

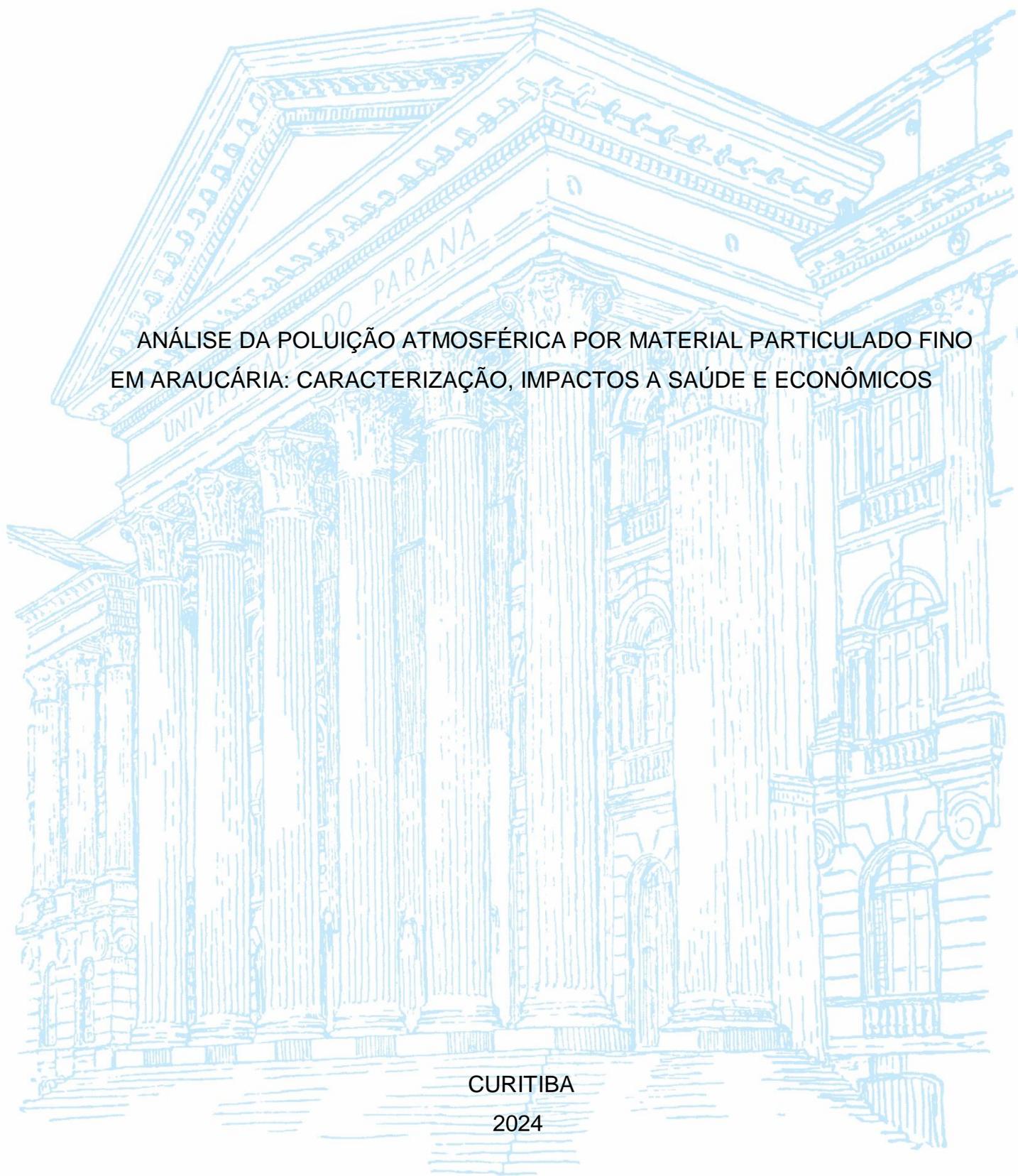
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ATHINA COSTA

ANÁLISE DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA POR MATERIAL PARTICULADO FINO
EM ARAUCÁRIA: CARACTERIZAÇÃO, IMPACTOS A SAÚDE E ECONÔMICOS

CURITIBA

2024





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

TERMO DE APROVAÇÃO DE PROJETO FINAL

ATHINA COSTA

ANÁLISE DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA POR MATERIAL PARTICULADO FINO
EM ARAUCÁRIA: CARACTERIZAÇÃO E IMPACTOS NA SAÚDE.

Projeto Final de Curso, aprovado como requisito parcial para a obtenção do Diploma de Bacharel em Engenharia Ambiental no Curso de Graduação em Engenharia Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, com nota 9,5, pela seguinte banca examinadora:

Documento assinado digitalmente
RICARDO HENRIQUE MORETON GODOI
Data: 13/12/2024 14:16:32-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Orientador(a): _____

Prof. Dr. Ricardo Henrique Moreton Godoi
Departamento de Engenharia Ambiental, UFPR

Membro(a) 1: _____

Prof.^a Dr.^a Cynara de Lourdes da Nobrega Cunha
Departamento de Engenharia Ambiental, UFPR

Membro(a) 2: _____

Prof.^a Dr.^a Yara de Souza Tadano
Departamento de Matemática, UTFPR

Curitiba, 13 de dezembro de 2024

ATHINA COSTA

ANÁLISE DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA POR MATERIAL PARTICULADO FINO
EM ARAUCÁRIA: CARACTERIZAÇÃO, IMPACTOS A SAÚDE E ECONÔMICOS

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

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Henrique Moreton Godoi

CURITIBA

2024

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela saúde e pelo discernimento que Ele me permitiu ter, tanto para a realização desse trabalho como em todos os anos de graduação, o Senhor foi bom sempre.

Agradeço, aos meus pais, Andrea e Sergio, que foram meu apoio. Sem vocês nada disso teria sido possível, obrigada pelos ensinamentos, pelo amor e pela paciência. Ao meu irmão Sergio pelo carinho e pela ajuda, agradeço por estar sempre ao meu lado. A minha querida amiga Luana Valezi, não tenho como agradecer por todas as longas conversas, debates e análises críticas sobre esse trabalho e sobre a vida. Você fez com que eu tivesse coragem de continuar. Carinhosamente ao meu namorado Bruno, que torceu e se orgulhou por mim a cada passo nesse último ano.

Ao meu orientador, professor Ricardo Godoi, que acreditou que eu era capaz de muito mais do que eu imaginava. Agradeço a paciência e por acompanhar e orientar minha jornada acadêmica. Aos colegas, Jessica Silva, Ramom Amim, Gabriela da Costa, Priscila Zorzenão, agradeço todo apoio, todas as explicações e socorros prestados quando eu tive dúvidas. Vocês também são uma parte importante desse trabalho. E aos colegas e técnicos dos laboratórios Lacaut e LabAir, agradeço a ajuda com os equipamentos e com as análises, todos de alguma forma colaboraram para o meu crescimento pessoal e profissional. Especialmente Vanessa e a família, minha gratidão pelo auxílio com a coleta de dados durante o monitoramento, esse apoio foi essencial para o desenvolvimento da pesquisa. Agradeço a disponibilização dos dados da estação de monitoramento da REPAR via Instituto Água e Terra. E minha gratidão à Universidade Federal do Paraná, por acreditar e fomentar a pesquisa séria no Brasil.

“Valeu a pena? Tudo vale a pena
Se a alma não é pequena.” (FERNANDO PESSOA)

RESUMO

A poluição atmosférica por $MP_{2,5}$ possui impacto direto na saúde e grande parte da exposição ocorre nas cidades. Araucária é um município com importância econômica e detém um extenso parque industrial. Frente ao potencial de emissão na região, esse trabalho tem como objetivo avaliar o material particulado fino. Foi amostrado $MP_{2,5}$ de janeiro a maio de 2023 em zona residencial, próxima às indústrias do município. Foram utilizados o sensor de baixo custo PurpleAir e o impactador inercial Harvard e as amostras foram submetidas a análise gravimétrica, de *BlackCarbon*, Fluorescência de Raios-X e Cromatografia Iônica. Utilizando fatores de Risco Relativo foi estimado a mortalidade prematura e através da metodologia *Disability Adjusted Life Years* (DALY) foram calculados anos de vida perdidos para a população com mais de 20 anos para ambos sexos. A partir dessa análise foram estimados os custos ao município relacionados a exposição ao $MP_{2,5}$. A concentração média de $MP_{2,5}$ no ponto de amostragem foi de $7,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, com 11 dias com níveis superiores ao limite diário de $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ da OMS. Na área de interesse, foram identificados 18 elementos constituintes, sendo os mais abundantes níquel, enxofre e potássio. Os resultados mostraram que a área sofre considerável pressão de atividades antropogênicas, como potencial impacto de emissões petroquímicas, de metalurgia e siderurgia, emissões veiculares e da produção de fertilizantes. Olhando para as implicações na saúde, foi estimado um total de 26 mortes prematuras, e utilizando a metodologia DALY, para 186 óbitos por causas naturais estimou-se 80 anos de vida perdidos atribuídos ao $MP_{2,5}$. Nessa avaliação, o sexo masculino entre 20 e 59 anos de idade foi a classe mais impactada por mortalidade por causas naturais, e mulheres em idade avançada foram significativamente mais afetadas para doenças cardiovasculares. Foi estimado o ônus financeiro associado em R\$ 5,9 milhões, em torno de 2% do gasto total do município com saúde. Evidencia-se nesse trabalho que há uma pressão considerável de atividades industriais sobre a qualidade do ar na região, com impactos relevantes na saúde e economia locais.

Palavras-chave: Material particulado fino; Emissões industriais; *Disability Adjusted Life Years*; Purple Air.

ABSTRACT

Air pollution by PM_{2.5} has a direct impact on health and much of the exposure occurs in cities. Araucária is an economically important municipality and has an extensive industrial park. Given the potential for emissions in the region, this study aims to evaluate fine particulate matter. PM_{2.5} was sampled from January to May 2023 in a residential area, close to the municipality's industries. The low-cost PurpleAir sensor and the Harvard inertial impactor were used and the samples were subjected to gravimetric, BlackCarbon, X-ray Fluorescence and Ion Chromatography analysis. Using Relative Risk factors, premature mortality was estimated and through the Disability Adjusted Life Years (DALY) methodology, years of life lost for the population over 20 years of age for both sexes were calculated. From this analysis, the costs to the municipality related to exposure to PM_{2.5} were estimated. The average concentration of PM_{2.5} at the sampling point was 7.5 µg/m³, with 11 days with levels above the WHO daily limit of 15 µg/m³. In the area of interest, 18 constituent elements were identified, the most abundant being nickel, sulfur and potassium. The results showed that the area suffers considerable pressure from anthropogenic activities, such as potential impact from petrochemical emissions, metallurgy and steelmaking, vehicle emissions and fertilizer production. Looking at the health implications, a total of 26 premature deaths were estimated, and using the DALY methodology, for 186 deaths from natural causes, 80 years of life lost were estimated attributable to PM_{2.5}. In this assessment, males between 20 and 59 years of age were the class most impacted by mortality from natural causes, and older women were significantly more affected by cardiovascular diseases. The associated financial burden was estimated at R\$5.9 million, around 2% of the municipality's total health expenditure. This study shows that there is considerable pressure from industrial activities on air quality in the region, with significant impacts on local health and economy.

Keywords: Fine particulate matter; Industrial emissions; Disability Adjusted Life Years; Purple Air.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Tamanho do material particulado em comparação com fio de cabelo humano e grão de areia.	12
FIGURA 2 – Estimativa Global de Mortes em milhões por Poluição como Fator de Risco, 2005-2015	16
FIGURA 3 – Localização do ponto de amostragem na cidade de Araucária e arredores imediatos	26
FIGURA 4 – Sensor PurpleAir utilizado a esquerda e a direita detalhe para os dois contadores de partículas PMS5003.	28
FIGURA 5 – Impactador Inercial Harvard utilizado à esquerda. Peças do IH à direita, (1) base inferior que acomoda o filtro, (2) corpo do equipamento, (3) disco de separação, (4) bocal superior, (5) tampa superior.	30
FIGURA 6 – Dados meteorológicos para os meses de janeiro a maio de 2023.	43
FIGURA 7 – Rosa dos ventos para o período de janeiro a maio de 2023.	43
FIGURA 8 – Boxplot das concentrações médias diárias obtidas pelo sensor PA para janeiro a maio de 2023.	45
FIGURA 9 – Localização do ponto de amostragem e estação RPR, distribuição geográfica de algumas das principais indústrias no município de Araucária.	49
FIGURA 10 – Boxplot da concentração de BC obtida pelo SootScan do dia 01/02 ao dia 20/03, totalizando 15 amostras analisadas.	50
FIGURA 11 -- Impacto econômico (R\$) relacionado a YLL por MP fino, discriminado por faixa etária e causa do óbito, em Araucária em 2023.	66

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Concentração de MP _{2,5} em µg/m ³ determinado por diferentes resoluções normativas para períodos de referência anual e diário.	24
TABELA 2 – Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) em ng/cm ² para os elementos analisados por FRX.	33
TABELA 3 – Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) em mg/L para os íons analisados por cromatografia iônica.	34
TABELA 4 – Valores de referência usados para os cálculos realizados a partir da análise de FRX.	35
TABELA 5 – Expectativa de vida brasileira por faixa etária	40
TABELA 6 – Concentração média e máxima de MP _{2,5} para cada um dos meses de estudo e para o período completo utilizando o sensor PA.	44
TABELA 7 – Concentração elementar, com a média e máxima observada nas amostras, para as análises de FRX.	52
TABELA 8 – Resultado do Fator de Enriquecimento para cada elemento analisado por FRX.	54
TABELA 9 – Resultados para o Índice de Geoacumulação para cada elemento contemplado na análise e porcentagem das amostras válidas.	56
TABELA 10 – Concentração iônica, com a média e máxima observada nas amostras, para as análises de IC.	58
TABELA 11 – Coeficientes de correlação de Pearson entre os íons identificados nas amostras.	59
TABELA 12 – Risco Relativo de Mortalidade RR, Fração Atribuível (FRA) e Mortes Prematuras associadas à exposição de MP _{2,5} para Araucária em 2023.	61
TABELA 13 – YLL atribuído ao MP _{2,5} e Melhoria na Expectativa de vida calculada por causa do óbito, por sexo e por faixa etária para Araucária em 2023.	63

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

BC	- <i>BlackCarbon</i>
BrC	- <i>BrownCarbon</i>
CLA	- Camada Limite Atmosférica
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
DALY	- <i>Disability Adjusted Life Years</i>
DCV	- Doenças cardiovasculares
DSR	- Doenças do sistema respiratório
EC	- <i>European Commission</i>
EPA	- <i>US Environmental Protection Agency</i>
FE	- Fator de Enriquecimento
FRA	- Fração de Risco Atribuível
FRX	- Fluorescência de raio-x
GBD	- <i>Global Burden of Disease</i>
IAT	- Instituto Água e Terra
IBGE	- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IC	- Cromatografia iônica
IH	- Impactador Harvard
Igeo	- Índice de Geoacumulação
LCS	- <i>Low cost sensors</i>
LD	- Limite de detecção
LQ	- Limite de quantificação
MP	- Material Particulado
MP _{1,0}	- Material Particulado menor ou igual a 1,0 µm
MP ₁₀	- Material Particulado menor ou igual a 10 µm
MP _{2,5}	- Material Particulado menor ou igual a 2,5 µm
OMS	- Organização Mundial da Saúde
PA	- PurpleAir
RR	- Risco Relativo
VOLY	- <i>Value of a Life Year</i>
VVE	- Valor estatístico de uma vida
YLL	- Anos de vida perdidos
YLD	- Anos de vida vividos com incapacidade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	10
2.1 OBJETIVO GERAL.....	10
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
3 REVISÃO DE LITERATURA	11
3.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	11
3.2 MATERIAL PARTICULADO	12
3.3 PARTÍCULAS CARBONÁCEAS.....	14
3.4 IMPACTOS NA SAÚDE À EXPOSIÇÃO AO MP _{2,5}	15
3.5 CARACTERIZAÇÃO DE MP AO REDOR DO MUNDO.....	18
3.6 PESQUISAS REALIZADAS NO BRASIL.....	21
3.7 INSTRUMENTOS LEGISLATIVOS	23
4 MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	25
4.2 DADOS METEOROLÓGICOS.....	27
4.3 AMOSTRAGEM DE MATERIAL PARTICULADO	27
4.3.1 Sensor PurpleAir (PA)	27
4.3.2 Impactador Inercial Harvard.....	30
4.3.3 Análises químicas.....	31
4.3.3.1 Black Carbon (BC).....	31
4.3.3.2 Espectrometria de Fluorescência de Raio-X (FRX).....	32
4.3.3.3 Cromatografia Iônica (IC).....	33
4.4 AVALIAÇÃO DE IMPACTO AMBIENTAL	34
4.4.1 Fator de Enriquecimento (FE).....	34
4.4.2 Índice de Geoacumulação (Igeo).....	36
4.5 AVALIAÇÃO DE IMPACTOS À SAÚDE	37
4.5.1 Índice de Risco Relativo (RR).....	37
4.5.2 Método <i>Disability Adjusted Life Years</i> (DALY)	38
4.5.3 Custos à saúde atribuídos à exposição ao MP _{2,5}	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1 DADOS METEOROLÓGICOS.....	42

