E. implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results. **Official Journal of the European Communities**, v. C(2002) 3044, 2002.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução CONAMA 491 de 19 de novembro de 2018. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=740>>. Acesso em: 06 de março de 2019.

CONTINI, D., GENGA, A., CESARI, D., SICILIANO, M., DONATEO, A., BOVE, M.C., et al. Characterization and source apportionment of PM<sub>10</sub> in an urban background site in Lecce. **Atmos. Res.** 95, 40–54, 2010.

CONTINI, D.; GAMBARO, A.; BELOSI, F.; et al. The direct influence of ship traffic on atmospheric PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and PAH in Venice. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 9, p. 2119–2129, 2011.

- CONTINI, D.; GAMBARO, A.; DONATEO, A.; et al. Inter-annual trend of the primary contribution of ship emissions to PM 2.5 concentrations in Venice (Italy): Efficiency of emissions mitigation strategies. **Atmospheric Environment**, v. 102, p. 183–190, 2015.
- CONTINI, D., CESARI, D., GENGA, A., SICILIANO, M., IELPO, P., GUASCITO, M.R. Source apportionment of size-segregated atmospheric particles based on the major watersoluble components in Lecce (Italy). **Sci. Total Environ.** 472, 248–261, 2014.
- 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.
- CORBETT, J. J.; WINEBRAKE, J. J.; GREEN, E. H.; et al. Mortality from Ship Emissions: A Global Assessment. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 24, p. 8512–8518, 2007.
- COSEMANS, G.; KRETZSCHMAR, J.; MENSINK, C. Pollutant roses for daily averaged ambient air pollutant concentrations. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 29, p. 6982–6991, 2008.
- CORBIN, J. C.; MENSAH, A. A.; PIEBER, S. M.; et al. Trace Metals in Soot and PM<sub>2.5</sub> from Heavy-Fuel-Oil Combustion in a Marine Engine. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 11, p. 6714–6722, 2018.
- COUFALÍK, P.; MIKUŠKA, P.; MATOUŠEK, T.; VEČEŘA, Z. Determination of the bioaccessible fraction of metals in urban aerosol using simulated lung fluids. **Atmospheric Environment**, v. 140, p. 469–475, 2016.
- CRAWFORD, J.; COHEN, D. D.; CHAMBERS, S. D.; WILLIAMS, A. G.; ATANACIO, A. Impact of aerosols of sea salt origin in a coastal basin: Sydney, Australia. **Atmospheric Environment**, v. 207, p. 52–62, 2019.
- CRIPPA, M.; JANSSENS-MAENHOUT, G.; GUIZZARDI, D.; VAN DINGENEN, R.; DENTENER, F. Contribution and uncertainty of sectorial and regional emissions to regional and global PM<sub>2.5</sub> health impacts. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 19, n. 7, p. 5165–5186, 2019.
- CROUSE, D. L.; PHILIP, S.; VAN DONKELAAR, A.; et al. A New Method to Jointly Estimate the Mortality Risk of Long-Term Exposure to Fine Particulate Matter and its Components. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 18916, 2016.
- CUI, Y.; JI, D.; HE, J.; KONG, S.; WANG, Y. In situ continuous observation of hourly elements in PM<sub>2.5</sub> in urban beijing, China: Occurrence levels, temporal variation, potential source regions and health risks. **Atmospheric Environment**, v. 222, p. 117164, 2020.
- Da SILVA, L. I. D., YOKOYAMA, L., MAIA, L. B., MONTEIRO, M. I. C., PONTES, F. V. M., CARNEIRO, M. C., & NETO, A. A. Evaluation of bioaccessible heavy metal fractions in

PM10 from the metropolitan region of Rio de Janeiro city, Brazil, using a simulated lung fluid. **Microchemical Journal**, 118, 266-271, 2015.

DANTAS, E. S. K. **Procedimentos analíticos em determinações multi elementares de particulados do aerossol atmosférico para uso em modelo receptor**. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo. São Paulo. 1999.

DAVIES, N. M.; FEDDAH, M. R. A novel method for assessing dissolution of aerosol inhaler products. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 255, n. 1–2, p. 175–187, 2003.

DEARY, M. E.; AMAIBI, P. M.; DEAN, J. R.; ENTWISTLE, J. A. New Insights into Health Risk Assessments for Inhalational Exposure to Metal(loid)s: The Application of Aqueous Chemistry Modelling in Understanding Bioaccessibility from Airborne Particulate Matter. **Geosciences**, v. 11, n. 2, p. 47, 2021.

DENIZ, C.; KILIC, A.; CIVKAROGLU, G. Estimation of shipping emissions in Candarli Gulf, Turkey. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 171, n. 1–4, p. 219–228, 2010.

DING, D.; XING, J.; WANG, S.; LIU, K.; HAO, J. Estimated Contributions of Emissions Controls, Meteorological Factors, Population Growth, and Changes in Baseline Mortality to Reductions in Ambient PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>2.5</sub>-Related Mortality in China, 2013–2017. **Environmental Health Perspectives**, v. 127, n. 6, p. 067009, 2019.

DIONEX CORPORATION. **ICS ion chromatography system operator's manual**. California Dionex Corporation, 2004.

DOCKERY, D.W.; POPE, C.A.; XU, X.; SPENGLER, J.D.; WARE, J.H.; FAY, M.E.; FERRIS, B.G.; SPEIZER, F.E. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. **The New England Journal of Medicine**. v. 329, p. 1753–1759, 1993.

DONS, Evi; INT PANIS, Luc; VAN POPPEL, Martine; THEUNIS, Jan; WILLEMS, Hanny; TORFS, Rudi; WETS, Geert. Impact of timeactivity patterns on personal exposure to black carbon. **Atmospheric Environment**. v. 45, p.3594–3602, mar. 2011.

DONS, Evi; TEMMERMAN, Philip; POPPEL, Martine Van; BELLEMANS, Tom; WETS, Geert; PANIS, Luc Int. Street characteristics and traffic factors determining road users' exposure to black carbon. **Science of the Total Environment**. v. 447, p. 72–79, jan. 2013.

DORMAN, D. C.; STRUVE, M. F.; MARSHALL, M. W.; et al. Tissue Manganese Concentrations in Young Male Rhesus Monkeys following Subchronic Manganese Sulfate Inhalation. **Toxicological Sciences**, v. 92, n. 1, p. 201–210, 2006.

DUAN, J.; WANG, Y.; XIE, X.; et al. Influence of pollutants on activity of aerosol cloud condensation nuclei (CCN) during pollution and post-rain periods in Guangzhou, southern China. **Science of the Total Environment**, v. 642, p. 1008–1019, 2018.

DWIVEDI, D.; AGARWAL, A. K.; SHARMA, M. Particulate emission characterization of a biodiesel vs diesel-fuelled compression ignition transport engine: A comparative study. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 5586-5595, 2006.

ELDER, A.; GELEIN, R.; SILVA, V.; et al. Translocation of inhaled ultrafine manganese oxide particles to the central nervous system. **Environmental Health Perspectives**, v. 114, n. 8, p. 1172–1178, 2006.

ENDRESEN, Ø.; BAKKE, J.; SØRGÅRD, E.; BERGLEN, T. F.; HOLMVANG, P. Improved modelling of ship SO<sub>2</sub> emissions—a fuel-based approach. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 20, p. 3621–3628, 2005.

ERIKSON, K. M.; DORMAN, D. C.; LASH, L. H.; ASCHNER, M. Duration of airborne-manganese exposure in rhesus monkeys is associated with brain regional changes in biomarkers of neurotoxicity. **NeuroToxicology**, v. 29, n. 3, p. 377–385, 2008.

ERIKSON, K. M.; DORMAN, D. C.; LASH, L. H.; ASCHNER, M. Manganese Inhalation by Rhesus Monkeys is Associated with Brain Regional Changes in Biomarkers of Neurotoxicity. **Toxicological Sciences**, v. 97, n. 2, p. 459–466, 2007.

EYRING, V.; ISAKSEN, I. S. A.; BERNTSEN, T.; et al. Transport impacts on atmosphere and climate: Shipping. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 37, p. 4735–4771, 2010.

EYRING, V.; KÖHLER, H. W.; LAUER, A.; LEMPER, B. Emissions from international shipping: 2. Impact of future technologies on scenarios until 2050. **Journal of Geophysical Research D: Atmospheres**, v. 110, n. 17, p. 183–200, 2005b.

EYRING, V.; KÖHLER, H. W.; VAN AARDENNE, J.; LAUER, A. Emissions from international shipping: 1. The last 50 years. **Journal of Geophysical Research D: Atmospheres**, v. 110, n. 17, p. 171–182, 2005a.