5.2 QUANTIFICAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO FINO	44
5.2.1 Resultados PurpleAir	44
5.2.2 Resultados Impactador Harvard	45
5.2.3 Concentração de Material Particulado	46
5.2.4 Comparação entre dados PA e RPR	47
5.3 COMPOSIÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO.....	49
5.3.1 Análise de BlackCarbon	49
5.3.2 Análise de Fluorescência de Raio X e Cromatografia	51
5.3.2.1 Composição Elementar	51
5.3.2.2 Fator de Enriquecimento	53
5.3.2.4 Concentração Iônica	57
5.4 IMPACTOS NA SAÚDE.....	61
5.4.1 Análise de Risco.....	61
5.4.2 DALY.....	62
5.4.3 Impactos Econômicos.....	66
6 CONCLUSÕES	68
ANEXO 1 – ZONEAMENTO URBANO DE ARAUCÁRIA.....	78
ANEXO 3 – ROSA DOS VENTOS POR MÊS.....	81
ANEXO 4 – CONCENTRAÇÃO DIÁRIA (A ESQUERDA) E HORÁRIA (A DIREITA) MEDIDAS COM O SENSOR PA PARA CADA MÊS DO PERÍODO DE AMOSTRAGEM	

1 INTRODUÇÃO

Discussões sobre a qualidade do ar têm sido alvo de atenção nos últimos anos devido aos efeitos causados à saúde e ao meio ambiente. Avaliações globais sugerem que ocorram entre 4 e 9 milhões de mortes anualmente e centenas de milhões de anos de vida saudável perdidos relacionados à exposição à poluição do ar (Burnett *et al.*, 2018; Murray *et al.*, 2020; Vohra *et al.*, 2021; WHO, 2021). Informações recentes, da Organização Mundial de Saúde, estimam que cerca de 99% da população global esteja respirando ar poluído, e os países de baixa e média renda são os mais afetados com níveis insalubres de material particulado (WHO, 2023).

Existem estudos que evidenciam a relação entre a exposição à poluição do ar, relacionada a fração fina de material particulado de diâmetro aerodinâmico menor do que 2,5 μm (MP_{2,5}), e a mortalidade por todas as causas, bem como infecções respiratórias agudas, doenças pulmonares como asma e bronquite crônica, efeitos adversos no sistema cardiovascular e sistema nervoso central (Cohen *et al.*, 2017; Orellano *et al.*, 2020; WHO, 2021). Isso porque, o material particulado fino ao ser inalado, devido ao seu tamanho, pode chegar até os alvéolos pulmonares onde ocorrem as trocas de oxigênio com a corrente sanguínea (Turner *et al.*, 2020).

O MP_{2,5} é uma mistura complexa com compostos inorgânicos e orgânicos derivados de fontes naturais e antropogênicas. Dessa maneira, ao avaliar a qualidade do ar em um município industrial, se torna essencial a caracterização química e a determinação da fração de partículas carbonáceas. Inclusive, em regiões industriais, o material particulado pode ser enriquecido por elementos traços de metais potencialmente tóxicos e carcinogênicos, como mostram os trabalhos de Landkocz *et al.* (2017) e Mbengue *et al.* (2015). Nesse sentido é relevante avaliar em diferentes perspectivas, considerando a concentração, a composição química e os efeitos a saúde e econômicos associados.

Como o município de Araucária possui grande importância econômica, pois detém um grande parque industrial, o maior PIB per capita e o segundo maior salário médio dos trabalhadores do estado (IBGE, 2023), ele foi definido com região de interesse. Os índices econômicos revelam um adensamento industrial com enorme potencial de impacto na qualidade do ar, e em consequência, na saúde dos cerca de 152 mil habitantes do município (IBGE, 2023). O Instituto Água e Terra (IAT), órgão responsável pelo monitoramento oficial da qualidade atmosférica do Paraná, indica

que em Araucária existem quatro estações automáticas de monitoramento. No entanto, apenas duas com dados disponíveis para 2023: a estação CSN mantida pela Companhia Siderúrgica Nacional e a estação REPAR mantida pela Petrobrás (IAT, 2023).

Diante disso, o estudo foi desenvolvido no intuito de compreender a heterogeneidade do MP fino, uma questão fundamental para a avaliação dos efeitos na saúde humana, bem como ampliar o conhecimento sobre as condições da qualidade do ar do estado Paraná, em específico do município de Araucária.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta pesquisa foi analisar o material particulado fino (MP_{2,5}) em Araucária, considerando sua origem, os efeitos na saúde da população e os impactos econômicos associados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

As etapas definidas para alcançar o objetivo geral deste trabalho foram:

- Determinar a concentração e composição de MP_{2,5} no ponto de amostragem;
- Avaliar contribuição antropogênica e o grau de contaminação no MP;
- Avaliar os impactos na saúde humana pela estimativa de mortes prematuras e estimar os anos de vida perdidos (YLL) devido a mortes prematuras por causas naturais, doenças cardiovasculares e doenças respiratórias, atribuídas à exposição ao MP_{2,5}, utilizando o método *Disability Adjusted Life Years* (DALY).
- Estimar o ônus financeiro associado a mortalidade prematura, utilizando o indicador valor estatístico de uma vida (VVE).

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A poluição do ar é definida por Seinfeld (2016) como uma situação na qual substâncias resultantes de atividades antrópicas estão presentes em concentrações que podem ter efeitos indesejáveis na saúde humana, para os animais, para a vegetação ou efeitos materiais. Da mesma forma, a resolução CONAMA N° 506 de 2024 diz que um composto atmosférico é considerado um poluente quando em “quantidade, concentração, tempo ou outras características que possam tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora ou prejudicial à segurança ao uso e gozo da propriedade ou às atividades normais da comunidade”.

Estimativas da Organização Mundial da Saúde (OMS) mostram que cerca de 7 milhões de mortes podem ser atribuídas aos efeitos da poluição do ar ambiente e doméstica (WHO, 2021). Ainda, mais de 99% da população global respira níveis insalubres de partículas finas e dióxido de nitrogênio, com valores que excedem os limites das diretrizes da OMS (WHO, 2023). Essa condição é especialmente observada em cidades muito industrializadas. O crescimento industrial e o aumento da demanda por energia são implicações diretas do desenvolvimento econômico e do crescimento populacional. Os processos antropogênicos são intensificados, gerando mudanças no uso do solo, aumentos do tráfego de veículos e da geração de resíduos, resultando em maiores taxas de poluição do ar (Gautam e Bolia, 2020; Landrigan *et al.*, 2018).

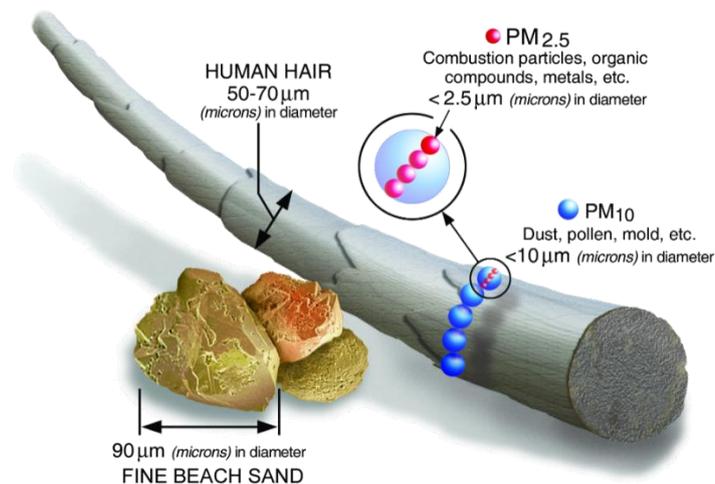
Os poluentes atmosféricos podem, no geral, ser classificados de acordo com o estado físico, em gases e em materiais particulados. Além disso, como primários ou secundários. Os poluentes primários são aqueles que são lançados diretamente na atmosfera, como óxidos de enxofre, monóxido de carbono e compostos orgânicos voláteis. Os poluentes secundários, por outro lado, são aqueles que se formam na atmosfera devido a reações físico-químicas, como o ozônio. Ainda, alguns poluentes são classificados tanto primários quanto secundários, como material particulado e óxidos de nitrogênio (EPA, 2004; Seinfeld, 2016).

3.2 MATERIAL PARTICULADO

Material particulado (MP) é qualquer material sólido ou líquido que em suspensão na atmosfera possui tamanho microscópico (Seinfeld, 2016; WHO, 2021). O MP pode ser classificado quanto a sua origem, revelada pela composição química, ou quanto ao seu mecanismo de formação, que determina a sua forma e tamanho. O tamanho do MP em suspensão é classificado de acordo com o diâmetro aerodinâmico médio e varia de 0,001 μm a 100 μm , FIGURA 1 (EPA, 2004).

Partículas com diâmetro menor ou igual a 10 μm (MP_{10}) são classificadas como a fração inalável grossa, aquelas com diâmetro menor ou igual a 2,5 μm ($\text{MP}_{2,5}$) como a fração inalável fina e com diâmetro menor que 1 μm (MP_1) são denominadas partículas ultrafinas (Baird e Cann, 2011; EPA, 2004; Seinfeld, 2016). Ainda, é o tamanho das partículas que determina os processos de transporte e remoção desses compostos na atmosfera (EPA, 2004; WHO, 2021).

FIGURA 1 – Tamanho do material particulado em comparação com fio de cabelo humano e grão de areia.



FONTE: EPA, (2023).

A concentração do $\text{MP}_{2,5}$ tem relação com as fontes de emissão e com a dinâmica atmosférica. Essa dinâmica é complexa e exerce forte influência na formação de partículas secundárias, fenômenos de transporte, diluição física, processos de remoção e enriquecimento (Pateraki *et al.*, 2012). Um parâmetro que deve ser considerado é a camada limite atmosférica (CLA) que é caracterizada pela região dentro da qual os efeitos diretos da interação com a superfície são significativos, com uma altura que pode variar ao longo do dia de centenas de metros

a quilômetros, contribuindo também para que as concentrações de poluentes sofram variação (NOAA, 2023). A altura da CLA depende da interação entre vários mecanismos, tais como, estratificação térmica (dispersão vertical), regime de vento (dispersão horizontal), efeitos provocados pela topografia (levantamento orográfico) e das taxas de emissões (Stull, 2017). De forma geral, durante o dia, a CLA apresenta uma turbulência mais intensa devido aos fluxos gerados pelo aquecimento da superfície da terra, favorecendo a diluição dos poluentes. Durante a noite, há a formação de uma camada limite mais estável, devido ao resfriamento radiativo da superfície terrestre.

Além disso, a remoção de particulado da atmosfera ocorre por dois mecanismos, por deposição seca, em que as partículas são removidas na ausência de chuva, podendo depositar-se na superfície, e deposição úmida, que remove as partículas pelos processos de rainout (incorporação de partículas na formação da chuva, em processos que ocorrem dentro da nuvem) ou washout (incorporação de partículas em gotas de chuva) (Seinfeld, 2016). Portanto, as concentrações de MP_{2,5} em períodos e estações chuvosas geralmente são menores. Inclusive, Da Costa (2022) constatou que os meses que apresentaram as menores concentrações de MP_{2,5} coincidiram com períodos de alta precipitação, relacionado ao efeito de washout (lavagem) da chuva e a incidência de valores menores de poluição.

Os principais constituintes da fração fina do MP são íons de sulfato, nitrato, amônio, metais, sal marinho em regiões próximas à costa e uma grande variedade de compostos orgânicos (EPA, 2004; Seinfeld, 2016). Já em regiões industriais, o MP_{2,5} pode ser enriquecido por elementos traços de metais potencialmente tóxicos, como Arsênio, Cádmio, Cobalto, Cromo, Ferro, Manganês, Níquel, Chumbo e Estrôncio (Mbengue *et al.*, 2015; Landkocz *et al.*, 2017).

As fontes emissoras de material particulado podem ser naturais, como emissões vulcânicas, dos oceanos, poeira desértica e materiais de caráter orgânico do solo e de vegetais. Mas também, podem ser emissões de origem antropogênica, relacionadas a diversos processos como a queima de combustíveis fósseis, queima de biomassa e práticas agropecuárias (Seinfeld, 2016). Inclusive, pesquisas indicam que ao longo dos anos houve um aumento de material particulado no ambiente aberto (Burnett *et al.*, 2018; WHO, 2006). Isso é especialmente real nas cidades, onde uma fração importante de exposição ocorre, uma vez que há maior concentração de atividades antropogênicas e suas emissões (Landrigan *et al.*, 2018).

O trabalho de Karagulian *et al.* (2015) mostra que, globalmente, a poluição atmosférica urbana por $MP_{2,5}$ tem origem do tráfego (25%), atividades industriais (15%), queima de combustíveis para uso residencial (20%), fontes de origem antrópica desconhecidas (22%) e poeira natural ou sais marinhos (18%). Já para o Brasil, é estimado para áreas urbanas: 34% para o tráfego, 19% industriais, 25% para fontes de origem antrópica desconhecidas e 22% provenientes de poeiras naturais ou sais marinhos (Karagulian *et al.*, 2015). A caracterização química do MP, atrelado às condições físicas e meteorológicas do local de estudo, permite estabelecer a relação entre o poluente e sua atividade geradora. Com esse objetivo, existem métodos que consideram a concentração elementar encontrada no material analisado, como o cálculo do fator de enriquecimento que permite a investigação da influência de fontes antropogênicas no local amostrado.

3.3 PARTÍCULAS CARBONÁCEAS

Partículas carbonáceas são aquelas com cerca de 70% da composição de carbono, e quando na atmosfera são chamadas de fuligem. Essas partículas são subprodutos do processo de combustão incompleta e em suspensão formam uma dispersão coloidal (Avigo *et al.*, 2008; EPA, 2012; Seinfeld, 2016). Elas podem ser subdivididas em Black Carbon (BC) e em Brown Carbon (BrC). O BC se origina principalmente de atividades antropogênicas, como a queima de combustíveis fósseis, desgaste de pneus e processos industriais e é emitido diretamente na atmosfera como frações finas e ultrafinas, onde absorve todos os comprimentos de onda provenientes da radiação solar. Já o BrC é originado da queima de materiais orgânicos, assim como a combustão incompleta de biomassa ou biocombustíveis e absorve apenas a radiação solar ultravioleta (UV) e a visível (Avigo *et al.*, 2008; EPA, 2012; Godoi *et al.*, 2013).

As emissões de BC estão muitas vezes relacionadas a geração de energia, além disso dependem das características da região, como as atividades econômicas e clima, dentre outros fatores. Na Ásia e na África de 60 a 80% das emissões são atribuídas a queima de carvão nas residências e combustão de biomassa, na Europa, América do Norte e na América Latina cerca de 70% são provenientes de motores à diesel (Bond *et al.*, 2013).

Essas partículas carbonáceas, associadas ao $MP_{2,5}$, causam impactos adversos na saúde humana, nos ecossistemas e na visibilidade. Quando se trata dos

efeitos na saúde, devido à composição química e distribuição de tamanho, a fuligem possui deposição ao nível alveolar no sistema respiratório (Avigo *et al.*, 2008). Uma vez inaladas, as partículas carbonáceas provenientes da combustão do diesel promovem a liberação de citocinas, imunoglobulinas e oxidantes específicos, que podem culminar em inflamação, secreção mucosa, vazamento de soro nas vias aéreas e contração da musculatura lisa brônquica (Pandya *et al.*, 2002).

Também, o BC absorve radiação solar, essa absorção depende da extensão em que o BC é misturado com componentes de aerossol, como sulfatos e compostos orgânicos. Em decorrência dessas partículas, com o aquecimento da troposfera, há a indução de respostas climáticas como alteração da formação de nuvens, redução do potencial reflexivo (albedo) da neve e do gelo, alteração das correntes de ar e do regime de precipitação (EPA, 2012; Seinfeld, 2016; Bond *et al.*, 2013).

Outro efeito do $MP_{2,5}$ é redução da visibilidade, principalmente em grandes cidades, com o BC agravando essa situação (EPA, 2004), podem causar danos à vegetação e desgaste de edifícios e de monumentos, afetando o patrimônio histórico-cultural. A deposição de $MP_{2,5}$ resulta em escurecimento e em processos de deterioração em vários tipos de superfícies, dependendo da composição química, da higroscopicidade e solubilidade das partículas, até mesmo a corrosão de vidros e metais quando possuem nitratos e sulfatos ácidos em sua composição (Kontozova-Deutsch *et al.*, 2008).

3.4 IMPACTOS NA SAÚDE À EXPOSIÇÃO AO $MP_{2,5}$

A poluição do ar é reconhecida como uma grande ameaça ambiental à saúde, especialmente o $MP_{2,5}$ como o principal fator de doenças humanas e mortalidade prematura entre os poluentes atmosféricos (WHO, 2021). Avaliações de fatores de risco à saúde que contribuem para a carga global de doenças estimam que a exposição à poluição do ar ambiente é o quarto maior contribuinte para a mortalidade prematura em todo o mundo (POPE *et al.*).

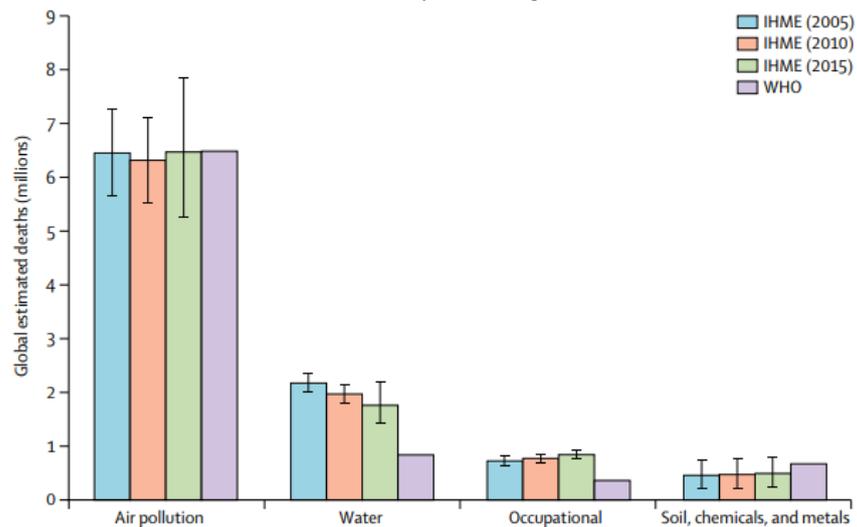
O relatório Global Burden of Disease (GBD) indica que nos últimos anos houve um aumento do risco de exposição à poluição ambiental por material particulado (GBD, 2019). Sendo a poluição do ar (poluição ambiental por material particulado e por ozônio) uma das principais causas de morte e anos de vida ajustados por incapacidade (DALYs) (GBD, 2019; Murray *et al.*, 2020). Anualmente, é estimada a ocorrência de 4 a 9 milhões de mortes e centenas de milhões de anos perdidos de

vida saudável, especialmente em países de baixa e média renda (Burnett *et al.*, 2018; Murray *et al.*, 2020; Vohra *et al.*, 2021; WHO, 2021). No Brasil, a poluição do ar está associada à morte de quase 61 mil pessoas a cada ano (IHME, 2019).

De acordo com Landrigan *et al.* (2018), a estimativa global de mortes associadas à poluição do ar é consideravelmente maior do que aquelas relacionadas a outras formas de poluição e riscos ocupacionais, conforme ilustrado na FIGURA 2.

Os impactos na saúde devido à exposição ao material particulado dependem do tamanho das partículas, concentração e composição química, além do tempo de exposição e suscetibilidade pessoal (Zhang *et al.*, 2021). A bioacessibilidade do MP pode ser associada especialmente ao diâmetro aerodinâmico. O MP₁₀ atinge, principalmente, o trato respiratório superior, se depositando na zona da faringe, já o MP_{2,5} atinge o trato respiratório inferior e pode se depositar desde a laringe até os alvéolos pulmonares (Zoran *et al.*, 2020; Turner *et al.*, 2020). As partículas de MP₁, comportam-se como moléculas de gás, podendo penetrar nos alvéolos e para o tecido pulmonar e sistema circulatório (Zheng *et al.*, 2021).

FIGURA 2 – Estimativa Global de Mortes em milhões por Poluição como Fator de Risco, 2005-2015



FONTE: Landrigan *et al.*, (2018). Dados do GBD (Global Burden of Disease), WHO (World Health Organization) e IHME (Institute for Health Metrics and Evaluation).

Partículas finas, por possuírem maior superfície específica, possuem maior bioacessibilidade. Eventualmente as partículas podem afetar as trocas gasosas pulmonares, ao entrarem nos alvéolos, podem ser captadas e deslocadas para o sistema circulatório (Mbengue *et al.*, 2015; Thurston *et al.*, 2017). Além da distribuição de tamanho, a composição química indica a relevância toxicológica, muitas pesquisas

evidenciam que alguns elementos ligados ao MP causam disfunções no organismo. Alguns desses elementos tem características de bioacumulação, persistência e alta toxicidade, como o As, Cd, Cr, Ni e Pb que têm potencial carcinogênico, enquanto As e Cd têm efeitos teratogênicos potenciais no corpo humano, o chumbo é um elemento tóxico que pode ser prejudicial ao sistema nervoso, hepático e reprodutivo, além do Hg que pode causar danos cerebrais e renais, entre outros (Zhang *et al.*, 2021, Turner *et al.*, 2020).

Vários estudos têm investigado as concentrações de MP_{2,5} na exposição tanto a curto quanto a longo prazo e os efeitos na saúde, incluindo morbidades, mortalidade, anos de vida perdidos (YLL) e redução na expectativa de vida da população. A exposição quando ocorre em um curto prazo, mas com uma concentração muito alta de MP, induzem efeitos agudos na saúde, enquanto a exposição a longo prazo pode gerar efeitos crônicos. Em Nanjing, na China, durante 2016 a 2017, 64 mil YLL foram atribuídos ao MP_{2,5} e uma perda na expectativa de vida de 1,55 anos (Zheng, 2021). Por outro lado, na América do Sul, o trabalho conduzido por Lelieveld *et al.* (2020) apontou que a exposição ao MP_{2,5} resultou em uma redução de 1 ano na expectativa de vida da população.

Há fortes evidências da relação entre a exposição à MP_{2,5} e doenças respiratórias (DSR) e cardiovasculares (DCV), como asma, bronquite, pneumonia, infecções agudas do trato respiratório inferior, doença pulmonar obstrutiva crônica, doença cardíaca isquêmica, câncer de pulmão, doenças de Alzheimer e Parkinson, doenças renais e acidente vascular cerebral, além de outros casos de morte prematura (Cohen *et al.*, 2017; Pope *et al.*, 2018; Turner *et al.*, 2020; Orellano *et al.*, 2020; WHO, 2021).

Na província de Verona, na Itália, Pozzer *et al.* (2018) analisaram as concentrações de MP₁₀ e MP_{2,5} e o impacto na saúde humana no período de 2002 a 2015. Foi estimado a mortalidade anual devido a diferentes doenças atribuíveis a MP_{2,5} para o período e os resultados mostraram que em média 11,3% do total de mortes anuais, cerca de 299 mortes, devido a doenças dos sistemas respiratório e cardiovascular, são atribuíveis à exposição prolongada à poluição do ar.

Ainda, vale citar os trabalhos Thurston *et al.* (2016) e Pope *et al.* (2017) que avaliaram o risco de mortalidade associada à exposição à poluição do ar nos EUA. Ambos os estudos utilizaram dados públicos da “National Health Interview Survey (NHIS)” e as taxas de risco de mortalidade foram estimadas. Os dois estudos

fornece evidências de que riscos elevados de mortalidade, especialmente mortalidade por doenças cardiovasculares, estão associados à exposição de longo prazo à MP_{2,5}.

Conforme pesquisa feita por Lelieveld *et al.* (2015), a poluição atmosférica, especialmente de material particulado fino, é estimada como responsável por 3,3 milhões de mortes prematuras em todo o mundo, podendo chegar a 4,3 milhões até 2050. No Brasil, a poluição do ar, principalmente em decorrência do material particulado, está associada à morte de quase 61 mil pessoas a cada ano, incluindo doenças como câncer de pulmão, ataques cardíacos e derrames cerebrais (IHME, 2019). A EPA indica que tanto a morbidade quanto a mortalidade acarretam custos diretos tanto para o setor público quanto privado de saúde, em decorrência de mortes prematuras, perda de produtividade, despesas médicas, internações e gastos com medicamentos (Miraglia e Gouveia, 2014). O estudo de Miraglia e Gouveia (2014) realizado em 29 regiões metropolitanas brasileiras indicou que a mortalidade prematura relacionada à poluição por MP_{2,5} gerou um custo anual de US\$ 1,7 bilhão no país.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DE MP AO REDOR DO MUNDO

Devido à relevância do material particulado para a avaliação da poluição atmosférica e impactos na saúde, têm sido realizados numerosos estudos em diversos países, que se concentraram em investigar esse parâmetro. O estudo Lou *et al.* (2018), desenvolvido em uma cidade industrial petroquímica no norte da China, caracterizou e avaliou as fontes de MP_{2,5} durante um ano. A concentração média anual de MP_{2,5} foi de 164±79 µg/m³, superando em mais de 4 vezes os Padrões Nacionais de Qualidade do Ar Ambiente da China e em 16 a 17 vezes o padrão da Organização Mundial da Saúde. Foram identificadas seis fontes principais, entre elas a combustão de carvão e a indústria petroquímica, representando 16 % e 15%, respectivamente. As partículas carbonáceas representaram 22% da massa do MP, e as análises sugeriram que a indústria petroquímica foi a maior contribuinte. Ainda, Ni, V e Cr, que são metais pesados com potencial carcinogênico, foram identificados, com Cr excedendo o valor limite dos Padrões de Qualidade do Ar do país.

Orogade *et al.* (2016) investigaram as fontes de MP_{2,5} e MP₁₀ em duas áreas industriais no norte da Nigéria. O estudo foi conduzido durante doze meses, e a concentração média anual para MP_{2,5} foi 136 µg/m³ em uma área industrial de

processamento agrícola e $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em uma área industrial de refinaria. Ambas as localidades excederam o Padrão Nacional Anual de Qualidade do Ar da Nigéria. A principal fonte identificada para a fração foi atribuída ao óleo combustível da geração de energia nas áreas industriais, com esse fator representando 49% da concentração em massa do material. Sendo ainda que o material mostrado foi caracterizado com altas cargas de V, Ni, Cu, Zn, As, Br, Pb e BC.

Na Europa, há uma grande quantidade de estudos consolidados. Alastuey *et al.* (2006) identificaram e caracterizaram quimicamente $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} no sudoeste da Espanha. A cidade sede do trabalho é cercada por três assentamentos industriais. Essas indústrias são de produção de derivados de fosfato, beneficiamento de Cu a partir de sulfetos, indústrias petroquímicas, produção de TiO_2 , produção de NH_3 , Cl, NaOH, entre outras. A concentração média anual obtida para $\text{MP}_{2,5}$ foi $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$. As maiores concentrações para $\text{MP}_{2,5}$ foram detectadas principalmente no inverno como resultado de plumas de emissões industriais sobre a cidade. O $\text{MP}_{2,5}$ analisado apresentou altos valores para fosfatos e arsênio. Ainda, a caracterização completa permitiu identificar que as duas principais fontes da fração fina do material particulado foram a indústria petroquímica e metalúrgica.

Também na Espanha, Moreno *et al.* (2006) identificaram elementos metálicos em material particulado derivado de combustíveis fósseis em um grande centro industrial. A cidade de Puertollano possui usinas de queima de combustíveis fósseis, bem como complexos petroquímicos e de fertilizantes. O estudo foi conduzido no período de um ano e as análises químicas mostraram níveis acima da média de elementos com Sb, Pb, Zn, Ni, V, Cr, Co e Ti. Ainda assim, as concentrações atmosféricas anuais médias de metais regulamentadas pelo limite da União Europeia não foram ultrapassadas no período de estudo.

Os trabalhos de Landkocz *et al.* (2016), Mbengue *et al.* (2015) e Pozzer *et al.* (2018) fornecem importantes percepções sobre o impacto do material particulado na saúde. Landkocz *et al.* (2016) estudaram $\text{MP}_{0,3}$ e $\text{MP}_{2,5}$ quanto a caracterização físico-química, mutagenicidade e citotoxicidade. O trabalho de Landkocz foi conduzido em uma das zonas mais industrializadas da França, na costa norte do país. Foram identificadas várias fontes de MP como a ressuspensão do solo, emissões marinhas, tráfego rodoviário e atividades industriais, principalmente relacionadas à siderurgia e à petroquímica instaladas na região. Os resultados apontaram as propriedades mutagênicas e citotóxicas do MP.

Mbengue *et al.* (2015) avaliaram a bioacessibilidade pulmonar de elementos traço metálicos da fração de MP_{10} e $MP_{2,5}$ na mesma cidade citada anteriormente. Os resultados obtidos mostraram que a bioacessibilidade dos metais associados ao $MP_{2,5}$, variável conforme os elementos, não foi controlada pelas concentrações totais, mas sim pela natureza e tamanho das partículas portadoras de metal. Ou seja, foi concluído que o tamanho da partícula governa não só a taxa de penetração e deposição no sistema respiratório, mas também a bioacessibilidade do metal. Elementos como Cu, Co, Ni, Rb e Sb apresentam importante bioacessibilidade, e os valores são geralmente maiores para as frações de tamanho mais fino do MP.

Qin *et al.* (2006) estudaram as concentrações e fontes de $MP_{2,5}$ em Nova York nos Estados Unidos. Foram delimitados cinco pontos de estudo, em todos identificaram sulfatos, nitratos, poeira do solo e sal marinho. Foi identificado que cerca de 69 a 82% da massa de $MP_{2,5}$ deriva do transporte, e os principais constituintes foram SO_2 , NH_4 e NO representando 54 a 67% da massa do MP. Também foi verificada a queima de madeira como uma fonte de $MP_{2,5}$ em alguns bairros, e identificado a influência da direção do vento trazendo material particulado de usinas de energia movidas a carvão na área de fronteira entre Virgínia Oeste, Ohio e Pensilvânia.

Na outra costa do país, Hasheminassab *et al.* (2014) avaliaram a variabilidade espacial e temporal de fontes de partículas $MP_{2,5}$ no estado da Califórnia. Foram utilizados dados entre 2002 e 2007 em oito locais distintos de amostragem, sendo uma mistura de comunidades urbanas e semi-rurais. Aerossóis secundários, incluindo nitrato de amônio secundário e sulfato de amônio, foram os contribuintes mais abundantes para a massa de $MP_{2,5}$. As emissões veiculares e a queima de biomassa representaram as maiores fontes primárias de material, mas também, fontes pontuais foram identificadas em alguns locais, como fontes de cloro e emissões industriais.

Estudos recentes também têm utilizado tecnologia de sensores de baixo custo combinados com ferramentas de modelagem de dispersão para uma gestão integrada da qualidade do ar. LCS são ferramentas vantajosas em termos de custo, baixa manutenção e facilidade de utilização da interface. No trabalho de López *et al.* (2024) a combinação de sensores de baixo custo PurpleAir e dosímetros passivos foi testada e validada numa área portuária industrial na Espanha. A técnica forneceu resultados valiosos para a gestão da qualidade do ar pelas autoridades. Como é citado no artigo, foi possível reduzir custos e gerar resultados científicos de alta qualidade utilizando

uma abordagem simplificada. Outros exemplos de redes de sensores podem ser encontrados em portos da Estônia, Austrália, Canadá e Espanha (López et al., 2024).