FALTA, T.; LIMBECK, A.; KOELLENSPERGER, G.; HANN, S. Bioaccessibility of selected trace metals in urban PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> samples: A model study. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 390, n. 4, p. 1149–1157, 2008.

FANG, W.; YANG, Y.; XU, Z. PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> and health risk assessment for heavy metals in a typical factory for cathode ray tube television recycling, **Environ. Sci. Technol.** v.47, p.12469–12476, 2013.

FINKELSTEIN, M. M.; JERRETT, M. A study of the relationships between Parkinson's disease and markers of traffic-derived and environmental manganese air pollution in two Canadian cities. **Environmental Research**, v. 104, n. 3, p. 420–432, 2007.

FRANKLIN, M.; KOUTRAKIS, P.; SCHWARTZ, J. The role of particle composition on the association between PM<sub>2.5</sub> and mortality. **Epidemiology**, v. 19, p. 680–689, 2008.

FRONTERA, A.; CIANFANELLI, L.; VLACHOS, K.; LANDONI, G.; CREMONA, G. Severe air pollution links to higher mortality in COVID-19 patients: The “double-hit” hypothesis. **Journal of Infection**, v. 81, n. 2, p. 255–259, 2020.

GALVÃO, E. S.; SANTOS, J. M.; LIMA, A. T.; et al. Trends in analytical techniques applied to particulate matter characterization: A critical review of fundamentals and applications. **Chemosphere**, v. 199, p. 546–568, 2018.

GAO, P., GAO, H., ZHANG, Z., OU, C., HANG, J., FAN, Q., HE, C., WU, B., FENG, Y., XING, B. Bioaccessibility and Exposure Assessment of Trace Metals from Urban Airborne Particulate Matter (PM10 and PM2.5) in Simulated Digestive Fluid. **Environmental Pollution**. v.242, p.1669-1677, 2018.

GEHRING, U.; BEELEN, R.; EEFTENS, M.; HOEK, G.; DE HOOGH, K.; DE JONGSTE, J.C.; KEUKEN, M.; KOPPELMAN, G.H.; MELIEFSTE, K.; OLDENWENING, M.; POSTMA, D.S.; VAN ROSSEM, L.; WANG, M.; SMIT, H.A.; BRUNEKREEF, B. Particulate matter composition and respiratory health: the PIAMA birth cohort study. **Epidemiology**. v. 26, p. 300–309, 2015.

GHIO, A.J.; CARRAWAY, M.S.; MADDEN, M.C.; Composition of air pollution particles and oxidative stress in cells, tissues, and living systems. **Journal of Toxicology Environmental Health**. v.15, p.1-21, 2012.

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**, v. 719, p. 134984, 2020.

GODOI, R. H. M. et al. Characterisation of sugar cane combustion particles in the Araraquara region, Southeast Brazil. **Microchimica Acta**, v. 145, n. 1-4, p. 53-56, Apr 2004.

GREGORIS, E.; BARBARO, E.; MORABITO, E.; et al. Impact of maritime traffic on polycyclic aromatic hydrocarbons, metals and particulate matter in Venice air. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 7, p. 6951–6959, 2016.

GREGORIS, E.; MORABITO, E.; BARBARO, E.; et al. Chemical characterization and source apportionment of size-segregated aerosol in the port-city of Venice (Italy). **Atmospheric Pollution Research**, v. 12, n. 2, p. 261–271, 2021.

GUNEY, M., Chapuis, R. P., Zagury, G. J. Lung bioaccessibility of contaminants in particulate matter of geological origin. **Environ Sci Pollut**. v. 23, p. 24422-24434. 2016.

GUNEY, M.; BOURGES, C. M. J.; CHAPUIS, R. P.; ZAGURY, G. J. Lung bioaccessibility of As, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn in fine fraction (< 20 µm) from contaminated soils and mine tailings. **Science of the Total Environment**, v. 579, p. 378–386, 2017.

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

GUTIERREZ, F.B.; ESLAVA MARTINS, S.; HONSCHA, L.C.; DE LIMA BRUM, R.; VARGAS, V.M.F.; MIRLEAN, N. Is There Something in the Air? Sources, Concentrations

and Ionic Composition of Particulate Matter (PM<sub>2.5</sub>) in an Industrial Coastal City in Southern Brazil. **Water, Air, & Soil Pollution**. v. 231: 225, 2020.

GUYTON, A.C.; HALL, J.E. **Tratado de Fisiologia Médica**. 13.ed. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Koogan, 2017. 1014p.

HAIR, J. F. et al. **Análise multivariada de dados**. 5. Porto Alegre: Bookman, 1998.

HAMRA, G. B.; GUHA, N.; COHEN, A.; et al. Outdoor particulate matter exposure and lung cancer: A systematic review and meta-analysis. **Environmental Health Perspectives**, v. 122, n. 9, p. 906–911, 2014.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 7 ed. LTC, 2008.

HARRISON, R.M., JONES, A.M., GIETL, J., YIN, J., GREEN, D.C. Estimation of the contributions of brake dust, tire wear, and resuspension to nonexhaust traffic particles derived from atmospheric measurements. **Environ Sci. Technol.** v. 46 (12), p. 6523–6529, 2012.

HAYS, M. D.; CHO, S.; BALDAUF, R.; SCHAUER, J. J.; SHAFER, M. Particle size distributions of metal and non-metal elements in an urban near-highway environment. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 925-934, 2011.

HE, L.Y.; HU, M.; HUANG, X.F.; ZHANG, Y.H.; TANG, X.Y. Seasonal pollution characteristics of organic compounds in atmospheric fine particles in Beijing. **Science Total of Environment**. v.359, p. 167-176, 2006.

HEAL, Mathew R.; KUMAR, Prashant, HARRISON, Roy M. Particles, air quality, policy and health. **Chemical Society Reviews**. v.41, p. 6606–6630, mar. 2012.

HEALY, R. M.; HELLEBUST, S.; KOURTCHEV, I.; et al. Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Cork Harbour, Ireland using a combination of single particle mass spectrometry and quantitative semi-continuous measurements. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 19, p. 9593–9613, 2010.

HEI. Health Effects Institute. **Understanding the Health Effects of Ambient Ultrafine Particles**. HEI Perspectives. Boston, Massachusetts, 2013.

HELLEBUST, S.; ALLANIC, A.; O'CONNOR, I. P.; et al. Sources of ambient concentrations and chemical composition of PM<sub>2.5</sub>–0.1 in Cork Harbour, Ireland. **Atmospheric Research**, v. 95, n. 2–3, p. 136–149, 2010.

HENRY, R.; NORRIS, G. A.; VEDANTHAM, R.; TURNER, J. R. Source region identification using kernel smoothing. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 11, p. 4090–4097, 2009.

HESS, D.B.; RAY, P.D.; STINSON, A.E.; PARK, J.Y. Determinants of exposure to fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) for waiting passengers at bus stops. **Atmospheric Environment**. v. 44, p. 5174-5182, 2010.

HEUSINKVELD H. J, WAHLE T, CAMPBELL A, et al. Neurodegenerative and neurological disorders by small inhaled particles. **Neurotoxicology** 56: 94–106, 2016.

HIEN, P. D.; BAC, V. T.; THINH, N. T. H. Investigation of sulfate and nitrate formation on mineral dust particles by receptor modeling. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 38, p. 7231–7239, 2005.

HOEK, G.; KRISHNAN, R. M.; BEELEN, R; PETERS, A; OSTRO, B; BRUNEKREEF, B; KAUFMAN, J. D. Long-term air pollution exposure and cardio- respiratory mortality: a review. **Environmental Health**. v. 12, p. 1-15, 2013.

HOFMANN, W.; ASGHARIAN, B. The effect of lung structure on mucociliary clearance and particle retention in human and rat lungs. **Toxicological Sciences**, v. 73, n. 2, p. 448–456, 2003.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 7. Porto Alegre: Bookman, 2009.

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**. v 48, n. 3, p. 301–315, 2004.

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

HOU, S.; ZHENG, N.; TANG, L.; et al. Pollution characteristics, sources, and health risk assessment of human exposure to Cu, Zn, Cd and Pb pollution in urban street dust across China between 2009 and 2018. **Environment International**, v. 128, n. March, p. 430–437, 2019.

HSIAO, T.-C.; CHANG, J.; WANG, J.-Y.; et al. Serum Neurofilament Light Polypeptide is a Biomarker for Inflammation in Cerebrospinal Fluid Caused by Fine Particulate Matter. **Aerosol and Air Quality Research**, 2020.

HSU, S.O.; ITO, K.; LIPPMANN, M. Effects of thoracic and fine PM and their components on heart rate and pulmonary function in COPD patients. **Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology**. v. 21, p. 464-472, 2011.

HUANG, D.; HUA, X.; XIU, G. L.; et al. Secondary ion mass spectrometry: The application in the analysis of atmospheric particulate matter. **Analytica Chimica Acta**, v. 989, p. 1–14, 2017.

HUANG, X., BETHA, R., TAN, L. Y., Balasubramanian, R. Risk assessment of bioaccessible trace elements in smoke haze aerosols versus urban aerosols using simulated lung fluids. **Atmospheric environment**, 125, 505-511, 2016.

HUNG-LUNG, C.; YAO-SHENG, H. Particulate matter emissions from on-road vehicles in a freeway tunnel study. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 26, p. 4014–4022, 2009.

HWANG, I., HOPKE, P.K. Estimation of source apportionment and potential source locations of PM<sub>2.5</sub> at a west coastal IMPROVE site. **Atmos. Environ.** 41, 506–518, 2007.

IARC- International Agency for Research on Cancer. Air Pollution and Cancer, 2013.

ICCT -The International Council on Clean Transportation, 2007. Air Pollution and Greenhouse Gas Emissions from Ocean-going Ships: Impacts, Mitigation Options and Opportunities for Managing Growth. The International Council on Clean Transportation. Disponível em: <http://www.theicct.org>. Acesso em: 10/02/2021.

IMO. Organização Internacional Marítima –Disponível em: <http://www.imo.org/en/About/Pages/Default.aspx>. Acesso em: 10/02/2020.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. DOQ-CGCRE- 008 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE CIDADES). Disponível em: < <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pr/paranagua/panorama>. Acesso em: 01 de maio de 2020.

INSTITUTO PARANAENSE DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL (IPARDES). Caderno estatístico município de Paranaguá, 2020. Disponível em <http://www.ipardes.gov.br/cadernos/MontaCadPdf1.php?Municipio=83200>. Acesso em: 01 de maio de 2020.

IPCC. Climate Change 2013 The Physical Science Basis. Disponível em: [https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/WG1AR5\\_SummaryVolume\\_FINAL.pdf](https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/WG1AR5_SummaryVolume_FINAL.pdf). Acesso em: 15/01/2020.

IVANENKO, N. B. et al. Determination of Trace Elements in Biological Fluids. **Journal of analytical chemistry**, v. 66, p. 784-799, 2011.

JIN, L.; LUO, X.; FU, P.; LI, X. Airborne particulate matter pollution in urban China: A chemical mixture perspective from sources to impacts. **National Science Review**, v. 4, n. 4, p. 593–610, 2017.

JOHANSSON, L.; JALKANEN, J. P.; KUKKONEN, J. Global assessment of shipping emissions in 2015 on a high spatial and temporal resolution. **Atmospheric Environment**, v. 167, p. 403–415, 2017.

JORGE, F. V. Felipe Vanhoni Jorge Fachada Atlântica Sul Do Brasil : Dinâmica E Tendências. , 2009.

JULIEN, C.; ESPERANZA, P.; BRUNO, M.; ALLEMAN, L. Y. Development of an in vitro method to estimate lung bioaccessibility of metals from atmospheric particles. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, n. 3, p. 621–630, 2011.

JUNIOR, G. A. **Determinação de Selênio em água subterânea utilizando a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafita (GFAAS) e geração de hidretos (HGAAS)**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo. São Paulo. 2008.

KANADA, M.; DONG, L.; FUJITA, T.; FUJII, M.; INOUE, T.; HIRANO, Y.; TOGAWA, T.; GENG, Y. Regional disparity and cost effective SO<sub>2</sub> pollution control in China: A case study in 5 mega cities. **Energy Policy**. v. 61, p. 322- 331, jun. 2013.

KARAIVAZOGLU, N. A.; PAPAKOSTA, D. K.; DIVANIDIS, S. Effect of chloride in irrigation water and form of nitrogen fertilizer on Virginia (flue-cured) tobacco. **Field Crops Research**, v. 92, n. 1, p. 61–74, 2005.

KAUR, S.; NIEUWENHUIJSEN, M.; COLVILE, R. Fine particulate matter and carbon monoxide exposure concentrations in urban street transport microenvironments. **Atmospheric Environment**, v. 41. p. 4781-4810. 2007.

KESSLER, C.J., PORTER, T.H., FIRTH, D., SAGER, T.W., 1992. Factor analysis of trends in Texas acidic deposition. *Atmospheric Environment* 26A (6), 1137–1146.

KIOUMOURTZOGLU MA, SCHWARTZ JD, WEISSKOPF MG, et al. Long-term PM<sub>2.5</sub> exposure and neurological hospital admissions in the northeastern United States. **Environ Health Perspect** 2016;124: 23–29.

KLIMONT, Z., KUPIAINEN, K., HEYES, C., PUROHIT, P., COFALA, J., RAFAJ, P., BORKEN- KLEEFELD, J., SCHOPP, W. Global anthropogenic emissions of particulate matter including black carbon. **Atmos. Chem. Phys.** v.17 (14), p. 8681-8723, 2017.

KRUG, F. J.; NOBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. Espectrometria de Absorção Atômica Parte 1 - Fundamentos e Atomização com Chama. **Disciplina de Pós-Graduação**. Espectrometria de Absorção Atômica, ESALQ, 40 p., 2004.

KRUG, F. J.; NOBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. Espectrometria de Absorção Atômica Parte 2 - Fundamentos e Atomização com Chama. **Disciplina de Pós-Graduação**. Espectrometria de Absorção Atômica, ESALQ, 23 p., 2007.

LACK, D. A.; CAPPA, C. D.; LANGRIDGE, J.; et al. Impact of Fuel Quality Regulation and Speed Reductions on Shipping Emissions: Implications for Climate and Air Quality. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 20, p. 9052–9060, 2011.

LACK, D. A.; CORBETT, J. J. Black carbon from ships: a review of the effects of ship speed, fuel quality and exhaust gas scrubbing. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, n. 9, p. 3985–4000, 2012.

LACK, D. A.; CORBETT, J. J.; ONASCH, T.; et al. Particulate emissions from commercial shipping: Chemical, physical, and optical properties. **Journal of Geophysical Research**, v. 114, p. D00F04, 2009.

LACK, D.; LERNER, B.; GRANIER, C.; et al. Light absorbing carbon emissions from commercial shipping. **Geophysical Research Letters**, v. 35, n. 13, p. L13815, 2008.

LACK, D.; MOOSMÜLLER, H.; MCMEEKING, G. R.; CHAKRABARTY, R. K.; BAUMGARDNER, D. Characterizing elemental, equivalent black, and refractory Black carbon

aerosol particles: a review of techniques, their limitations and uncertainties. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. v. 406, p. 99-122, 2014.

LANDRIGAN, P., FULLER, R., ACOSTA, N. J. R., et al. The Lancet Commission on pollution and health. **Lancet**. Vol 391 Fevereiro 3, 2018.

LANG, Y.-H., LI, G., WANG, X.-M.; PENG, P.: Combination of Unmix and PMF receptor model to apportion the potential sources and contributions of PAHs in wetland soils from Jiaozhou Bay, China, **Mar. Pollut. Bull.**, 90(1–2), 129–134, 2015.

LANPHEAR, B. P. Low-level toxicity of chemicals: No acceptable levels? **PLOS Biology**, v. 15, n. 12, p. 2003066, 2017.

LI, B; LEI, X; XIU, G.; GAO, C.; GAO, S.; QIAN, N. Personal exposure to black carbon during commuting in peak and off-peak hours in Shanghai. **Science of the Total Environment**. v. 524–525, p. 237–245, 2015.

LI, N.; HOPKE, P.K.; KUMAR, P.; CLIFF, S.S.; ZHAO, Y.; NAVASCA, C. Source apportionment of time- and size resolved ambient particulate matter. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. v. 129, p.15-20, 2013.

LI, Q.; ZHENG, J.; XU, S.; et al. The neurotoxicity induced by PM<sub>2.5</sub> might be strongly related to changes of the hippocampal tissue structure and neurotransmitter levels. **Toxicology Research**, v. 7, n. 6, p. 1144–1152, 2018.

LI, F.; YAN, J.; WEI, Y.; et al. PM<sub>2.5</sub>-bound heavy metals from the major cities in China: Spatiotemporal distribution, fuzzy exposure assessment and health risk management. **Journal of Cleaner Production**, v. 286, p. 124967, 2021.

LIN, H.; TAO, J.; QIAN, Z. (MIN); et al. Shipping pollution emission associated with increased cardiovascular mortality: A time series study in Guangzhou, China. **Environmental Pollution**, v. 241, p. 862–868, 2018.