O uso de sensores de baixo custo (LCS) em estudos científicos têm revelado informações importantes sobre as fontes de poluentes e seus impactos ao longo do tempo e do espaço, muitas vezes não identificadas pelas redes de monitoramento, distribuídas de forma esparsa. Os LCS representam uma alternativa eficaz para aumentar a densidade e a cobertura espacial dos dados de poluição. Especificamente, os dados de sensores de baixo custo para monitoramento de $MP_{2,5}$ tem se mostrado uma ferramenta interessante, pois oferecem exatamente essa melhor espacialização com um bom custo-benefício (Nguyen et al., 2024; López et al., 2024; Da Costa, 2022, Barkjohn, et al., 2021)

3.6 PESQUISAS REALIZADAS NO BRASIL

Avaliações do material particulado também têm sido realizadas no Brasil. Pode-se citar o trabalho de Paulino *et al.* (2014), que identificaram e avaliaram metais traços em MP_{10} e $MP_{2,5}$ no complexo petroquímico Duque de Caxias, no Rio de Janeiro, e na área urbanizada do entorno. A área estudada abriga uma refinaria, uma usina termelétrica e diversas indústrias petroquímicas. As concentrações mais significativas encontradas foram para Ca, Mg, Mn, Fe, Cu e Al, tanto na área da petroquímica como nos arredores. Apesar das atividades industriais, os resultados sugeriram que a refinaria e as indústrias não foram as fontes mais relevantes de poluição por metais, e a presença de metais no MP se deu na maioria por emissões do transporte rodoviário e do transporte dentro do parque industrial.

Também, Mimura *et al.*, 2020 avaliou o material particulado atmosférico de uma área industrial na cidade de Juiz de Fora, Minas Gerais. As amostras apresentaram altos teores de Al e Fe, associados principalmente a fontes naturais, mas também para As e Cu, Cd, Pb e Zn, indicando outras fontes como processos industriais e emissões veiculares. O ponto de amostragem foi próximo de uma importante planta de produção de zinco, e além disso, na cidade estão localizadas indústrias de outros segmentos como confecção, móveis, alimentos e bebidas, siderurgia e metalurgia.

Já na cidade de Limeira SP, Canteras e Moreira (2011) estudaram o material particulado emitido de 2008 a 2010. A cidade conta com atividades diversificadas, desde agricultura a indústrias primárias de metalurgia. Os autores identificaram que

as concentrações médias para MP_{10} e $MP_{2,5}$ não excederam os limites regulatórios durante o período de estudo, concentração média anual de $MP_{2,5}$ igual a $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Os elementos predominantes nas amostras analisadas foram S, K, Ca, Fe, Zn e Cr. A partir desses resultados, foi identificado que na fração de material particulado fino, a principal fonte de emissão foi a poeira do solo, responsável por 79%, seguido por emissões veiculares que contribuíram com 13% e emissões industriais com 8%.

No Paraná, o trabalho de Godoi *et al.* (2013) caracterizou o material particulado em cinco escolas próximas a indústrias e rodovias com tráfego intenso em Curitiba, entre 2009 e 2011. As amostras de $MP_{2,5}$ foram segregadas por tamanho e submetidas a análise. Nas escolas localizadas na área urbana houve alta exposição ao material particulado de fontes veiculares. Em uma das escolas, em área suburbana próxima à petroquímica, o principal elemento encontrado foi o enxofre, que é uma substância química presente naturalmente no petróleo e liberado em diferentes processos na planta industrial.

Também no município de Curitiba, Polezer (2015) avaliou a contribuição da poluição atmosférica referente ao $MP_{2,5}$ e determinou possíveis efeitos na saúde relacionados à exposição. O material foi amostrado durante os anos de 2008 a 2015. A principal fonte identificada foi veicular, representando 60% do total, seguido por processo industrial e aerossol secundário, com 13%. Todos os elementos analisados encontram-se enriquecidos (Se, S, Br, Pb, Zn, Cu, Cl, Cr, Ni, K, V, Mn, Fe), com exceção dos elementos de solo (Si, Mg, Al, Ti, Ca). A conclusão da avaliação de riscos à saúde determinou um risco de 100 pessoas desenvolverem câncer a cada 1.000.000 de pessoas ao longo da vida devido à exposição ao $MP_{2,5}$.

Mais recentemente, Costa (2022) especializou a poluição atmosférica por $MP_{2,5}$ em Curitiba, com foco nos efeitos associados à COVID-19. Os dados foram obtidos por uma rede de monitoramento de sensores de baixo custo em nove regiões espalhadas por Curitiba e na cidade metropolitana de Araucária. Todas as regiões apresentaram médias anuais e diárias de $MP_{2,5}$ acima do padrão da OMS no ano de estudo. Ainda, foi relacionado o aumento na mortalidade devido ao $MP_{2,5}$ em 5,8% no local com maior concentração do poluente. Foi estimado que em 2021, o particulado fino foi responsável por 3% das mortes por causas naturais em Curitiba e de 3,7% em Araucária.

Ainda, a pesquisa de Zorzenão (2023) avaliou a heterogeneidade do material particulado fino, proveniente de regiões caracterizadas por extração e beneficiamento

de rochas calcárias. Os principais resultados indicaram concentrações médias anuais de MP_{2,5} acima dos limites estabelecidos pela OMS, esse material foi associado a 2,0 % das mortes prematuras por causas naturais nas cidades de Colombo, e a 3,5 % em Rio Branco do Sul, nos anos de 2021 e 2022. Utilizando o método *Disability-Adjusted Life Years* (DALY) foi estimado gasto de R\$ 19,7 milhões para Colombo e R\$ 7,2 milhões para Rio Branco do Sul, relacionado ao material particulado.

3.7 INSTRUMENTOS LEGISLATIVOS

O padrão de qualidade do ar é definido como um valor da concentração de um poluente na atmosfera, associado a um intervalo de tempo de exposição, para que o meio ambiente e a saúde da população sejam preservados (CONAMA, 2018). Os limites de concentração para cada poluente são estabelecidos para períodos diferentes, uma vez que os impactos na saúde ocorrem em tempos diferentes de exposição (WHO, 2021).

No Brasil, mais recentemente a Resolução CONAMA Nº 506 de 2024 atualizou os padrões de qualidade do ar definidos na Resolução CONAMA Nº 491 de 2018 que dispõe sobre os padrões de qualidade do ar para seis poluentes atmosféricos, os Dióxido de Enxofre (SO₂) e Nitrogênio (NO₂), o Ozônio (O₃), o Monóxido de Carbono (CO), Chumbo (Pb) e Material Particulado (MP). A Resolução Nº 491 revogou e substituiu a Resolução CONAMA Nº 3 de 1990, e na atualização de 2018, foi incluído o monitoramento de MP_{2,5}, até então não contemplado (CONAMA, 2018). A Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA - Environmental Protection Agency) também define os padrões nacionais de qualidade do ar ambiente para os mesmos seis poluentes incluídos na Lei Federal brasileira (EPA, 2023). Já no continente europeu, a Diretiva 2008/50/EC e suas atualizações são mais abrangentes e incluem arsênio, cádmio, níquel, benzeno e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na avaliação da qualidade do ar (EC, 2023).

Na Resolução CONAMA, para a EPA e na Diretiva europeia, o material particulado é classificado em dois grupos de acordo com o seu diâmetro aerodinâmico. Esses grupos são o MP₁₀, partículas com diâmetro aerodinâmico de corte de 10 µm, e o MP_{2,5} com diâmetro aerodinâmico de corte de 2,5 µm. Na Resolução CONAMA ainda são incluídos os parâmetros auxiliares de Partículas Totais em Suspensão (PTS) e material particulado em suspensão na forma de

fumaça, podendo ser utilizados em situações específicas, a critério do órgão ambiental.

A Organização Mundial da Saúde (OMS) também determina os limites de concentração de material particulado. Os valores de referência para MP_{2,5} em 2005 eram de limite de concentração média anual de 10 µg/m³ e média diária de 25 µg/m³ (WHO, 2006). Sendo que em 2021 esses valores foram atualizados e os níveis mais baixos de exposição para os quais há evidências de efeitos adversos à saúde são de 5 µg/m³ anual e 15 µg/m³ diário (WHO, 2021).

Buscando atender aos valores publicados anteriormente pela OMS, em 2005, a Resolução brasileira determinou padrões de qualidade do ar intermediários (PI) que são padrões estabelecidos como valores temporários a serem cumpridos em etapas e o padrão de qualidade do ar final (PF) que seguem os valores da OMS. As determinações legais para concentração de MP_{2,5} da resolução CONAMA Nº 506, da Agência de Proteção Ambiental (USEPA), da Diretiva europeia (Diretiva EC) e da Organização Mundial da Saúde (OMS), podem ser comparadas na TABELA 1.

TABELA 1 – Concentração de MP_{2,5} em µg/m³ determinado por diferentes resoluções normativas para períodos de referência anual e diário.

Normativa	Período de Referência	Concentração de MP _{2,5} (µg/m ³)	
CONAMA	Anual	PI ¹ 20	PF ² 5
	24horas	PI ¹ 60	PF ² 15
OMS	Anual	10 - 5 ³	
	24horas	25 - 15 ³	
EPA - US	Anual	12	
	24horas	35	
Diretiva EC	Anual	20 ⁴	

FONTES: CONAMA (2024), EC (2023), EPA (2023), WHO(2006), WHO (2021).

1 – PI padrão de qualidade do ar intermediário.

2 – PF padrão de qualidade do ar final.

3– Valores relatório 2021.

4– Valor a ser cumprido a partir de 2020.

Os padrões de qualidade são instrumentos de gestão da qualidade do ar e permitem essa regulamentação e avaliação da poluição atmosférica. No Paraná, o

Instituto Água e Terra (IAT), vinculado ao Governo do Estado, é responsável pelo monitoramento oficial. O IAT monitora alguns parâmetros de qualidade do ar desde a década de 80, ainda no início do monitoramento foram analisados três parâmetros: Dióxido de enxofre (SO₂), Partículas Totais em Suspensão (PTS) e Fumaça (IAT, 2023). Atualmente existe a previsão de publicação de relatórios anuais e Boletins Mensais da qualidade do ar em Curitiba e Região Metropolitana, além do Inventário Estadual de Emissões Atmosféricas. No último relatório anual publicado pelo IAT em 2015, foram monitorados os parâmetros: PTS, MP₁₀, Dióxido de enxofre, Monóxido de Carbono, Ozônio e Dióxido de Nitrogênio (IAT, 2023).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Na apresentação dos métodos será descrito a área de estudo e equipamento utilizados para a amostragem e material particulado. Em sequência são descritas as análises químicas realizadas, os índices utilizados para avaliação ambiental e de impactos à saúde.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

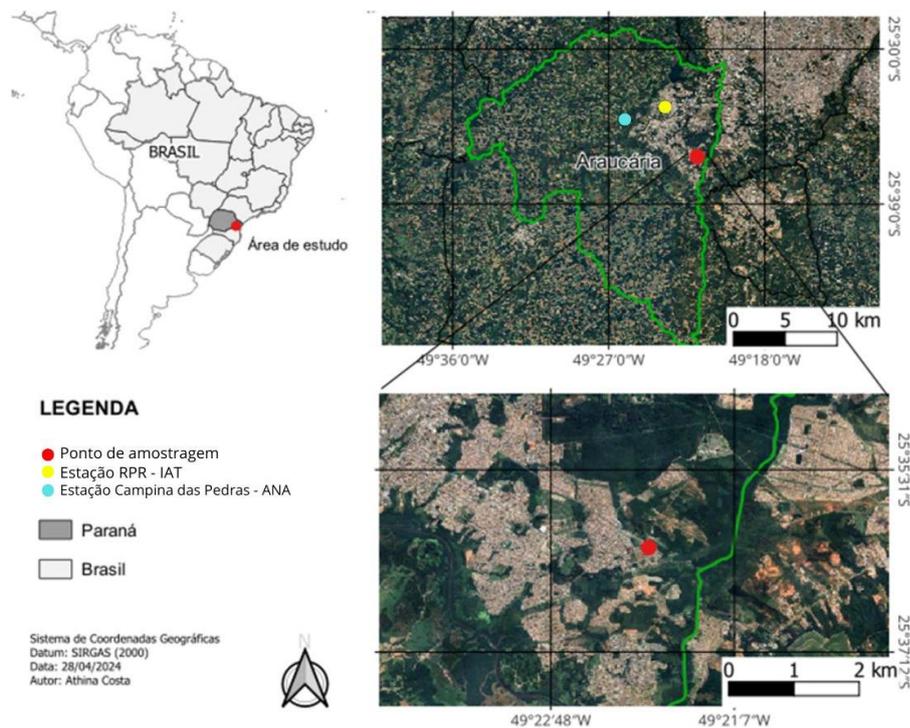
A amostragem de material particulado foi realizada na cidade de Araucária que fica localizada na Região Metropolitana de Curitiba. O município tem 151.666 mil habitantes em uma área 469,240 km² (IBGE, 2022). Araucária representa um polo industrial de extrema importância para o Estado. As atividades industriais são diversas e vale destacar algumas das atividades desenvolvidas no município; Araucária abriga empresas do segmento de siderurgia, metalurgia, refinaria de petróleo, geração termelétrica a gás natural, papel e celulose, madeira, fertilizante e indústrias de plástico. Embora seja uma cidade industrialmente e economicamente desenvolvida, assim como em outras regiões do Paraná, não há um monitoramento especializado da qualidade do ar da região.

Foi a partir da década de 70, com a criação do Centro Industrial de Araucária, que houve um acelerado crescimento populacional e econômico no município. A população urbana passou a superar a rural e a economia que se baseava na agricultura e pecuária passou a ser predominantemente industrial e urbana (Prefeitura de Araucária, 2023). Essa mudança implicou na necessidade de uma melhor organização do espaço. A atualização mais recente do Plano Diretor do município é

de 2020 e a Lei Complementar Nº 25, deste mesmo ano, dispõe sobre o zoneamento de uso e ocupação do solo (Araucária, 2020). O zoneamento é um instrumento básico da política de desenvolvimento e de expansão urbana e organiza o território em zonas, eixos e setores sujeitos a normas específicas. Um mapa detalhado do Zoneamento Urbano de Araucária consta no ANEXO 1.

Para esta pesquisa, o ponto amostral foi definido nas coordenadas 25°36'14.0" S, 49°21'54.0" W DATUM SIRGAS 2000 (-25.6039 S, -49.3650 W) localizado em Zona Residencial (ZR2), a cerca de 4 km do centro da Zona Industrial (ZI1). Uma vez que o interesse do trabalho é avaliar a exposição ao MP_{2,5} da zona residencial próxima às indústrias. De modo que, a área imediatamente ao entorno do ponto de amostragem era composta por propriedades residenciais e vias asfaltadas. Nesse ponto foi instalado o sensor PurpleAir (PA) e o Impactador Harvard (IH). Na FIGURA 3 é possível ver o mapa com a localização de Araucária, e do ponto de amostragem marcado em vermelho.

FIGURA 3 – Localização do ponto de amostragem na cidade de Araucária e arredores imediatos



Fonte: A Autora.

4.2 DADOS METEOROLÓGICOS

Os dados meteorológicos de temperatura, umidade, velocidade e direção dos ventos, utilizados neste trabalho foram cedidos pela Petrobrás REPAR, provenientes da estação de monitoramento automática RPR localizada nas coordenadas -25,55310 S, -49,39139 W DATUM SIRGAS 2000, indicada em amarelo na FIGURA 3. Para o período entre 11/01/2023 e 18/01/2023 não há dados de umidade e temperatura disponíveis. Essa estação RPR faz parte da rede de monitoramento do IAT e é mantida pela REPAR, está localizada a cerca de 7 km do ponto de amostragem. A rosa dos ventos para o período de estudo foi elaborada com o auxílio do software Lakes Environmental WRPLOT View Freeware e será apresentada nos resultados (Lakes, 2023).

Informações de precipitação para Araucária foram obtidas do Sistema de Informações Hidrológicas do Instituto Água e Terra (IAT) para a estação Campina das Pedras, Araucária. A estação pertence à Agência Nacional de Águas e está localizada nas coordenadas -25.57444 S, -49.42972 W DATUM SIRGAS 2000, indicada em azul na FIGURA 3 a cerca de 8 km do ponto de amostragem.

4.3 AMOSTRAGEM DE MATERIAL PARTICULADO

A amostragem de material particulado foi realizada utilizando o sensor PurpleAir (PA) que operou do dia 01/01/2023 até 31/05/2023, contemplando 150 dias de amostragem, e o Impactador Harvard (IH) que operou do dia 01/02/2023 até dia 23/05/2023 com um total de 110 dias de amostragem. O monitoramento foi realizado ao total por cinco meses, o que não permite observar as variações sazonais meteorológicas e de emissões na área de interesse, e representa uma limitação importante do presente estudo.

4.3.1 Sensor PurpleAir (PA)

Para a amostragem foi utilizado o sensor de baixo custo, LCS *low-cost sensor*, da empresa PurpleAir, o PA-II-SD (PA); esse tipo de sensor faz parte de uma extensa rede global de monitoramento com mais de 30.000 sensores online, são amplamente utilizados por indivíduos, comunidades e outras organizações.