LIU, B.; SONG, N.; DAI, Q.; MEI, R.; SUI, B.; BI, X.; FENG, Y. Chemical composition and source apportionment of ambient PM<sub>2.5</sub> during the non-heating period in Taian, China. **Atmospheric Research**. v. 170, p. 23–33, 2016.

LIU, B.; WU, J.; WANG, JING; et al. Chemical characteristics and sources of ambient PM<sub>2.5</sub> in a harbor area: Quantification of health risks to workers from source-specific selected toxic elements. **Environmental Pollution**, v. 268, p. 115926, 2021.

LIU, Q. T. et al. Accumulation of metals, trace elements and semi-volatile organic compounds on exterior window surfaces in Baltimore. **Environmental Pollution**, v. 122, n. 1, p. 51-61, 2003. ISSN 0269-7491.

LIU, S.; KREWSKI, D.; SHI, Y.; CHEN, Y.; BURNETT, R. T. Association between maternal exposure to ambient air pollutants during pregnancy and fetal growth restriction. **Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology**, v. 17, n. 5, p. 426–432, 2007.

- LIU, S.; WU, T.; WANG, Q.; et al. High time-resolution source apportionment and health risk assessment for PM<sub>2.5</sub>-bound elements at an industrial city in northwest China. **Science of The Total Environment**, v. 870, p. 161907, 2023.
- LIU, S.; ZHANG, K. Fine particulate matter components and mortality in Greater Houston: Did the risk reduce from 2000 to 2011? **Science of The Total Environment**, v. 538, p. 162–168, 2015.
- LIU, X.; ZHAI, Y.; ZHU, Y.; CHEN, H.; LI, P.; PENG, C.; XU, B.; LI, C.; ZENG, G. Mass concentration and health risk assessment of heavy metals in size-segregated airborne particulate matter in Changsha. **Science of the Total Environment**, Changsha, v. 517, p. 215–221, 2015.
- LIU, W., WANG, Y., RUSSELL, A., EDGERTON, E. S., Atmospheric aerosol over two urban-rural pairs in the southeastern United States: Chemical composition and possible sources. **Atmos. Environ.**, v. 39, p. 4453-4470, 2005.
- LIU, Y.; HU, J.; WANG, X.; et al. Distribution, bioaccessibility, and health risk assessment of heavy metals in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> during winter heating periods in five types of cities in Northeast China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 214, p. 112071, 2021b.
- LEDOUX, F., KFOURY, A., DELMAIRE, G., ROUSSEL, G., ZEIN, A. E., COURCOT, D. Contributions of local and regional anthropogenic sources of metals in PM<sub>2.5</sub>, at an urban site in northern France. **Chemosphere**. v.181, p.713–724, 2017.
- LOBO, F. A.; GOVEIA, D.; OLIVEIRA, A. P. DE; et al. Comparison of the univariate and multivariate methods in the optimization of experimental conditions for determining Cu, Pb, Ni and Cd in biodiesel by GFAAS. **Fuel**, v. 88, n. 10, p. 1907–1914, 2009.
- LOYOLA, J.; ARBILLA, G.; QUITERIO, S. L.; ESCALEIRA, V.; BELLIDO, A. V. Concentration of Airborne Trace Metals in a Bus Station with a High Heavy-Duty Diesel Fraction. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 7, p. 1343-1350, 2009.
- LOVETT, C.; SHIRMOHAMMADI, F.; SOWLAT, M. H.; SIOUTAS, C. Commuting in Los Angeles: Cancer and Non-cancer Health Risks of Roadway, Light-Rail and Subway Transit Routes. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 18, n. 9, p. 2363–2374, 2018.
- LUCCHINI, R., BENEDETTI, L., BORGHESI, S., GARATTINI, S., PARRINELLO, G., ALESSIO, L. Exposure to neurotoxic metals and prevalence of Parkinsonian syndrome in the area of Brescia. **G. Ital. Med. Lav. Ergon.** v.25, p. 88–89, 2003.
- MACHÁČKOVÁ, L.; ŽEMBERYOVÁ, M. The selection of a chemical modifier for vanadium determination in various types of natural waters by electrothermal atomic absorption spectrometry. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 92, n. 4, p. 405–416, 2012.

MACHADO, Vivian Bauce. **Identificação das fontes de material particulado fino (MP<sub>2,5</sub>) de Porto Alegre**. 2012. 114 f. Dissertação (Ciências Atmosféricas) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

MAGEE SCIENTIFIC. Dual Wavelength Optical Transmissometer Data Acquisition System Manual. 2007. Disponível em: [www.mageescientific.com](http://www.mageescientific.com).

MAMOUDOU, I.; ZHANG, F.; CHEN, Q.; WANG, P.; CHEN, Y. Characteristics of PM<sub>2.5</sub> from ship emissions and their impacts on the ambient air: A case study in Yangshan Harbor, Shanghai. **Science of The Total Environment**, v. 640–641, p. 207–216, 2018.

MARGUÍ, E. et al. High-energy polarized-beam EDXRF for trace metal analysis of vegetation samples in environmental studies. **X-Ray Spectrometry**, v. 35, n. 3, p. 169-177, 2006. ISSN 1097-4539.

MARPLE, V. A.; RUBOW, K. L.; TURNER, W.; SPENGLER, J. D. Low Flow Rate Sharp Cut Impactors for Indoor Air Sampling: Design and Calibration. **JAPCA**, v. 37, n. 11, p. 1303–1307, 1987.

MARTINS, G. A. Estatística geral e aplicada. 3. ed. São Paulo: Atlas, 2009.

MARTINS, L. D.; ANDRADRE, M. F.; FREITAS, E. D.; PRETTO, A.; GATTI, L. V.; ALBUQUERQUE, É. L.; TOMAZ, E.; GUARDANI, M. L.; MARTINS, M. H. R. B.; JUNIAR, O. M. A. Emission Factors for Gas-Powered Vehicles Traveling Through Road Tunnels in São Paulo, Brazil. **Environmental Science Technology**. v. 40, p. 6722-6729, 2006.

MARTINS, L. D.; SILVA JR, C. R.; SOLCI, M. C.; PINTO, J. P.; SOUZA, D. Z.; VASCONCELLOS, P.; GUARIEIRO, L. L. N.; GUARIEIRO, A. L. N.; SOUSA, E. T.; ANDRADE, J. B. Particle emission from heavy duty engine fuelled with blended diesel and biodiesel. **Environ Monit. Assess.** Londrina, v. 184, p. 2663–2676, jun. 2012.

MASIOL, M.; RAMPAZZO, G.; CECCATO, D.; SQUIZZATO, S.; PAVONI, B. Characterization of PM<sub>10</sub> sources in a coastal area near Venice (Italy): An application of factor-cluster analysis. **Chemosphere**, v. 80, n. 7, p. 771–778, 2010.

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

MASSEY, David; KULSHRESTHA, Aditi; TANEJA, Ajay. Particulate matter concentrations and their related metal toxicity in rural residential environment of semi-arid region of India. **Atmospheric Environment**, v. 67, p. 278-286, 2013.

MATOS, G. D. et al. Análise Exploratória em Química Analítica com Emprego de Quimiometria: PCA E PCA de Imagens. **Revista Analytica**, v. 6, p. 38-50, 2003.

MAZZOLI-ROCHA, F.; FERNANDES, S.; EINICKER-LAMAS, M.; ZIN, W. A. Roles of oxidative stress in signaling and inflammation induced by particulate matter. **Cell Biology and Toxicology**, v. 26, n. 5, p. 481–498, 2010.

MCCRACKEN, J.; BACCARELLI, A.; HOXHA, M.; DIONI, L.; MELLY, S.; COULL, B.; SUH H.; VOKONAS, P.; SCHWARTZ, J. Annual Ambient Black Carbon Associated with Shorter Telomeres in Elderly Men: Veterans Affairs Normative Aging Study. **Environmental Health Perspective**. v. 118, p.1564-1570, nov. 2010.

MENDONÇA, R. B. S. **Estudos de espécies metálicas associadas ao MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub> oriundos de emissões veiculares**. 2013. 148 f. Tese (Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

MENDONÇA, Rogete B. S. **Estudos de espécies metálicas associadas ao MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub> oriundos de emissões veiculares**. 2013. 148 f. Tese (Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

MENGATTO, M. F.; NAGAI, R. H. A first assessment of microplastic abundance in sandy beach sediments of the Paranaguá Estuarine Complex, South Brazil (RAMSAR site). **Marine Pollution Bulletin**, v. 177, p. 113530, 2022.

MEO, S. A.; MEMON, A. N.; SHEIKH, S. A.; et al. Effect of environmental air pollution on type 2 diabetes mellitus. **European Review for Medical and Pharmacological Sciences**. v. 19, p. 123-129, 2015.

MERGLER, D., BALDWIN, M., BELANGER, S., LARRIBE, F., BEUTER, A., BOWLER, R., PANISSET, M., EDWARDS, R., DE GEOFFROY, A., SASSINE, M.P., HUDNELL, K. Manganese neurotoxicity, a continuum of dysfunction: results from a community based study. **Neurotoxicology**. v. 20, p. 327–342, 1999.

MERICO, E.; DONATEO, A.; GAMBARO, A.; et al. Influence of in-port ships emissions to gaseous atmospheric pollutants and to particulate matter of different sizes in a Mediterranean harbour in Italy. **Atmospheric Environment**, v. 139, p. 1–10, 2016.

MERK, O., 2014. Shipping Emissions in Ports. International Transport Forum Discussion Papers. Disponível em: [www.internationaltransportforum.org](http://www.internationaltransportforum.org). Acesso em: 29/03/2021.

MIAH, M. R.; IJOMONE, O. M.; OKOH, C. O. A.; et al. The effects of manganese overexposure on brain health. **Neurochemistry International**, v. 135, p. 104688, 2020.

MIDANDER, K., PAN, J., WALLINDER, I. O. & LEYGRAF, C. Metal release from stainless steel particles *in vitro*-influence of particle size. *J Environ Monitor*. 9, 74–81.2007.

MOLDANOVÁ, J.; FRIDELL, E.; POPOVICHEVA, O.; et al. Characterisation of particulate matter and gaseous emissions from a large ship diesel engine. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 16, p. 2632–2641, 2009.

MONTEIL, V.; KWON, H.; PRADO, P.; et al. Inhibition of SARS-CoV-2 Infections in Engineered Human Tissues Using Clinical-Grade Soluble Human ACE2. **Cell**, v. 181, n. 4, p. 905- 913, 2020.

MORAES, Liz M. B. de. **Utilização da técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) na avaliação do material particulado em suspensão na cidade de**

**Limeira-SP.** 2009. 119 f. Tese. (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear e Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

MORENO, T.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; GIBBONS, W. Variations in vanadium, nickel e lanthanoid element concentrations in urban air. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 4569-4579, 2010.

MUELLER, L.; JAKOBI, G.; CZECH, H.; et al. Characteristics and temporal evolution of particulate emissions from a ship diesel engine. **Applied Energy**, v. 155, p. 204–217, 2015.

MUELLER, N.; WESTERBY, M.; NIEUWENHUIJSEN, M. Health impact assessments of shipping and port-sourced air pollution on a global scale: A scoping literature review. **Environmental Research**, v. 216, p. 114460, 2023.

NAKADI, F. V. **Desenvolvimento de procedimentos analíticos para a determinação de não-metals via moléculas diatômicas por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua.** Tese (Doutorado em Química). Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto. 2015.

NASCIMENTO FILHO, Virgílio F. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF). **Deptº de Ciências Exatas/ESALQ Laboratório de Instrumentação Nuclear/CENA.** 1999.

NATALINO, L. **Composição elementar e caracterização química da fração solúvel do MP2.5 presente na atmosfera da região portuária de Paranaguá.** Mografia (Graduação em Engenharia Ambiental). Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2018.

NG, J. C., JUHASZ, A., SMITH, E., NAIDU, R. Assessing the bioavailability and bioaccessibility of metals and metalloids. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p.8802-8825, 2015.

NGAN, F.; STEIN, A.; FINN, D.; ECKMAN, R. Dispersion simulations using HYSPLIT for the Sagebrush Tracer Experiment. **Atmospheric Environment**, v. 186, n. March, p. 18–31, 2018.

NIE, D., WU, Y., CHEN, M., LIU, H., ZHANG, K., GE, P., GE, X. Bioaccessibility and health risk of trace elements in fine particulate matter in different simulated body fluids. **Atmospheric Environment**. v.186, p.1-8, 2018.

NIOSH 5000. Disponível em: <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5000.pdf>. Acesso em 17/07/2019.

NORRIS, G., DUVALL, R., BROWN, S.; BAI, S.: EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide. Available from: <https://www.epa.gov/air-research/epa-positive-matrix-factorization-50-fundamentals-and-user835-guide>, 2014.

NRC- National Research Council. Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools, and Applications. Washington, DC:National Academy Press, 2003.

OBERDÖRSTER, G.; OBERDÖRSTER, E.; OBERDÖRSTER, J. Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles. **Environmental Health Perspectives**. Nova Iorque. v. 113, N. 7, p. 823 – 839, jul. 2005.

OEHHA, C.O. of E.H.H.Assessment., 2015. Air Toxics Hot Spots Program Risk Assessment Guidelines. Office of Environmental Health Hazard Assessment. Disponível em: <https://oehha.ca.gov/air/cnr/notice-adoption-technical-support-document-exposure-assessment-and-stochastic-analysis-aug>. Acesso em 15/01/2022.

OLIVEIRA, M. G. L. **Evolução das distribuições de tamanho em massa e número do aerossol atmosférico em São Paulo**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – Universidade de São Paulo, 2007.

OMRANE, F.; GARGOURI, I.; KHADHRAOUI, M.; ELLEUCH, B.; ZMIROU-NAVIER, D. Risk assessment of occupational exposure to heavy metal mixtures: A study protocol. **BMC Public Health**, v. 18, n. 1, p. 1–11, 2018.

OMM- ORGANIZAÇÃO MUNDIAL METEOROLOGIA. WMO Guidelines on the Calculation of Climate Normals, 2017.

OSTRO, B.; LIPSETT, M.; REYNOLDS, P.; GOLDBERG, D.; HERTZ, A.; GARCIA, C.; HENDERSON, K.D.; BERNSTEIN, L. Long-term exposure to constituents of fine particulate air pollution and mortality: results from the California Teachers Study. **Environmental Health Perspectives**. v. 118, p. 363-369, 2010.

OYAMA, B. S. Identificação de fontes de partículas finas na atmosfera urbana de São Paulo. Dissertação de Mestrado. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – Universidade de São Paulo, 2010.

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

PANDOLFI, M.; GONZALEZ-CASTANEDO, Y.; ALASTUEY, A.; et al. Source apportionment of PM10 and PM2.5 at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 18, n. 2, p. 260–269, 2011.

PARK, Eun-jung; KIM, Dae-seon; PARK, Kwangsik. Monitoring of ambient particles and heavy metals in a residential area of Seoul, Korea. **Environmental Monitoring Assessment**, Seoul, v. 137, p. 441–449, 2008.

PARK, M.; JOO, H. S.; LEE, K.; et al. Differential toxicities of fine particulate matters from various sources. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 17007, 2018.

PATEL, M. M.; CHILLRUD, S.N.; CORREA, J.C.; HAZI, Y.; FEINBERG, M.; KC, D.; PRAKASH, S.; ROSS, J.M.; LEVY, D.; KINNEY, P. Traffic-related particulate matter and acute respiratory symptoms among New York City area adolescents. **Environmental Health Perspectives**. v. 118, p. 1338-1343, 2010.

PATZ, J. A., CAMPBELL-LENDRUM, D., HOLLOWAY, T.; FOLEY, J. A. Impact of regional climate change on human health. **Nature**. v. 438, p. 310–317, 2005.

PEDERSEN, M.; GIORGIS-ALLEMAND, L.; BERNARD, C.; et al. Ambient air pollution and low birthweight: A European cohort study (ESCAPE). **The Lancet Respiratory Medicine**, v. 1, n. 9, p. 695–704, 2013.

PERKIN ELMER - Integrated Platform HGA Graphite Tubes. Disponível em: <https://www.perkinelmer.com/product/graphite-tubes-integrated-platform-pk100-n3110149>. Acesso em: 11/10/2022.

PETZOLD, A.; LAUER, P.; FRITSCH, U.; et al. Operation of Marine Diesel Engines on Biogenic Fuels: Modification of Emissions and Resulting Climate Effects. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 24, p. 10394–10400, 2011.

PETZOLD, A.; OGREN, J. A.; FIEBIG, M.; LAJ, P.; LI, S. M.; BALTENSBERGER, U.; HOLZER-POPP, T.; KINNE, S.; PAPPALARDO, G.; SUGIMOTO, N.; WEHRLI, C.; WIEDENSOHLER, A.; ZHANG, X. Y. Recommendations for reporting “black carbon” measurements. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Beijing, v. 13, p. 8365–8379, ago. 2013.

PEY, J.; PÉREZ, N.; CORTÉS, J.; ALASTUEY, A.; QUEROL, X. Chemical fingerprint and impact of shipping emissions over a western Mediterranean metropolis: Primary and aged contributions. **Science of The Total Environment**, v. 463–464, p. 497–507, 2013.