Inclusive, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) emprega sensores PurpleAir para o monitoramento de focos de incêndio (Barkjohn *et al.*, 2021). Em Sydney, na Austrália também há uma rede de LCS implantada pelos órgãos governamentais e entre esses dispositivos, os sensores Purple Air são

avaliados como altamente confiáveis, fáceis de implantar, manter e reparar, os sensores têm altos coeficientes de correlação e podem medir episódios variantes de altas concentrações (Nguyen *et al.*, 2024).

O uso de sensores de baixo custo tem surgido na última década como uma alternativa para o monitoramento espacializado da poluição atmosférica, uma vez que possibilitam a coleta de elevada quantidade de dados em alta resolução temporal (Barkjohn *et al.*, 2021). Atualmente é possível acessar dados online de qualidade do ar baseada nas concentrações de material particulado de todas as regiões do mundo através da plataforma Real Time Map PurpleAir (PurpleAir, 2024)

O sensor PA-II-SD (FIGURA 4) contém dois contadores de partículas a laser PMS5003 Plantower Pequim Co. Ltd., nesse sistema o laser reflete nas partículas de tamanho de interesse e fornece dados com resolução de $\mu\text{g}/\text{m}^3$. A similaridade ou diferença nas concentrações de $\text{MP}_{2,5}$ obtidas dos dois sensores PMS5003, chamados A e B, permitem a avaliação da eficiência e validade das medidas (Purpleair, 2023).

Ainda, no PA-II-SD, há acoplado um sensor de pressão, temperatura e umidade da Bosch Sensortec GmbH BME280 e um processador habilitado para Wi-Fi ESP8266, que permite que os dados sejam salvos e acessados com uma frequência de 2 minutos (Barkjohn *et al.*, 2021; Purpleair, 2023). O sensor PA necessita de energia elétrica e conexão Wi-Fi, porém também possui um micro SD interno que salva as medidas caso a rede Wi-Fi seja desconectada.

FIGURA 4 – Sensor PurpleAir utilizado a esquerda e a direita detalhe para os dois contadores de partículas PMS5003.



Fonte: A Autora.

Um aspecto que precisa de atenção ao utilizar sensores ópticos como o PA é a influência das condições meteorológicas, uma vez que, fatores como temperatura e

umidade, além das características físico-químicas dos aerossóis, alteram sensivelmente as medidas de MP nesse tipo de equipamento (Barkjohn *et al.*, 2021). Pesquisas mostraram que a umidade desempenha um papel importante nas medidas, pois o aumento da umidade do ambiente ocasiona um crescimento higroscópico do material particulado. Esse crescimento gera um maior coeficiente de dispersão da luz e, portanto, um aumento da massa medida pelos sensores (Barkjohn *et al.*, 2021).

Em busca de uma equação de correção única, foi publicada uma pesquisa em conjunto com a EPA, o modelo de correção desenvolvido utiliza a média dos dados dos sensores dados pelo canal MP_{cf1} (PA_{cf1}) e a umidade do local (U) em porcentagem, gerado pelo próprio sensor (Barkjohn *et al.*, 2021). A equação de correção sugerida por Barkjohn *et al.* (2021), e utilizada neste trabalho foi:

$$MP_{2,5} = 0,524 \cdot PA_{cf1} - 0,0862 \cdot U + 5,75 \quad (\mu g/m^3) \quad (1)$$

Além da correção, foram aplicados dois critérios para checagem dos dados. Primeiro, a diferença dos dados entre os dois contadores de partículas, A e B do PA-II-SD, deveriam ser menores, em módulo, que $5 \mu g/m^3$. Segundo, essa diferença dos dados deveria apresentar valores menores que 61% de erro percentual (Barkjohn *et al.*, 2021).

Sendo o erro percentual calculado pela equação:

$$Erro = \frac{(A-B) \cdot 2}{A+B} \quad (2)$$

Onde, A e B são os dados de concentração de cada contador de partícula do PA. A equação de correção proposta, junto ao critério adicional de checagem dos dados, tem um erro quadrático médio de $\pm 2,5 \mu g/m^3$. Como resultado, aplicando a equação de correção, foi possível obter os valores corrigidos para as concentrações mássicas de $MP_{2,5}$ em $\mu g/m^3$ para os dados que atenderam aos critérios estabelecidos.

4.3.2 Impactador Inercial Harvard

Além do LCS, também foi utilizado um impactador inercial do tipo Harvard (IH) (FIGURA 5) que é um amostrador gravimétrico de referência desenvolvido pela Escola Pública de Harvard. (Fanti, *et al.* 2024, Da Costa, 2022).

FIGURA 5 – Impactador Inercial Harvard utilizado à esquerda. Peças do IH à direita, (1) base inferior que acomoda o filtro, (2) corpo do equipamento, (3) disco de separação, (4) bocal superior, (5) tampa superior.



Fonte: A Autora.

O equipamento é conectado a uma bomba de vácuo através de uma mangueira, a bomba possui vazão fixa ajustada de 10 Lmin^{-1} e o impactador fica em um tripé a cerca de 1,5 m do solo. No equipamento, o ar entra pelo bocal de admissão na parte superior do cilindro, em seguida passa pelo disco de separação. No disco de separação ocorre a separação por inércia, partículas maiores que $2,5 \mu\text{m}$ aderem ao disco, uma vez que apresentam uma inércia maior em comparação com as partículas menores, que são as de interesse. As partículas menores seguem e se acumulam no filtro, na base inferior do cilindro.

Os filtros utilizados foram membranas de policarbonato Whatman® Nuclepore™ (37 mm). A troca dos filtros foi realizada em três dias na semana: segundas, quartas e sextas, de modo que foram amostrados um total de 40 filtros. Após a amostragem, os filtros foram armazenados individualmente em placas de petri e acondicionados apropriadamente, a fim de serem protegidos de contaminação. A cada 10 filtros, um deles não foi colocado no equipamento, esse filtro “branco” é utilizado como parâmetro de referência para os outros filtros amostrados (Polezer, 2015).

O procedimento de pesagem dos filtros foi realizado antes e depois da amostragem. Os filtros permaneceram por 24 horas em um dessecador, antes da

pesagem foi utilizado um eliminador eletrostático, para em seguida, colocar o filtro na balança analítica. A balança analítica da marca Sartorius, modelo MSA2.7S-000-DF, tem precisão de 0,0001 mg ou 0,1 µg, e está localizada em ambiente com umidade e temperatura controladas. As pesagens foram realizadas em triplicada para cada filtro.

Conhecendo o período de amostragem, ou seja, o tempo que cada filtro foi amostrado t (min), e sabendo o valor fixo da vazão utilizada Q ($L \cdot \text{min}^{-1}$), calcula-se o volume de ar que passou pelo equipamento como:

$$V = Q \cdot t \quad (L) \quad (3)$$

Em posse da massa do filtro amostrado m_f (µg) e da massa do filtro limpo m_i (µg) foi calculada a concentração mássica de $MP_{2,5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) utilizando a relação:

$$MP_{2,5} = \frac{1000(m_f - m_i)}{V} \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3) \quad (4)$$

4.3.3 Análises químicas

Os filtros amostrados utilizando o IH foram submetidos para as análises de Black Carbon (BC), Fluorescência de Raio X (FRX) e Cromatografia Iônica (IC).

4.3.3.1 Black Carbon (BC)

A concentração mássica de BC do material particulado foi determinada utilizando o transmissômetro óptico SootScan OT21 da Magee Scientific. No equipamento, o filtro amostrado é colocado no compartimento de entrada, junto com um filtro em branco. O equipamento mede a absorção óptica das partículas depositadas no filtro usando uma lâmpada com comprimento de onda emitido na faixa do infravermelho (880 nm).

O resultado é um valor de atenuação (ATN IR) proporcional à densidade de BC na amostra, ou seja, quanto maior a quantidade de partículas de black carbon depositadas no filtro, maior o valor de ATN IR. Ademais, o filtro em branco fornece um valor de ATN IR referente aos interferentes existentes no próprio substrato da amostra. Esse valor é descontado do valor de ATN IR do filtro amostrado. Então, para a determinação da concentração de BC em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ é necessário conhecer o material

do filtro e suas propriedades, bem como suas dimensões e o volume de ar amostrado. Para o cálculo da concentração foi utilizado a equação:

$$BC = \frac{A \cdot ATN IR}{V \cdot \sigma} \quad (\mu g/m^3) \quad (5)$$

O policarbonato, que é o material do filtro, possui transmitância (σ) igual a 8,3. A área útil do filtro (A) é igual a 7,065 cm², considerando que para o filtro de 37 mm, é utilizado um diâmetro de 30 mm. O volume (V) em m³ é encontrado a partir da vazão e do período de amostragem, e ATN IR é o valor de atenuação na faixa do infravermelho obtido pelo SootScan.

4.3.3.2 Espectrometria de Fluorescência de Raio-X (FRX).

Para a caracterização química do MP_{2,5} as amostras do IH foram submetidas a técnica não destrutiva de espectrometria de fluorescência de raio-X (FRX). Foi utilizado o espectrômetro de bancada EDXRF MiniPal4. Nessa análise, pela incidência de radiação eletromagnética de curto comprimento de onda (raios-X) é determinada a concentração dos elementos químicos presentes nas amostras. Os raios X incidem sobre a amostra e excitam os elétrons presentes em um determinado elemento, fazendo-os saltar para camadas superiores. Nesse salto ocorre uma perda de energia emitida na forma de um fóton de raio-X. Devido às características físico-químicas únicas de cada elemento, esse fóton funciona como uma assinatura espectral.

O espectrômetro utiliza gás hélio para evitar que ocorra interferência nas medidas em decorrência de radiação de fundo proveniente de elementos presentes no ar. Uma vez que, os elementos de interesse estão em pequenas concentrações na amostra. Os elementos analisados foram: alumínio (Al), silício (Si), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), titânio (Ti), manganês (Mn), selênio (Se), platina (Pt), enxofre (S), bromo (Br), fósforo (P), magnésio (Mg), cloro (Cl), potássio (K), cálcio (Ca), Sr (estrôncio), Sn (estanho), zinco (Zn) e vanádio (V). As curvas de calibração foram obtidas a partir de padrões específicos para calibração do espectrômetro de FRX, gerados em membranas de policarbonato da marca Nucleopore® e certificados pela MICROMATTER™.

Os limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) para cada elemento foram calculados considerando a sensibilidade do equipamento, o sinal ruído da análise de seis filtros brancos e o tempo de medida. Os LD e LQ estão na TABELA 2.

TABELA 2 – Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) em ng/cm² para os elementos analisados por FRX.

Elementos	LD (ng/cm ²)	LQ (ng/cm ²)	Elementos	LD (ng/cm ²)	LQ (ng/cm ²)
Al	0,847	2,824	Cl	2,093	6,978
S	0,527	1,928	Cu	0,587	1,955
K	1,629	5,432	Ca	0,655	2,184
Zn	0,264	0,880	P	0,328	1,092
Br	0,219	0,729	Pb	0,648	2,161
Si	0,527	1,756	Mn	0,343	1,144
Mg	7,720	25,73	Ti	0,320	1,068
Fe	0,656	2,188	V	0,175	0,584
Ni	4,648	15,49	Cr	0,211	0,704

4.3.3.3 Cromatografia Iônica (IC)

Através da Cromatografia Iônica (IC) é possível determinar a concentração de íons nas amostras, essa técnica analítica de separação, identificação e determinação de componentes permite rastrear até mesmo baixas concentrações. O princípio de operação é a circulação da amostra dissolvida em uma fase móvel (que pode ser um gás, líquido ou fluido supercrítico) através de uma fase estacionária (que pode estar fixada em uma coluna ou superfície sólida) e que seja capaz de interagir com os componentes da mistura, através de um retardamento seletivo (Skoog *et al.*, 2006). As amostras foram analisadas para os seguintes íons: sendo os ânions Fluoreto (F⁻), Brometo (Br⁻), Nitrito (NO₂⁻), Nitrato (NO₃⁻), Sulfato (SO₄²⁻), Fosfato (PO₄³⁻), Cloreto (Cl⁻) e os cátions Lítio (Li⁺), Sódio (Na⁺), Amônio (NH₄⁺), Potássio (K⁺), Magnésio (Mn₂⁺) e Cálcio (Ca₂⁺).

Para a quantificação dos cátions e ânions solúveis presentes nas amostras, foi utilizado o cromatógrafo da marca Thermo Fisher Dionex - Modelo ICS- 5000. O cromatógrafo possui um sistema de supressão e regeneração dos eluentes. Antes da análise, foram construídas as curvas analíticas através de cromatogramas gerados com soluções de padrões com concentrações previamente determinadas para os elementos de interesse. A concentração dos analitos é determinada através da comparação da área dos picos gerados e a curva padrão.

Para realizar a análise, foi conduzido o procedimento de extração das amostras de MP. Os filtros foram colocados em recipientes plásticos, foi adicionado 7mL de água ultrapura do sistema de purificação Aquapur Evolution (18,2 MΩ cm, Permutation, Brasil). Esses tubos plásticos foram colocados no ultrassom por 10 minutos e em seguida foram filtrados com membranas Millex-Millipore para posterior análise. As amostras foram analisadas em triplicata, contando com filtros brancos, para exclusão de interferentes oriundos do substrato e processo de amostragem.

Os limites de detecção foram calculados usando o diagrama da curva analítica, como a concentração mais baixa da curva de regressão a um intervalo de confiança de 99 % de probabilidade. Os limites de detecção e quantificação, para os íons detectados nas amostras, constam na tabela a seguir:

TABELA 3 – Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) em mg/L para os íons analisados por cromatografia iônica.

Íons	LD ($\mu\text{g/ml}$)	LQ ($\mu\text{g/ml}$)
Na ⁺	0,042	0,126
NH ₄ ⁺	0,028	0,085
K ⁺	0,057	0,174
Mg ²⁺	0,013	0,038
Ca ²⁺	0,021	0,065
NO ₃ ⁻	0,033	0,127
SO ₄ ²⁻	0,034	0,100
PO ₄ ³⁻	0,033	0,100
Cl ⁻	0,032	0,111

4.4 AVALIAÇÃO DE IMPACTO AMBIENTAL

Para avaliar o grau de contaminação das amostras, as concentrações mássicas de cada elemento obtidas pela técnica de FRX foram utilizadas para calcular o Fator de Enriquecimento (FE), o Índice de Geoacumulação (Igeo).

4.4.1 Fator de Enriquecimento (FE)

Conhecendo a composição elementar do MP, ou seja, as concentrações mássicas de cada elemento das amostras, é possível calcular o Fator de Enriquecimento (FE). O FE pode ser utilizado para determinar se os elementos presentes no MP_{2,5} são de origem natural ou antropogênica, fornecendo parâmetros para identificar as fontes de emissão. O FE é calculado comparando a concentração do elemento no MP_{2,5} com

uma concentração natural de referência para o elemento. Esse fator é calculado pela equação (Hoornaert, *et al.*, 2004):

$$FE = \frac{X_e}{X_{ref e}} / \frac{X_c}{X_{ref c}} \quad (6)$$

Onde,

X_e → concentração do elemento “x” na amostra calculado por FRX;

$X_{ref e}$ → concentração do elemento de referência na amostra calculado por FRX;

X_c → concentração natural do elemento “x” (TABELA 4);

$X_{ref c}$ → é a concentração natural do elemento de referência (TABELA 4).

O Silício (Si) foi utilizado como elemento de referência por apresentar valores válidos em todas as amostras e uma concentração natural abundante na crosta terrestre, para o elemento de referência o valor do FE é igual a 1 (Mason, 1966). Ou seja, um valor de FE próximo de 1 sugere que o elemento tem origem de uma fonte natural e valores de 1 a 10 sugerem uma fonte crustal com enriquecimento mínimo, para valores acima de 10 o elemento possui grande probabilidade de contribuição por fontes antropogênicas (Polezer, 2015, Liu *et al.*, 2003). De modo geral, quanto maior o valor de FE, maior o grau de enriquecimento dos elementos. A referência utilizada para o cálculo do FE foi o livro de Mason (1966).

TABELA 4 – Valores de referência usados para os cálculos realizados a partir da análise de FRX.

Elemento	Concentração crosta terrestre (g/ton)	Elemento	Concentração crosta terrestre (g/ton)
Al	81300	S	260
Si	277200	Br	2,5
Cr	100	P	1050
Cu	55	Mg	20900
Pb	13	Cl	130
Fe	50000	K	25900
Co	25	Ca	36300
Ti	4400	Zn	70
Mn	950	Ni	75
V	135		

Fonte: Mason (1966).

4.4.2 Índice de Geoacumulação (Igeo)

A ocorrência de uma contaminação local devido ao enriquecimento de certos elementos químicos tem o potencial de causar prejuízos ao balanço natural do ecossistema, pois alguns metais possuem diferentes efeitos tóxicos aos microrganismos, vegetais, animais e a saúde humana.