PÉREZ, N.; PEY, J.; RECHE, C.; CORTÉS, J.; ALASTUEY, A.; QUEROL, X. Impact of harbour emissions on ambient PM10 and PM2.5 in Barcelona (Spain): Evidences of secondary aerosol formation within the urban area. **Science of The Total Environment**. p. 571, p; 237–250, 2016.

PIO, C.A., CASTRO, L.M., CERQUEIRA, M.A., SANTOS, I.M., BELCHIOR, F., SALGUEIRO, M.L. Source assessment of particulate air pollutants measured at the southwest European coast. **Atmos. Environ.** 19, 3309–3320, 1996.

POLEZER, G. **Bioacessibilidade em fluido pulmonar artificial de material particulado nas cidades de Curitiba e Manaus**. Tese (Doutorado Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2019.

POLEZER, G.; OLIVEIRA, A.; POTGIETER-VERMAAK, S.; GODOI, A. F. L.; DE SOUZA, R. A. F.; YAMAMOTO, C. I.; ANDREOLI, R. V.; MEDEIROS, A. S.; MACHADO, C. M. D.; DOS SANTOS, E. O.; DE ANDRE, P. A.; PAULIQUEVIS, T.; SALDIVA, P. H. N.; MARTIN, S. T.; GODOI, R. H. M. The influence that different urban development models has on PM2.5 elemental and bioaccessible profiles. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2019.

POLEZER, G.; POTGIETER-VERMAAK, S.; OLIVEIRA, A.; et al. The new WHO air quality guidelines for PM2.5: predicament for small/medium cities. **Environmental Geochemistry and Health**, 2022.

POLEZER, G.; TADANO, Y. S.; SIQUEIRA, H. V.; et al. Assessing the impact of PM<sub>2.5</sub> on respiratory disease using artificial neural networks. **Environmental Pollution**, v. 235, p. 394–403, 2018.

POLISSAR, A.; HOPKE, P.; MALM, W.; SISLER, J. Atmospheric aerosol over alaska 2. elemental composition and sources. **Journal of Geophysical Research**. v. 103, p.19045-19057, 1998.

POPE III, C A.; MUHLESTEIN J. B; MAY H. T.; DALE, G. R.; ANDERSON, J. L.; HOME, B. D.; Ischemic heart disease events triggered by short-term exposure to fine particulate air pollution. **Coronary Heart Disease**. v. 114, p. 2443–2448. 2006.

POPE III, C. A., BURNETT, R.T., THURSTON, G.D., THUN, M.J., CALLE, E.E., KREWSKI, D. and GODLESKI, J.J. Cardiovascular Mortality and Long-Term Exposure to Particulate Air Pollution. **Clinical Investigation and Reports**. v. 109. p. 71-77. 2004.

POPOVICHEVA, O.; KIREEVA, E.; SHONIJA, N.; et al. Ship particulate pollutants: Characterization in terms of environmental implication. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 11, n. 11, p. 2077, 2009.

PORTOS DO PARANÁ, 2020- Disponível em:<http://www.portosdoparana.pr.gov.br/Noticia/Nova-safra-de-soja-comeca-ser-exportada-por-Paranagua>. Acesso em: 04/07/2021.

PRADO, L. M. L. M. **Controle de qualidade em fermentações para produção de etanol utilizando cromatografia de íons**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo. Piracicaba. 2017.

R Core Team, 2019. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org/>

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

RAES, Frank; DINGENEN, Rita V.; VIGNATI, Elisabetta; WILSON, Julian; PUTAUD, Jean-Philippe; SEINFELD, John H.; ADAMS, Peter. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 4215-4240, abr. 2000.

RAIS, 2022. The risk assessment information system. Disponível em: <http://rais.ornl.gov/>. Acesso em: 15/01/2022.

RAIS. **Formal Toxicity Summary for COPPER: The Risk Assessment Information System** 1992.

REFF, A.; EBERLY, S. I.; BHAVE, P. V. Receptor modeling of ambient particulate matter data using positive matrix factorization: Review of existing methods. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 57, n. 2, p. 146–154, 2007.

REN, H.; YU, Y.; AN, T. Bioaccessibilities of metal(loid)s and organic contaminants in particulates measured in simulated human lung fluids: A critical review. **Environmental Pollution**, v. 265, p. 115070, 2020.

RITZ, B.; WILHELM, M.; HOGGATT, K. J.; GHOSH, J. K. C. Ambient air pollution and preterm birth in the environment and pregnancy outcomes study at the University of California, Los Angeles. **American Journal of Epidemiology**, v. 166, n. 9, p. 1045–1052, 2007.

RONDINI, E. A.; WALTERS, D. M.; BAUER, A. K. Vanadium pentoxide induces pulmonary inflammation and tumor promotion in a strain-dependent manner. **Particle and Fibre Toxicology**, v. 7, n. 1, p. 9, 2010.

RUDRA, C. B.; WILLIAMS, M. A.; SHEPPARD, L.; KOENIG, J. Q.; SCHIFF, M. A. Ambient carbon monoxide and fine particulate matter in relation to preeclampsia and preterm delivery in western Washington state. **Environmental Health Perspectives**, v. 119, n. 6, p. 889–892, 2011.

RUIZ, S.; ARRUTI, A.; FERNÁNDEZ-OLMO, I.; IRABIEN, J. A. Contribution of point sources to trace metal levels in urban areas surrounded by industrial activities in the Cantabria Region (Northern Spain). **Procedia Environmental Sciences**, v. 4, p. 76–86, 2011.

SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R.; YNOUE, R. Y.; MARTINS, L. D.; et al. Vehicular particulate matter emissions in road tunnels in Sao Paulo, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 149, n. 1–4, p. 241–249, 2009.

SARAGA, D. E.; TOLIS, E. I.; MAGGOS, T.; VASILAKOS, C.; BARTZIS, J. G. PM<sub>2.5</sub> source apportionment for the port city of Thessaloniki, Greece. **Science of The Total Environment**, v. 650, p. 2337–2354, 2019.

SAXE, H.; LARSEN, T. Air pollution from ships in three Danish ports. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 24, p. 4057–4067, 2004.

SCHLAERTH, H.; KO, J.; SUGRUE, R.; PREBLE, C.; BAN-WEISS, G. Determining black carbon emissions and activity from in-use harbor craft in Southern California. **Atmospheric Environment**, v. 256, p. 118382, 2021.

SEINFELD, Jhon H.; PANDIS, Spyros N. **Atmospheric chemistry and physics**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2006.

SERRA, P.; FANCELLO, G. Towards the IMO's GHG Goals: A Critical Overview of the Perspectives and Challenges of the Main Options for Decarbonizing International Shipping. **Sustainability**, v. 12, n. 8, p. 3220, 2020.

SHI, T.; MA, J.; ZHANG, Y.; et al. Status of lead accumulation in agricultural soils across China (1979–2016). **Environment International**, v. 129, n. January, p. 35–41, 2019.

SHI, Y.; ZHU, Y.; GONG, S.; et al. PM<sub>2.5</sub>-related premature deaths and potential health benefits of controlled air quality in 34 provincial cities of China during 2001–2017.

**Environmental Impact Assessment Review**, v. 97, p. 106883, 2022.

SHIPNET INFORMATION SYSTEMS. Disponível em: <https://shipnet.com/>. Acesso em: 17/07/2022.

SILVA, M. F.; ASSUNÇÃO, J. V.; ANDRADE, M. F.; PESQUERO, C. Characterization of metal and trace element contents of particulate matter (PM<sub>10</sub>) emitted by vehicles running on Brazilian fuels—hydrated ethanol and gasoline with 22% of anhydrous ethanol. **Journal Toxicology Environmental Health**. v. 73, p. 901-909, 2010.

SINDIADUBOS. Sindicato da indústria de adubos e corretivos agrícolas do Estado do Paraná. **Importação de fertilizantes pelos portos do Paraná em 2019**. Disponível em: <http://www.sindiadubos.org.br/wpcontent/uploads/2020/02/IMPORTA%C3%87%C3%95ES-DE-FERTILIZANTES-PARAN%C3%81-2019-1.pdf>. Acesso em: 29/09/2019.

SINGH, M.; JAQUES, P.A.; SIOUTAS, C. Size distribution and diurnal characteristics of particle bound metals in source and receptor sites of the Los Angeles Basin. **Atmospheric Environment**. v. 36, p. 1675-1689, 2002.

SIPPULA, O., HOKKINEN, J., PUUSTINEN, H., YLI-PIRILA, P., JOKINIEMI, J. Comparison of particle emissions from small heavy fuel oil and wood-fired boilers. **Atmos. Environ. Times**. v. 43, p. 4855-4864, 2009.