Outra forma de realizar a identificação da contribuição de fontes antropogênicas e avaliar o grau de contaminação das amostras é o cálculo do Índice de Geoacumulação (Igeo). O Igeo compara o elemento e a abundância crustal desse mesmo elemento, sem utilizar um elemento de referência. Utilizando os mesmos dados obtidos por FRX e a equação 7:

$$Igeo = \log_2 \frac{X_e}{1,5 \cdot X_c} \quad (7)$$

em que,

X_e → concentração do elemento “x” na amostra calculado por FRX;

X_c → concentração natural do elemento “x” (TABELA 4).

e o fator 1,5 é aplicado para correção da matriz de referência e permite analisar as flutuações naturais no conteúdo de uma dada substância no ambiente (Zhi *et al.*, 2021).

Desse modo, pode-se obter o Igeo e identificar uma categoria de nível de poluição.

$Igeo \leq 0$	Não contaminado;
$0 < Igeo \leq 1$	Levemente contaminado;
$1 < Igeo \leq 2$	Moderadamente contaminado;
$2 < Igeo \leq 3$	Moderadamente a fortemente contaminado;
$3 < Igeo \leq 4$	Fortemente contaminado;
$4 < Igeo \leq 5$	Fortemente a severamente contaminado;
$Igeo > 5$	Severamente contaminado.

4.5 AVALIAÇÃO DE IMPACTOS À SAÚDE

4.5.1 Índice de Risco Relativo (RR)

Vários estudos estabeleceram associação entre a exposição de curto e longo prazo ao material particulado fino e aumento do risco de mortalidade e morbidade por todas as causas (Cohen *et al.*, 2017; Lelieveld *et al.*, 2020; Orellano *et al.*, 2020; Zheng *et al.*, 2021). Uma forma de relacionar essas variáveis é através do Risco Relativo (RR), que é utilizado para avaliar o impacto de um poluente na saúde da população. Essa avaliação pode ser feita pela taxa de ocorrência, alteração de alguma doença específica ou mortalidade. Além disso, o RR também permite estimar a carga global de doenças, com relação a mortes prematuras, similar ao realizado por Murray *et al.* (2020), apresentado na Figura 2 do item 3.4.

Para o RR, em concentrações médias anuais inferiores a $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$, é utilizada a equação 8 de Chen e Hoek (2020), enquanto para concentrações maiores, é necessário reavaliar a curva resposta da concentração do poluente (WHO, 2021)

$$RR = \exp(\beta (C - C_0)) \quad (8)$$

onde,

C → concentração anual de $\text{MP}_{2,5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) do local de interesse;

C_0 → concentração de background de $\text{MP}_{2,5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) equivalente a $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ que é o limite máximo para média anual definida pela OMS (WHO,2021).

Aqui β é o coeficiente médio de risco, que representa o excesso de risco na mortalidade por cada aumento de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de $\text{MP}_{2,5}$ (Chen e Hoek, 2020). O valor de β é obtido pela equação:

$$\beta = \frac{\ln(RR_0)}{\text{incremento}} \quad (9)$$

em que, RR_0 é o risco relativo estimado devido ao incremento. Nos últimos anos, a OMS tem utilizado como base para o risco relativo estimado os dados obtidos no trabalho de Chen e Hoek (2020) que encontrou um efeito de RR_0 de 1,08 (intervalo de confiança de 95%: 1,06-1,09) com incremento de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de $\text{MP}_{2,5}$ para todas as causas de mortes não acidentais, assumindo uma relação linear quando a concentração de $\text{MP}_{2,5} < 35 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Pode-se estimar a fração do risco atribuível FRA, que indica a proporção de mortalidade atribuível à exposição ao poluente:

$$FRA = \frac{RR-1}{RR} \quad (10)$$

Por fim, para calcular o número de mortes prematuras pela exposição ao MP_{2,5} utiliza-se a expressão:

$$M_p = FRA \cdot M_0 \cdot pop \quad (11)$$

M_p → número de mortes prematuras que poderiam ser evitadas caso a concentração de MP_{2,5} fosse igual a concentração background;

FRA → a fração de risco atribuível anteriormente calculada;

pop → número de pessoas da população de interesse;

M_0 → taxa de mortalidade por causas naturais da população de interesse.

A mortalidade M_0 contabiliza mortes por causas naturais e problemas de saúde. A mortalidade por causas naturais considera óbitos excluindo óbitos causados por traumatismos, envenenamentos, lesões e súbito como consequência de violência. O dado de M_0 associado a mortes por causas naturais de Araucária foi obtido pelo Portal DATASUS como $M_0 = 0,00435$ para 2023. (DATASUS, 2023).

4.5.2 Método *Disability Adjusted Life Years* (DALY)

Disability Adjusted Life Years (DALY) é um indicador utilizado para medir o impacto de uma doença, ou seja, quantos anos de vida são afetados e/ou perdidos devido à carga de doença ou lesão em uma população, atribuído à exposição a um fator de risco. Foi um indicador desenvolvido com o objetivo de estimar os gastos com saúde em todo o mundo, utilizando dados de mortalidade e morbidade (Miraglia e Gouveia, 2014). A métrica foi desenvolvida pela Universidade de Harvard (Murray e Lopez, 1996) em parceria com a Organização Mundial de Saúde (OMS).

O cálculo DALY é expresso em unidade de tempo (anos) e é obtido através de duas componentes: YLD (*Years of Life Lost to Disability*) anos de vida vividos com incapacidade e YLL (*Years of Life Lost*) anos de vida perdidos devido à morte prematura, conforme equação a seguir (Murray e Lopez, 1996):

$$DALY_{(c,s,a,t)} = YLL_{(c,s,a,t)} + YLD_{(c,s,a,t)} \quad (12)$$

Um DALY é um ano de vida saudável perdido devido à causa “c”, para o sexo “s”, na idade “a”, e no ano “t”. Assim, pode-se realizar o cálculo para diferentes grupos dentro de uma mesma população, para diferentes causas e durante o período de interesse. Isso é válido para o cálculo de YLL e de YLD, ou pela soma de ambas as contribuições.

Para avaliar o impacto das mortes prematuras por problemas cardiopulmonares associadas à exposição ao MP_{2,5} na cidade de Araucária durante o período de amostragem, utilizou-se o cálculo de YLL através do método DALY. As doenças avaliadas neste trabalho foram doenças cardiovasculares (DCV) e respiratórias (DSR), uma vez que são as principais atribuídas à poluição do ar (Miraglia e Gouveia, 2014; Cohen *et al.*, 2017; Orellano *et al.*, 2020). Esse grupo de doenças selecionadas se enquadram na Classificação Internacional de Doenças CID-10, nos códigos I00-I99 e J00-J99.

Ainda, para considerar a população economicamente ativa, o grupo de interesse foi definido como a parcela de população do sexo feminino e masculino a partir de 20 anos de idade (IBGE, 2024). Os YLL são obtidos pelo número de mortes por causa multiplicado por uma função de perda que especifica os anos perdidos em função da idade em que a morte ocorreu.

Foi inicialmente calculado o número de anos de vida perdidos devido a morte prematura na idade “a” (YLL_a), utilizando a expressão (Miraglia e Saldiva, 2005; Aragón *et al.*, 2008; Zorzenão 2023):

$$YLL_a = Ob_a \left\{ \frac{KCe^{ra}}{(r+\gamma)^2} \left[e^{-(r+\gamma)(L+a)} [-(r+\gamma)(L+a) - 1] - e^{-(r+\gamma)a} [-(r+\gamma)a - 1] \right] + \frac{1-K}{r} (1 - e^{-rL}) \right\} \quad (13)$$

onde,

YLL_a → anos de vida perdidos devido a morte prematura na idade “a”;

Ob_a → óbitos que ocorreram na idade “a”;

L → expectativa de vida na idade “a”;

a → idade do óbito;

r → taxa de desconto;

K → fator modulação de ponderação por idade;

C → constante;

γ → parâmetro da função de ponderação de idade.

O número de óbitos por faixa etária (Ob) da cidade de Araucária, foi obtido através do Sistema Informatizado do SUS (TABNET/DATASUS). Os valores de r , K , C e γ seguem o recomendado por Murray e Lopez (1996). A taxa de desconto anual em porcentagem usada como $r = 3\%$. O fator de modulação de ponderação por idade $K = 1$, permite a utilização de ponderação de idade uniforme ($K = 0$) ou não uniforme ($K = 1$), quando K é igual a 1, então o DALY inclui uma função de ponderação de idade na forma $Cxe^{-\gamma x}$, onde x é a idade em anos e γ e C são constantes. O valor de $\gamma = 0,04$ foi escolhido para dar um padrão de idade semelhante ao observado nos dados empíricos disponíveis. E C é um parâmetro escolhido para garantir que o total de DALYs globais seja o mesmo com e sem ponderação por idade, estimado em $C = 0,1658$ (Murray e Lopez, 1996).

A expectativa de vida da população brasileira (L) foi obtida das Tábuas de Mortalidade publicadas pelo IBGE e está apresentada na TABELA 5 para cada faixa de idade. Como os dados estão disponíveis ano a ano, foi adotado para o cálculo a expectativa de vida do valor correspondente a cada 10 anos, ou seja, para uma pessoa com 34 anos de idade, considerou-se a expectativa de vida correspondente à 30 anos.

TABELA 5 – Expectativa de vida brasileira por faixa etária

Idade "a" (anos)	Expectativa de vida (L)	
	Homens	Mulheres
20	54	60
30	45	51
40	36	41
50	28	32
60	20	24
70	13	16
>80	8	9

Fonte: IBGE (2022)

Posteriormente, foi calculado o número de anos de vida perdidos totais devido a morte prematura pela doença “d” como consequência da inalação do material particulado fino ($YLL_{pol(d)}$) para todas as faixas etárias selecionadas, utilizando a equação (Miraglia e Saldiva, 2005; Aragón *et al.*, 2008; Zorzenão 2023) :

$$YLL_{pol(d)} = \sum_{a=20}^{80} (YLL_a) \cdot RR_d(\%) \quad (14)$$

$YLL_{pol(d)}$ → anos de vida perdidos total devido a morte prematura pela doença “d” como consequência da inalação de $MP_{2,5}$

RR_d → risco relativo em % do total de mortes (FRA), causado pela doença “d” devido a exposição ao $MP_{2,5}$.

Para obter RR_d foi utilizado 1,11 (intervalo de confiança de 95%) para mortalidade por DCV e RR de 1,10 (intervalo de confiança de 95%) para mortalidade DSR, ou seja, o incremento de $10 \mu g/m^3$ está associado a um aumento de 11% na mortalidade por problemas cardiovasculares e 10% na mortalidade por problemas respiratórios, dados pelo trabalho de (Chen e Hoek, 2020).

Outro aspecto avaliado foi o potencial de melhoria da expectativa de vida calculado com a equação (Cheng *et al.*, 2021; Qi, *et al.*, 2021; Zorzenão, 2023):

$$Potencial\ Melhoria\ de\ expectativa\ vida = \frac{YLL_{pod(d)}}{Ob_d} \quad (15)$$

$YLL_{pod(d)}$ → anos de vida perdidos total devido a morte prematura pela doença “d” como consequência da inalação de $MP_{2,5}$ acima do limite da OMS;

Ob_d → número de óbitos causados pela doença “d”.

Nessa avaliação, a soma de anos de vida que foram perdidos seriam evitáveis caso a poluição do ar siga o recomendado pela OMS, distribuído para o total de óbitos registrados, o que indica esse potencial de melhoria na expectativa de vida individual.

4.5.3 Custos à saúde atribuídos à exposição ao $MP_{2,5}$

Ainda, o ônus econômico indiretamente relacionado à saúde devido a inalação de $MP_{2,5}$ podem ser calculados. Essa variável é expressa através da relação entre o Valor Estatístico de uma Vida (VVE) e o total de anos de vida perdidos associados a

exposição ao material particulado (YLL). Para essa avaliação foi considerado a expectativa de vida de 77 anos para o Brasil (IBGE, 2022), conforme equação:

$$Custo = YLL \cdot \frac{VVE}{Le} \quad (16)$$

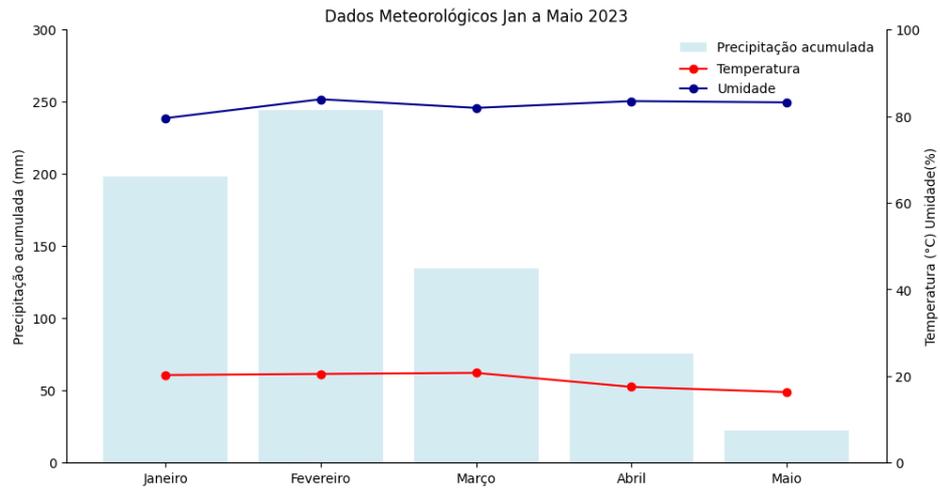
O VVE foi adotado como 5,67 milhões, conforme referência obtida na revisão da literatura empírica para o Brasil do Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA) do Governo Federal (2022). O valor de uma vida estatística corresponde ao valor monetário atribuído a uma pequena redução do risco de morte em uma população específica, ou seja, o valor monetário de se reduzir riscos à vida, ou ainda atribuído à prevenção de uma fatalidade. Assim, o cálculo do VVE corresponde à disposição da sociedade a pagar pela redução de risco (e não pelo risco em si). A qualificação “estatística” explicita a dependência desse valor de uma probabilidade que afeta toda a população sob estudo (IPEA, 2022).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DADOS METEOROLÓGICOS

Os dados meteorológicos adquiridos durante o período amostral estão apresentados na FIGURA 6 para precipitação, temperatura e umidade. Os dados utilizados foram os disponibilizados pela REPAR da estação RPR e do Sistema de Informações Hidrológicas (SIH, 2023). O mês de fevereiro foi o que apresentou maior precipitação acumulada de 244 mm, seguido por janeiro (198 mm), março (135 mm), abril (75,7 mm) e maio (22,1 mm). Foi observado que a umidade variou entre 64% a 96% no período de estudo. Enquanto que, as temperaturas médias tiveram pouca variação ao longo dos meses, com média mensal de 20°C em janeiro e fevereiro, 21°C em março, 17°C em abril e 16°C em maio, inclusive neste mês foi observado mínima de 12°C. No ANEXO 2 estão os gráficos com dados correspondentes para cada mês de amostragem.

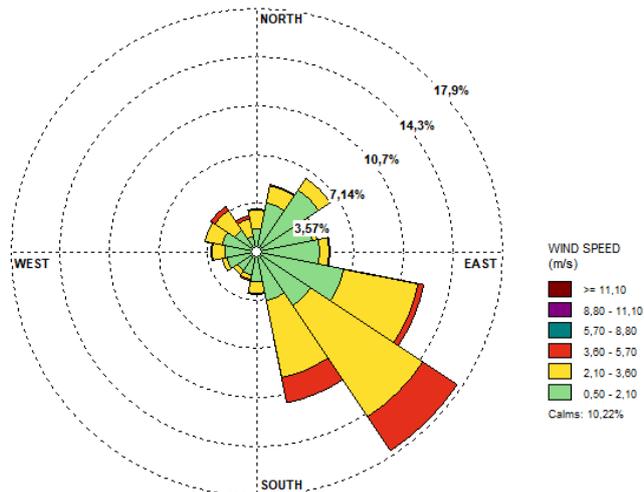
FIGURA 6 – Dados meteorológicos para os meses de janeiro a maio de 2023.



Fonte: Dados estação RPR e SIH.