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

SLAMA, R.; MORGESTERN, V.; CYRYS, J.; et al. Traffic-related atmospheric pollutants levels during pregnancy and offspring's term birth weight: A study relying on a land-use regression exposure model. **Environmental Health Perspectives**, v. 115, n. 9, p. 1283–1292, 2007.

SLAUGHTER, A.; RAY, S.; SHATTUCK, T.; International Maritime Organization (IMO) 2020- Strategies in a Non-Compliant World, 2019.

SMITH, T. W. P. et al. **Third IMO GHG Study 2014**. International Maritime Organization, London, UK, 2014.

SONG, X. H.; POLISSAR, A. V.; HOPKE, P. K. Sources of fine particle composition in the northeastern US. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 31, p. 5277–5286, 2001.

SORTE, S.; RODRIGUES, V.; BORREGO, C.; MONTEIRO, A. Impact of harbour activities on local air quality: A review. **Environmental Pollution**, v. 257, p. 113542, 2020.

SPOLNIK, Z. et al. Optimization of Measurement Conditions of an Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer with High-Energy Polarized Beam Excitation for Analysis of

Aerosol Filters. **Applied Spectroscopy**, v. 59, n. 12, p. 1465-1469, 2005/12/01 2005. ISSN 0003-7028.

SPURNY, K. R. Chemical mixtures in atmospheric aerosols and their correlation to g diseases and lung cancer occurrence in the general population. **Toxicology Letters**, v. 88, n. 1–3, p. 271–277, 1996.

STAFOGGIA, M.; CESARONI, G.; PETERS, A.; et al. Long-term exposure to ambient air pollution and incidence of cerebrovascular events: Results from 11 European cohorts within the ESCAPE project. **Environmental Health Perspectives**, v. 122, n. 9, p. 919–925, 2014.

STEIN, A.F., DRAXLER, R.R., ROLPH, G.D., STUNDER, B.J.B., COHEN, M.D., NGAN, F. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. **Bull. Am. Meteorol. Soc.** v.96, p. 2059–2077, 2015.

STERNBECK, J.; SJODIN, A. A.; ANDREASSON, K. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension-results from two tunnel studies. **Atmospheric Environment**. v. 36, p. 4735-4744, 2002.

SU, L.; YUAN, Z.; FUNG, J. C. H.; LAU, A. K. H. A comparison of HYSPLIT backward trajectories generated from two GDAS datasets. **Science of the Total Environment**, v. 506–507, p. 527–537, 2015.

TAGHVAEE, S., SOWLAT, M.H., MOUSAVI, A., HASSANVAND, M.S., YUNESIAN, M., NADDAFI, K., SIOUTAS, C. Source apportionment of ambient PM<sub>2.5</sub> in two locations in central Tehran using the Positive Matrix Factorization (PMF) model. **Sci. Total Environ.** 628, 672–686, 2018.

TANG, Z. J., HU, X., CHEN, Y. J., QIAO, J. Q., LIAN, H. Z. Assessment of in vitro inhalation bioaccessibility of airborne particle-bound potentially toxic elements collected using quartz and PTFE filter. **Atmospheric Environment**. v.196, p.118-124, 2019.

TAUCHI, M.; YAMAJI, K.; NAKATSUBO, R.; et al. Evaluation of the effect of Global Sulfur Cap 2020 on a Japanese inland sea area. **Case Studies on Transport Policy**, v. 10, n. 2, p. 785–794, 2022.

THORPE, A.; HARRISON, R.M. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. **Science Total Environment**. v. 400, p. 270-282, 2008.

TORTORA, G. J.; DERRICKSON, B. Princípios de anatomia e fisiologia. 13ª. edição. Guanabara Koogan. Rio de Janeiro, 2017.

TSENG, Y.-L.; WU, C.-H.; YUAN, C.-S.; et al. Inter-comparison of chemical characteristics and source apportionment of PM<sub>2.5</sub> at two harbors in the Philippines and Taiwan. **Science of The Total Environment**, v. 793, p. 148574, 2021.

TURNER, W. A.; OLSON, B. A.; ALLEN, G. A. Calibration of Sharp Cut Impactors for Indoor and Outdoor Particle Sampling. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 50, n. 4, p. 484–487, 2000.

UHEREK, E., HALENKA, T., BORKEN-KLEEFELD, J., BALKANSKI, Y., BERNTSEN, T., BORREGO, C., GAUSS, M., HOOR, P., JUDA-REZLER, K., LELIEVELD, J. Transport impacts on atmosphere and climate: land transport. **Atmos. Environ.** v. 44 (37), p.4772-4816, 2010.

U. S. EPA- Environmental Protection Agency. Integrated Science Assessment for Particulate Matter. 2009.

U. S. EPA- Environmental Protection Agency. National Ambient Air Quality Standards (NAAQS) 1987. Disponível em: < <http://www.epa.gov/air/criteria.html>>. Acesso em: 31 de abr. de 2016.

U.S. EPA – Environmental Protection Agency. Report on the Environment.2008

U.S. EPA- Environmental Protection Agency. Report to Congress on Black Carbon. Department of the Interior, Environment, and Related Agencies Appropriations Act. p. 198 2012.

U.S. EPA. Environmental Protection Agency. **Hazardous Air Pollutants, Health Effects Notebook for Hazardous Air Pollutants.** 2017.

US EPA- Environmental Protection Agency. Exposure Assessment Tools by Routes United States Environmental Protection Agency. 2015. Disponível em: <https://www.epa.gov/expobox/exposure-assessmenttools-routes>. Acesso em: 15/01/2022.

US EPA- Environmental Protection Agency. Exposure Factors Handbook Edition (Final Report). Washington, DC, EPA/600/R-09/052F, 2011.

VALAVANIDIS, 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.** v. 26, p. 339–362, 2008.

VEDACHALAM, S.; BAQUERIZO, N.; DALAI, A. K. Review on impacts of low sulfur regulations on marine fuels and compliance options. **Fuel**, v. 310, p. 122243, 2022.

VIALI, Lori. Teste de hipótese não paramétrico. UFRGS. Porto Alegre, 2008.

VIANA, M. et al. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. **Journal of Aerosol Science**, v. 39, n. 10, p. 827-849, Oct 2008.

VIANA, M.; AMATO, F.; ALASTUEY, A.; et al. Chemical Tracers of Particulate Emissions from Commercial Shipping. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 19, p. 7472–7477, 2009.

VILA BOAS, Daniel S.; **Trabalhadores da cidade de São Paulo expostos à poluição atmosférica: avaliação da genotoxicidade.** 2016. 161 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Medicina da cidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**. 6 ed. LTC, 2008.

VOLK HE, LURMANN F, PENFOLD B, HERTZ-PICCIOTTO I, MCCONNELL R. Traffic related air pollution, particulate matter, and autism. *JAMA Psychiatry* 2013; 70: 71–77.

WANG, S.; HU, G.; YU, R.; SHEN, H.; YAN, Y. Bioaccessibility and source-specific health risk of heavy metals in PM<sub>2.5</sub> in a coastal city in China. *Environmental Advances*, v. 4, p. 100047, 2021.

WANG, X.; KINDZIERSKI, W.; KAUL, P.; SUN, Q. Air pollution and acute myocardial infarction hospital admission in Alberta, Canada: A three-step procedure case-crossover study. *PLoS ONE*, v. 10, n. 7, p. 1–15, 2015.

WANG, X.; SATO, T.; XING, B.; TAMAMURA, S.; TAO, S. Source identification, size distribution and indicator screening of airborne trace metals in Kanazawa, Japan. *Journal of Aerosol Science*, v. 36, n. 2, p. 197–210, 2005.

WANG, X.; SHEN, Y.; LIN, Y.; et al. Atmospheric pollution from ships and its impact on local air quality at a port site in Shanghai. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 19, n. 9, p. 6315–6330, 2019.

WANG, YA-FEN; HUANG, KUO-LIN; LI, CHUN-THE; MI; HSIAO-HSUAN, LUO JIHHAUR; TSAI, PERNG-JY. Emissions of fuel metals content from a diesel vehicle engine. *Atmospheric Environment*, 37, p. 4637–4643, 2003.

WARD, R. **Container terminals in jungle city of Manaus face growing pains**. JOC. The Journal of commerce. 2015.

WEGGEBERG, H.; BENDEN, T. F.; STEINNES, E.; FLATEN, T. P. Element analysis and bioaccessibility assessment of ultrafine airborne particulate matter (PM<sub>0.1</sub>) using simulated lung fluid extraction (artificial lysosomal fluid and Gamble's solution). *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, v. 1, p. 26–35, 2019.