Para o mesmo período, foi construída a rosa dos ventos também utilizando os dados da estação de monitoramento RPR. A rosa dos ventos foi elaborada em função da velocidade e direção dos ventos na estação de monitoramento. Para o período, a direção predominante dos ventos foi Sudeste (SE). Foi observado uma porcentagem de calmas igual a 10 %, ou seja, quando a velocidade do vento foi igual a 0. O módulo da velocidade esteve predominantemente entre 2,10 a 3,6 m/s, com valores entre 3,6 e 5,7 m/s quando a velocidade do vento esteve em seu máximo. A rosa dos ventos considerando o período completo da amostragem está na FIGURA 7, enquanto que, no ANEXO 3 estão os gráficos para cada mês do período de estudo.

FIGURA 7 – Rosa dos ventos para o período de janeiro a maio de 2023.



Fonte: Dados estação RPR.

5.2 QUANTIFICAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO FINO

5.2.1 Resultados PurpleAir

O sensor PurpleAir coletou medidas nos meses de janeiro a maio ininterruptamente e os dados foram submetidos à equação (1) de correção e aos critérios de verificação de qualidade dos dados citados na metodologia. A partir desses dados, foi avaliada a concentração de $MP_{2,5}$ para cada mês, sabendo que 87% dos dados atenderam aos critérios apresentados na metodologia e foram incluídos.

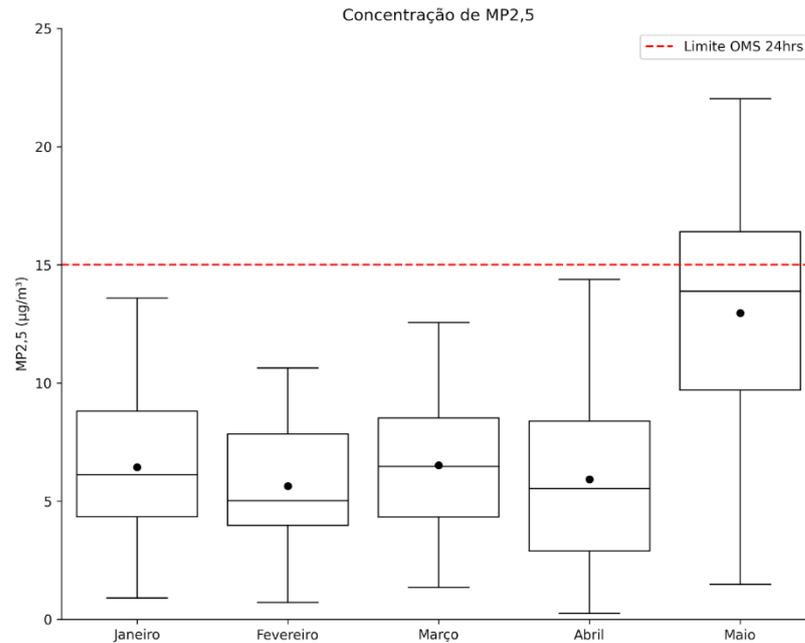
A concentração média do material particulado fino para o período amostral foi de $7,5 \pm 3,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, o maior valor observado foi $22 \pm 5,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em maio e o menor foi $5,6 \pm 2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em fevereiro. A concentração média, máxima e desvio padrão para cada mês estão na TABELA 6.

TABELA 6 – Concentração média e máxima de $MP_{2,5}$ para cada um dos meses de estudo e para o período completo utilizando o sensor PA.

	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	Média	DP	Máximo
Janeiro	6,4	3,4	13,6
Fevereiro	5,6	2,5	10,6
Março	6,5	3,0	12,5
Abril	5,9	3,6	14,4
Maio	13,0	5,1	22,0
Período	7,5	3,5	22,0

Na FIGURA 8, o boxplot para os meses de amostragem considera os valores médios diários, a linha em vermelho no gráfico indica o limite máximo de concentração de $MP_{2,5}$ de $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, definido pela OMS para 24 horas. Foi observado que, para o período de estudo, em maio foi ultrapassado esse limite, foram 11 dias que apresentaram concentração diária maior que $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, o que representa cerca de 7% dos dias amostrados.

FIGURA 8 – Boxplot das concentrações médias diárias obtidas pelo sensor PA para janeiro a maio de 2023.



Fonte: A Autora.

Inclusive, observou-se uma variação considerável na concentração do $MP_{2,5}$ ao longo do dia. Como os dados do PA estão disponíveis com uma alta resolução temporal, a cada 2 minutos, além de observar a média diária, foram observadas as médias horárias. Embora a média diária esteja abaixo do limite definido pela OMS na maior parte do período, ocorreram eventos nos quais foram observadas altas concentrações de $MP_{2,5}$ por algumas horas. Em janeiro a concentração horária de $MP_{2,5}$ chegou a $38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ por algumas horas, o mesmo nível de concentração foi observado em fevereiro e março. Já em abril e maio chegaram a ser registradas médias horárias de 50 e $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, essa variação nas concentrações está relacionada às flutuações dos parâmetros meteorológicos e à combinação de emissão de diversas fontes diferentes. As séries temporais com as medidas diária e horárias do sensor PA para cada mês de amostragem estão no ANEXO 4.

5.2.2 Resultados Impactador Harvard

Utilizando o amostrador inercial Harvard foram amostrados 40 filtros no período de fevereiro a maio de 2023. Desses filtros, 4 precisaram ser descartados,

pois houve deslocamento do filtro durante o período de amostragem e assim, invalidou a amostra. Além disso, 4 dos filtros foram analisados como controle. Resultando em 32 filtros válidos para análise gravimétrica, o que representa 80% das amostras.

A análise gravimétrica realizada de acordo com a equação (4) permitiu avaliar a concentração do $MP_{2,5}$. Os resultados indicaram que 75% das amostras estavam com concentração abaixo que $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o período. A concentração média diária obtida para os quatro meses de amostragem foi $4,8 \pm 2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo que o valor máximo identificado foi $13,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no mês de maio, abaixo do limite máximo definido pela OMS para 24 horas.

As concentrações de $MP_{2,5}$ medidas pelo sensor PA foram maiores que os valores encontrados pela análise gravimétrica utilizando o IH. Para o PA a média mensal ficou em torno de $7,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e para o IH foi $4,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. O trabalho de Costa (2022) encontrou resultado semelhante e mostrou que o sensor PA superestimou as concentrações de $MP_{2,5}$ aproximadamente 1,5 vezes em comparação com a medida pelo IH.

Um dos aspectos é que, como foi apresentado na metodologia, sensores ópticos como o PA sofrem influência das condições meteorológicas, principalmente a umidade, o que acarreta crescimento higroscópico e consequente aumento da massa medida pelo sensor embora os dados sejam corrigidos como citado na metodologia (Barkjohn *et al.*, 2021). Deve-se considerar que cada equipamento amostra $MP_{2,5}$ com diferente tecnologia resultando em diferenças que podem ser associadas as próprias características da amostragem.

5.2.3 Concentração de Material Particulado

O resultado obtido para a concentração média de $MP_{2,5}$ para o local e período de estudo está abaixo de valores encontrados em outros trabalhos em condições semelhantes. Da Costa (2022) identificou em Araucária $12,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de $MP_{2,5}$ entre março e maio de 2021, em local de amostragem também próximo a área industrial. Já Paulino *et al.* (2014) identificaram média de $21,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nos meses de novembro de 2008 a março de 2009, em um ponto próximo ao parque petroquímico no Rio de Janeiro. Também, Landkocz *et al.* (2017), encontraram concentração de $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ entre março e julho de 2011, no norte da França, em uma região industrial próxima à costa.

Outro trabalho relevante é o de Hasheminassab *et al.* (2014), que em estudo na Califórnia EUA, identificaram que a concentração de $MP_{2,5}$ em ambiente urbano apresentou uma sazonalidade muito forte com concentrações 2 a 4 vezes maiores no inverno em comparação com o verão. De fato, costuma-se associar máximos de poluição com períodos do ano mais secos e de temperaturas mais baixas (Polezer, 2015).

A avaliação da concentração de $MP_{2,5}$ leva em consideração não só as fontes locais de emissão, mas também a análise de fatores meteorológicos. A dinâmica atmosférica é complexa e atua sobre o $MP_{2,5}$ desde a emissão, os parâmetros meteorológicos exercem grande influência nas taxas de formação de particulado secundário, são responsáveis pelos fenômenos de transporte, diluição, processos de remoção e enriquecimento.

No que se refere à concentração de $MP_{2,5}$ obtida neste estudo, deve ser considerado que ao longo dos meses, embora haja uma variação na distribuição da direção do vento (ANEXO 3), a direção principal foi Sudeste. Isso indica que o vento passou pelo ponto de amostragem e depois pela zona industrial, o que pode ter reduzido o aporte de material particulado na área avaliada. É necessário ressaltar que a estação RPR da qual foram acessados os dados de ventos, está localizada a cerca de 7 km do ponto de amostragem e representa outra limitação dos dados disponíveis na região.

Quanto a sazonalidade, como foram avaliados apenas cinco meses, no verão, a concentração variou em função da precipitação. Em maio foram registrados dias acima do limite de $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ da OMS, esse foi o mês com menor precipitação e temperaturas um pouco mais baixas. Enquanto que, nos meses anteriores, houve alta precipitação e deve-se avaliar o efeito washout de remoção de particulado na atmosfera e uma possível diferença de CLA durante esse mês.

5.2.4 Comparação entre dados PA e RPR

Com os dados da estação RPR da REPAR, para o mesmo período, foi possível comparar com os dados obtidos pelo sensor PurpleAir. As médias diárias foram analisadas, enquanto o PA obteve média de $7,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a estação RPR identificou média de $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o período. Na estação RPR foram 35 dias com média diária superior ao definido pela OMS. Foi observado uma baixa correlação positiva entre os dados ($R^2 = 0,3252$).

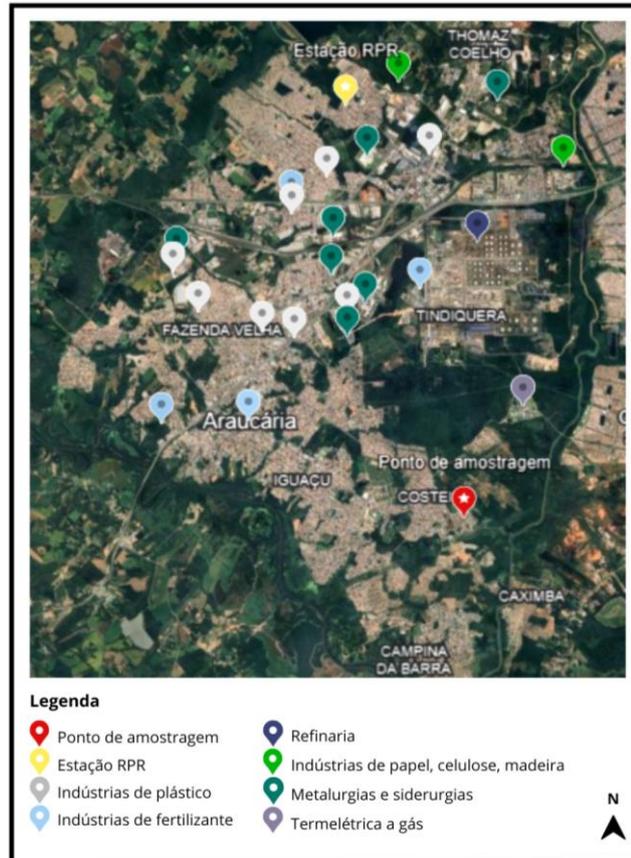
A diferença entre as medidas em parte pode ser atribuída às características do entorno serem diferentes, fontes pontuais próximas de cada ponto são distintas. A estação RPR está ao lado da refinaria e cercada por outras indústrias e em consequência, cercada por um tráfego de veículos pesados mais intenso. Além disso, a direção predominante dos ventos também deve ser considerada, que foi majoritariamente sudeste, ou seja, a RPR recebe o vento depois de ele ter passado pelo parque industrial.

A FIGURA 9 apresenta um panorama geral da distribuição geográfica de algumas das principais indústrias do município, além da localização do ponto de amostragem e da estação RPR. A atividade industrial de Araucária é marcada pelas atividades da refinaria, nos arredores estão instaladas algumas empresas transportadoras de combustíveis. Também no segmento de siderurgia e metalurgia são observados grandes empreendimentos, com fundição, corte e processamento de metais, para as mais diversas finalidades. Além disso, há grandes empresas no segmento de papel, celulose e painéis de madeira. Há inclusive, nessa região, uma termelétrica a gás natural, algumas indústrias de fertilizantes e várias indústrias de pequeno e médio porte de plástico.

Em resumo, a concentração de $MP_{2,5}$ no ponto de amostragem, que está localizado na zona residencial, foi menor quando comparado aos trabalhos de Da Costa (2022), Paulino *et al.* (2014) e Landkocz *et al.* (2017), que são trabalhos em condições semelhantes quando consideramos um entorno industrial. Diversos fatores contribuem para variação da concentração como precipitação, direção do vento, altura da CLA, entre outros, como foi citado anteriormente. Já para um ponto de amostragem como a estação RPR que está dentro da zona industrial e localizado na direção predominante do vento, esse ponto identificou maiores concentrações de $MP_{2,5}$.

Para realizar uma avaliação dos efeitos desse material no meio ambiente e na saúde, é preciso ir além da quantificação. A análise deve considerar a composição dessas partículas, que varia em função das atividades industriais ao entorno, e mesmo em baixa concentração, podem indicar efeitos significativos.

FIGURA 9 – Localização do ponto de amostragem e estação RPR, distribuição geográfica de algumas das principais indústrias no município de Araucária.



Fonte: A Autora.

5.3 COMPOSIÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO

Para entender melhor as fontes de emissão, foi necessário também avaliar a composição química do material particulado. A caracterização possibilita a compreensão das fontes, das transformações atmosféricas e, principalmente, das consequências adversas à saúde e ao meio ambiente relacionadas aos elementos. Esse trabalho analisou a composição para BlackCarbon, a composição química elementar e composição iônica.

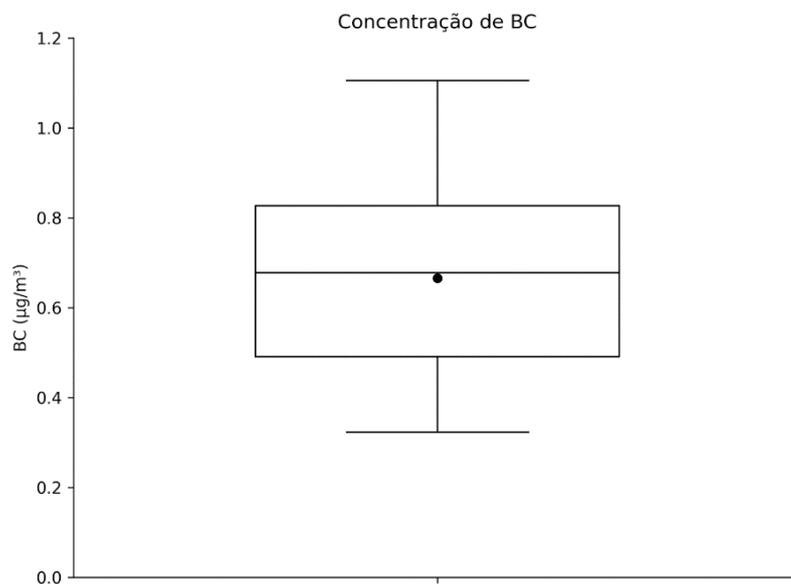
5.3.1 Análise de BlackCarbon

Para avaliar a composição do material particulado, primeiramente foi identificado a fração correspondente ao BlackCarbon utilizando a equação (5). Foram obtidas as concentrações de BC para 15 filtros amostrados com o IH, que correspondem ao período de 01 de fevereiro até 20 de março. O restante dos filtros não foram analisados devido a uma falha no equipamento utilizado para essa análise.

A concentração média encontrada foi $0,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para black carbon (FIGURA 10), esse valor representou em média 16% da massa do $\text{MP}_{2,5}$ das amostras analisadas.

O resultado obtido por este trabalho identificou baixa concentração de fuligem, quando comparado a outras pesquisas, como o trabalho de Polezer (2015) que encontrou valores médios de $2,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de BC para os anos de 2008 a 2015 em Curitiba. Também, o trabalho de Costa (2022) que observou, na região central de Curitiba, concentração média anual $2,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de BC em 2021. Ainda, Orogade *et al.* (2016) identificaram concentração média de $1,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na Nigéria e Landkocz *et al.* (2017) encontraram $0,92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de BC na França, ambos estudos conduzidos em áreas industriais.

FIGURA 10 – Boxplot da concentração de BC obtida pelo SootScan do dia 01/02 ao dia 20/03, totalizando 15 amostras analisadas.



Fonte: A Autora.