WELLENIUS, G. A.; BURGER, M. R.; BRENT, A C.; SCHWARTZ, J.; SUH, H. H.; KOUTRAKIS, P.; SCHLAUG, G.; GOLD, D. R.; MITTLEMAN, M. A. Ambient Air Pollution and the Risk of Acute Ischemic Stroke. *Arch Intern Med*. v. 172, n. 3, p. 229-234, 2012.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3 ed. Weinheim: WILEY-VCH, 1999.

WEN, J.; WANG, X.; ZHANG, Y.; et al. PM<sub>2.5</sub> source profiles and relative heavy metal risk of ship emissions: Source samples from diverse ships, engines, and navigation processes. *Atmospheric Environment*, v. 191, n. July, p. 55–63, 2018.

WHO- WORLD HEALTH ORGANIZATION 7 million premature deaths annually linked to air pollution. Disponível em: <<http://www.who.int>>. Acesso em: 30/03/2020.

WHO- WORLD HEALTH ORGANIZATION. 9 out of 10 people worldwide breathe polluted air, but more countries are taking action. 2018 Disponível em: <<http://www.who.int>>. Acesso em: 30/03/2020.

WHO- WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air Quality Guidelines: Global Update 2005**. WHO. 2006.

WHO- WORLD HEALTH ORGANIZATION. Disponível em: <https://www.who.int/news/item/22-09-2021-new-who-global-air-quality-guidelines-aim-to-save-millions-of-lives-from-air-pollution>). Acesso em: 07/12/2022.

WHO- WORLD HEALTH ORGANIZATION. Health emergencies coronavirus-covid-19. 2020b. Disponível em: <<https://www.euro.who.int/en/health-topics/health-emergencies/coronavirus-covid-19/news/news/2020/3/who-announces-covid-19-outbreak-a-pandemic>>. Acesso em: 30/03/2021.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for indoor air quality: selected pollutants**. Copenhagen World Health Organization 2010.

WINCKELMANS, E.; COX, B.; MARTENS, E.; et al. Fetal growth and maternal exposure to particulate air pollution More marked effects at lower exposure and modification by gestational duration. **Environmental Research**, v. 140, p. 611–618, 2015.

WINEBRAKE, J. J.; CORBETT, J. J.; GREEN, E. H.; LAUER, A.; EYRING, V. Mitigating the Health Impacts of Pollution from Oceangoing Shipping: An Assessment of Low-Sulfur Fuel Mandates. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 13, p. 4776–4782, 2009.

WINIWARTER, W.; BAUER, H.; CASEIRO, A.; PUXBAUM, H. Quantifying emissions of primary biological aerosol particle mass in Europe. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 7, p. 1403–1409, 2009.

WISEMAN, C. L. S.; ZEREINI, F. Characterizing metal(loid) solubility in airborne PM10, PM2.5 and PM1 in Frankfurt, Germany using simulated lung fluids. **Atmospheric Environment**, v. 89, p. 282–289, 2014.

WORLD POPULATION REVIEW, 2021. Disponível em: <https://worldpopulationreview.com/>. Acesso em: 17/07/2022.

WRAGG, J.; KLINCK, B. The bioaccessibility of lead from Welsh mine waste using a respiratory uptake test. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 42, n. 9, p. 1223–1231, 2007.

WU, S. P.; XU, C.; DAI, L. H.; et al. Source apportionment of PM2.5 at urban and suburban sites in a port city of southeastern China. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 19, n. 9, p. 2017–2031, 2019.

WU, X.; NETHERY, R. C.; SABATH, M. B.; BRAUN, D.; DOMINICI, F. Air pollution and COVID-19 mortality in the United States: Strengths and limitations of an ecological regression analysis. **Science Advances**, v. 6, n. 45, p. eabd4049, 2020.

XIAO, K.; YAO, X.; REN, X.; et al. Transmission characteristics, source apportionment and health risk assessment of PM<sub>2.5</sub> in a typical industrial city in Northwest China. **Urban Climate**, v. 47, p. 101367, 2023.

XU, J.; YANG, F.; YING, X.; WANG, F.; WU, J.; FU, Q. Impact of meteorological conditions on a nine-day particulate matter pollution event observed in December 2013, Shanghai, China. **Particuology**. Xangai, v. 20, p. 69 -79, set. 2015.

XU, L.; JIAO, L.; HONG, Z.; et al. Source identification of PM<sub>2.5</sub> at a port and an adjacent urban site in a coastal city of China: Impact of ship emissions and port activities. **Science of The Total Environment**, v. 634, p. 1205–1213, 2018.

YANG, J.; SAKHVIDI, M. J. Z.; DE HOOGH, K.; et al. Long-term exposure to black carbon and mortality: A 28-year follow-up of the GAZEL cohort. **Environment International**, v. 157, p. 106805, 2021.

YI, Y.; LI, Q.; ZHANG, K.; et al. Highly time-resolved measurements of elements in PM<sub>2.5</sub> in Changzhou, China: Temporal variation, source identification and health risks. **Science of The Total Environment**, v. 853, p. 158450, 2022.

YU, D., WALTERS D.M., ZHU L. Vanadium pentoxide (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) induced mucin production by airway epithelium. **J Physiol Lung Cell Mol Physiol**. v.301, p. 31–9, 2011.

YUAN, C.-S.; WONG, K.-W.; TSENG, Y.-L.; et al. Chemical significance and source apportionment of fine particles (PM<sub>2.5</sub>) in an industrial port area in East Asia. **Atmospheric Pollution Research**, v. 13, n. 4, p. 101349, 2022.

ZHANG, C., ZHANG, Q., WANG, Y. Climatology of hail in China: 1961-2005. **J. Appl. Meteor. Climatol**. v. 47, p.795-804, 2008.

ZHANG, X.; ETO, Y.; AIKAWA, M. Risk assessment and management of PM<sub>2.5</sub>-bound heavy metals in the urban area of Kitakyushu, Japan. **Science of The Total Environment**, v. 795, p. 148748, 2021.

ZHANG, S.; WU, X.; ZHENG, X.; WEN, Y.; WU, Y. Mitigation potential of black carbon emissions from on-road vehicles in China. **Environmental Pollution**, v. 278, p. 116746, 2021b.

ZHANG, Y.; YANG, L.; BIE, S.; et al. Chemical compositions and the impact of sea salt in atmospheric PM<sub>1</sub> and PM<sub>2.5</sub> in the coastal area. **Atmospheric Research**, v. 250, p. 105323, 2021c.

ZHAO, M.; ZHANG, Y.; MA, W.; et al. Characteristics and ship traffic source identification of air pollutants in China's largest port. **Atmospheric Environment**, v. 64, p. 277–286, 2013.

ZHAO, N.; ELSHAREEF, H.; LI, B.; et al. The efforts of China to combat air pollution during the period of 2015–2018: A case study assessing the environmental, health and economic benefits in the Beijing-Tianjin-Hebei and surrounding “2 + 26” regions. **Science of The Total Environment**, v. 853, p. 158437, 2022.

ZATTA, P., LUCCHINI, R., VAN RENSBURG, S.J., TAYLOR, A. The role of metals in neurodegenerative processes: aluminum, manganese, and zinc. **Brain Res. Bull.** v.62, p. 15–28, 2003.

ZENCAK, Z., ELMQUIST, M., GUSTAFSSON, O. Quantification and radiocarbon source apportionment of Black Carbon in atmospheric aerosols using the CTO-375 method. **Atmospheric Environment**. v. 41, n. 36, p. 7895-7906, 2007.

ZHENG, P.; CHEN, Z.; LIU, Y.; et al. Association between coronavirus disease 2019 (COVID-19) and long-term exposure to air pollution: Evidence from the first epidemic wave in China. **Environmental Pollution**, v. 276, p. 116682, 2021.

ZETTERDAHL, M.; MOLDANOVÁ, J.; PEI, X.; PATHAK, R. K.; DEMIRDJIAN, B. Impact of the 0.1% fuel sulfur content limit in SECA on particle and gaseous emissions from marine vessels. **Atmospheric Environment**, v. 145, p. 338–345, 2016.

ZHOU, J.; ITO, K.; LALL, R.; LIPPMANN, M.; THURSTON, G. Time-series analysis of mortality effects of fine particulate matter components in Detroit and Seattle. **Environmental Health Perspectives**. v. 119, p. 461-466, 2011.

ZHU, T.; LI, F.; NIU, W.; et al. Health Risk Assessment of Toxic and Harmful Air Pollutants Discharged by a Petrochemical Company in the Beijing-Tianjin-Hebei Region of China. **Atmosphere**, v. 12, n. 12, p. 1604, 2021.

ZWOLAK, I. Vanadium carcinogenic, immunotoxic and neurotoxic effects: a review of *in vitro* studies. **Toxicology Mechanisms and Methods**, v. 24, n. 1, p. 1–12, 2014.