Segundo os estudos, a maior parcela de partículas carbonáceas na atmosfera ocorre devido às atividades antropogênicas (EPA, 2012). Essa contribuição de BC no material particulado urbano está relacionada à emissão de veículos e a contribuições de processos industriais, uma vez que o BC é formado durante o processo de combustão incompleta, associado a queima de combustíveis fósseis e de biomassa, de modo que o BC pode ser utilizado como indicador dessas atividades (Avigo *et al.*, 2008; Seinfeld, 2016; Hasheminassab *et al.*, 2014; Landkocz *et al.*, 2017).

5.3.2 Análise de Fluorescência de Raio X e Cromatografia

Foi conduzido a análise de FRX e das 32 amostras disponíveis, 2 não foram analisadas para FRX por que os filtros estavam amassados, dessa forma, os resultados correspondem a 30 filtros analisados, o que representa 75% das amostras. Foi avaliado o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) para a análise e, além disso, a concentração dos elementos dos filtros brancos foram descontadas de cada amostra.

Os elementos Co (cobalto), Sr (estrôncio) e Sn (estanho) não foram identificados pela técnica de FRX, apresentando concentrações mássicas negativas, antes ou depois de serem descontados os brancos, de modo que não foram incluídos nos cálculos seguintes. A composição elementar foi identificada e posteriormente, realizada a avaliação dos impactos ambientais pelo cálculo do FE e do Igeo utilizando esses dados.

Em sequência, realizada a análise de cromatografia iônica, para os mesmos 32 filtros, incluindo os que estavam amassados, 80% das amostras. Da mesma forma que a análise anterior, foram calculados LD e LQ. Na análise para cátions, não foram detectados cátions de Lítio, ou seja, a concentração foi menor que o LD para todas as amostras. Já na análise de ânions não foram identificados Fluoreto, Brometo e Nitrito, nesse caso a concentração também foi menor que o LD.

5.3.2.1 Composição Elementar

Com relação a composição química elementar foram identificados 18 elementos. Os mais abundantes foram níquel Ni (1.687 ng/m^3), enxofre S (177 ng/m^3) e potássio K (77 ng/m^3) que juntos representaram 87% da concentração total elementar. Em sequência zinco Zn, bromo Br e silício Si somaram outros 6% do total. O restante apresentou concentração menor que 30 ng/m^3 . O resultado da análise está disponível na TABELA 7 para todos os elementos.

Para o níquel, que apresentou maior concentração média, foi ultrapassado o limite máximo definido pela normativa europeia, que regula esse elemento com limite máximo médio anual de 20 ng/m^3 (EC, 2023). Esse valor também foi alto quando comparado com o identificado por outros trabalhos, Alastuey *et al.* (2006) identificaram na Espanha média anual de 127 ng/m^3 de Ni, relacionado a emissão de fonte petroquímica, Canteras e Moreira (2011) identificaram em SP média de 33 ng/m^3 e

relacionam a fonte veicular, ainda Lou et al. (2018) obtiveram na China média anual de 10 ng/m³ para Ni e relacionaram esse elemento às atividades industriais da região.

Vale ressaltar que o níquel é um metal registrado pela Agência para Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR - US), com potencial tóxico e capacidade de afetar o sistema respiratório. Além disso, o Ni é elencado como um dos elementos tipicamente presente em emissões de processos de refinaria pelo relatório “Analysis of Refinery Chemical Emissions and Health Effects” que avaliou os elementos químicos presentes nas emissões de refinarias na Califórnia (OEHHA, 2019).

TABELA 7 – Concentração elementar, com a média e máxima observada nas amostras, para as análises de FRX.

Elemento	Concentração (ng/m ³)		
	Média	DP	Máximo
Ni	1687	996	4130
S	178	103	558
K	77	40	188
Zn	51	60	258
Br	42	29	93
Si	35	31	176
Mg	29	11	57
Fe	27	25	119
Al	26	18	80
Cl	25	14	71
Cu	24	31	54
Ca	21	19	85
P	6,8	4,0	12
Pb	4,8	3,8	13
Mn	3,3	3,3	11
Ti	3,2	3,1	12
V	0,5	0,4	1,6
Cr	0,4	0,3	1,5

O elemento com segunda maior concentração para o período foi o enxofre. O enxofre é tipicamente identificado em emissões industriais petroquímicas e pode ser relacionado a essa fonte (OEHHA, 2019, Godoi *et al.*, 2013; Lou *et al.*, 2018). Outros trabalhos identificaram concentrações muito maiores para esse elemento, Canteras e Moreira (2011) encontraram em SP média anual de 530 ng/m³, o trabalho de Lou *et al.* (2018) na China 5280 ng/m³, enquanto que na costa leste Estados Unidos Qin *et*

al (2006) mediram cerca de 1300 ng/m³ de enxofre no MP. Sendo que esses estudos relacionam o enxofre tanto a fonte industrial, bem como a emissões do transporte rodoviário devido a queima de combustíveis de origem fóssil.

Outro elemento com importante impacto na qualidade do ar é o chumbo. A Agência de Proteção Ambiental Americana delimita o limite máximo de Pb na atmosfera como 150 ng/m³ (EPA, 2023), e a Resolução CONAMA 491/2021, concentração média anual de 500 ng/m³. Durante o período analisado, este elemento apresentou valor máximo de concentração de 13 ng/m³, não ultrapassando os limites padronizados pelas resoluções. Além do tráfego veicular, o Pb está associado ao processamento de minério e metais (EPA, 2023).

As concentrações identificadas refletem tanto a abundância crustal dos elementos, quanto a influência das atividades antropogênicas que são desenvolvidas na região, marcada principalmente pelas atividades industriais e pelo transporte rodoviário. Nesse sentido, é interessante ressaltar que o material particulado atmosférico tem efeitos importantes sobre a saúde. A toxicidade do MP_{2,5} depende de suas propriedades físico-químicas, como tamanho e composição química. O tamanho da partícula governa a toxicidade em função do nível de deposição no sistema respiratório, no entanto a composição do material também é crucial. Isso porque, ao entrar em contato com fluidos fisiológicos, os metais associados às partículas podem ser parcial ou totalmente solubilizados, ou seja, de acordo com a bioacessibilidade, existe uma fração do metal que pode atingir outros órgãos (Mbengue *et al.*, 2015).

O trabalho de Mbengue *et al.* (2015), conduzido em uma zona industrial na França, identificou importantes aspectos sobre a bioacessibilidade do MP. Eles identificaram que no geral, próximo a instalações industriais, como siderúrgicas e petroquímicas, a bioacessibilidade é maior para a maioria dos elementos inclusive para substâncias potencialmente tóxicas (Ni, Cu, Mn, Pb e Zn) e essa bioacessibilidade diminui quando as partículas são transportadas para longe de sua fonte, sofrendo mistura com o aerossol urbano. Além disso, a bioacessibilidade não foi controlada pelas concentrações totais, mas sim pela natureza e tamanho das partículas portadoras de metal (Mbengue *et al.*, 2015).

5.3.2.2 Fator de Enriquecimento

Os elementos químicos na atmosfera podem ter sua origem de uma fonte natural ou antropogênica e o cálculo do Fator de Enriquecimento FE permite entender

essa origem. De modo geral, quanto maior o FE, maior o enriquecimento. Para o cálculo foi utilizado a equação (6) utilizando o silício como elemento de referência. Para o Si todas as 30 amostras foram consideradas válidas, ou seja, tiveram valores positivos maiores que zero antes ou depois de descontado os brancos. Os resultados para o FE estão na TABELA 8, bem como a porcentagem de amostras válidas para cada elemento.

TABELA 8 – Resultado do Fator de Enriquecimento para cada elemento analisado por FRX.

Elemento	FE	% Amostras válidas	Elemento	FE	% Amostras válidas
Ni	283292	27	Mn	38	37
Br	205882	30	V	35	43
S	7253	100	K	32	100
Zn	6869	100	Mg	15	100
Cu	5474	27	Ti	8	57
Pb	5003	73	Ca	6	60
Cl	880	13	Fe	5	80
P	83	33	Al	3	100
Cr	57	40			

Os elementos para os quais houve indicação de fontes naturais foram Ca, Fe, Al e Ti. A abundância desses elementos no MP_{2,5} urbano pode ser considerada proveniente da deterioração de materiais crustais e estão comumente associados a ressuspensão de solo, além disso, o Fe também pode ter origem do intemperismo de ferro exposto em estruturas urbanas. (Viana *et al.*, 2008; Alastuey *et al.*, 2006; Godoi *et al.*, 2004; Avigo *et al.*, 2008; Hasheminassab., *et al.*, 2014).

Para os outros elementos, o FE foi maior que 10, indicando que houve enriquecimento. Ou seja, a maior parte dos elementos estudados foram identificados como enriquecidos, isso é um indicativo que a área de estudo sofre considerável pressão de atividades antropogênicas. Os elementos Mg, K, V, Mn, P e Cr tiveram algum indício de enriquecimento embora K, Mn e Mg também possam se associados minerais da crosta (Viana *et al.*, 2008; Alastuey *et al.*, 2006; Godoi *et al.*, 2004; Avigo *et al.*, 2008; Hasheminassab., *et al.*, 2014). Entretanto, o elemento Cr está provavelmente associado a emissões do tráfego, uma vez que é liberado da queima de combustíveis fósseis (Viana *et al.*, 2008; Alastuey *et al.*, 2006; Landkocz *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2003).

Os elementos Ni, Br, S, Zn, Cu, Cl e Pb apresentaram valores ainda maiores de enriquecimento, sugerindo fortemente que as fontes antropogênicas foram

dominantes. Os elementos Ni e V são marcadores de processos de combustão de óleo e atividades petroquímicas (Viana *et al.*, 2008; Alastuey *et al.*, 2006; Landkocz *et al.*, 2017). O Ni está associado à combustão e produção de derivados de petróleo, bem como o S está naturalmente presente no petróleo. Em plantas petroquímicas compostos de enxofre são produzidos durante a queima do combustível usado para gerar calor e energia, no processo de craqueamento catalítico e no processo de dessulfurização (Godoi *et al.*, 2013). O elemento Pb pode estar relacionado às emissões industriais por atividades siderúrgicas e à abrasão de partes móveis de veículos, como freios e pneus, além disso, Mn e Zn associados ao chumbo são indicativos de processos metalúrgicos (Lou *et al.*, 2018, Mimura *et al.*, 2020, Mbengue *et al.*, 2014). Ainda, Zn, Cu, Ni, Br e S também são comumente relacionados na literatura às emissões de fontes veiculares (Lou *et al.*, 2018; Mimura *et al.*, 2020; Viana *et al.*, 2008).

Por sua vez, os elementos P, S e Cl podem ser associados à combustão de biomassa, plásticos e metais que formam cloretos voláteis, indicando a presença de componentes bioorgânicos no aerossol (Avigo *et al.*, 2008; Godoi *et al.*, 2013). Também a associação de Cl e K pode estar relacionada emissão de produção de fertilizantes (Alastuey *et al.*, 2012). É interessante notar que houveram poucas amostras válidas para o Cl (13%), ou seja, com valores acima do LD, o que indica que esse elemento foi gerado por uma fonte não contínua. Também os elementos Ni, Cu e Br tiveram cerca de 30% das amostras válidas, revelando uma emissão irregular no tempo.

Este enriquecimento de elementos químicos indica a contaminação por metais da atmosfera local, o que revela uma diminuição da qualidade do ar, e está relacionado à atividade industrial nesta área. A contaminação local devido ao alto enriquecimento traz prejuízos ao balanço natural dos ecossistemas; uma vez que os metais possuem diferentes efeitos tóxicos aos microrganismos, plantas, animais e humanos (Chen *et al.*, 2020).

Vale lembrar que ponto amostral está localizado em uma zona urbana próxima a zona industrial de Araucária, inclusive nas proximidades da zona industrial o tráfego tende a ser mais intenso, principalmente de veículos pesados e potencialmente poluidores. O ponto amostral encontra-se a 3km de uma grande planta petroquímica, e em um raio de 7km podem ser encontradas dezenas de indústrias dos mais variados segmentos, desde siderúrgicas e metalúrgicas, indústrias de plásticos, fertilizantes,

papel e celulose, usinas de geração de energia, entre outras como foi apresentado na FIGURA 9.

Contudo, a avaliação dos impactos de atividades antropogênicas utilizando apenas o FE apresenta algumas limitações. O trabalho de Reinmann e Caritat (2000) aponta que os principais problemas relacionados ao uso dessa variável são refletir a solubilidade relativa dos diferentes elementos, resultando em elementos facilmente solúveis apresentarem FE muito alto; não considerar a composição variável da crosta terrestre para diferentes ambientes; excluir processos biogeoquímicos e fracionamento natural dos elementos através de processos como o intemperismo, o que poderia gerar valores de FE altos, mesmo com fontes naturais. Além disso, a referência amplamente utilizada para o cálculo do FE e utilizada neste trabalho foi o livro de Mason (1966), que em função da data de publicação pode apresentar valores desatualizados da composição química da crosta terrestre. Tendo isso em mente, também para avaliar os impactos das atividades antropogênicas na área de interesse, foi calculado o Índice de Geoacumulação a seguir.

5.3.2.3 Índice de Geoacumulação

O Igeo é calculado a partir dos resultados obtidos pelo FRX utilizando a equação (7). Uma vez que Igeo utiliza como referência o próprio elemento em análise, foram consideradas amostras válidas aquelas com concentração maior que zero após terem sido descontados os brancos. Os resultados estão na TABELA 9 para cada categoria do Igeo para cada elemento avaliado, bem como a porcentagem de amostras válidas.

TABELA 9 – Resultados para o Índice de Geoacumulação para cada elemento contemplado na análise e porcentagem das amostras válidas.

	Ni	Br	S	Pb	Cu	Zn	Cl	P	Al	Si	Cr	Fe	Ti	Mn	Mg	K	Ca	V
Igeo>5	8	9	28	11	4	17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4<Igeo<=5	0	0	2	5	3	9	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3<Igeo<=4	0	0	0	6	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2<Igeo<=3	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1<Igeo<=2	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0<Igeo<=1	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Igeo<=0	0	0	0	0	0	0	0	8	30	30	12	24	17	11	30	30	18	13
%Amostras válidas	27	30	100	73	27	100	13	33	100	100	40	80	57	37	100	100	60	43

Comparativamente ao Fator de Enriquecimento, o Igeo possui maior confiabilidade uma vez que não é necessário utilizar um elemento de referência da crosta terrestre no cálculo. Os resultados encontrados, no entanto, foram similares. Ni e Br tiveram a totalidade das amostras na categoria “Severamente contaminado”. Ainda nessa categoria, foram classificadas amostras de S (93%), Zn (57%) Cu (50%) e Pb (50%). Esses mesmos elementos, S, Zn, e Pb também tiveram amostras em “Fortemente a severamente contaminado” e “Fortemente contaminado”. O elemento Cl esteve com 1 amostra classificada como “Fortemente a severamente contaminado” e o P esteve com 2 amostras na categoria “ Levemente contaminado”.

Os outros elementos, tiveram Igeo ≤ 0 e foram classificados na categoria “Não contaminado”. Inclusive, foi possível avaliar as amostras de Si, que haviam sido utilizadas como referência para o Fe, todas estavam na categoria “Não contaminado”. Logo, foi observado que os resultados do Igeo foram em parte consistentes com o enriquecimento visualizado através do FE. Para os principais elementos identificados com maior Fator de Enriquecimento, também o Índice de Geoacumulação esteve alto. Agora, os elementos com baixos valores de FE (<100) não tiveram indícios de contaminação quando avaliados pelo Igeo.

Ou seja, no ponto de amostragem, a atmosfera indicou influência de emissões do parque petroquímico, de atividades metalúrgicas e siderúrgicas e emissões de fontes veiculares majoritariamente, indicado pela contaminação dos elementos Níquel, Bromo, Enxofre, Chumbo, Cobre e Zinco (Viana *et al*, 2008; Alastuey *et al*, 2006; Landkocz *et al*, 2017; Godoi *et al*, 2013; Lou *et al*, 2018, Mimura *et al*, 2020, Mbengue *et al*, 2014).

5.3.2.4 Concentração Iônica

Um total de 9 compostos iônicos foram identificados nas amostras. Os íons que se apresentaram em maior concentração foram sulfato SO_4^{2-} (390 ng/m^3) e potássio K^+ (173 ng/m^3). Os aerossóis inorgânicos secundários SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ juntos somaram 57% da concentração total iônica. Na TABELA 10 estão os resultados para essa análise.

TABELA 10 – Concentração iônica, com a média e máxima observada nas amostras, para as análises de IC.

Elemento	Concentração (ng/m ³)		
	Média	DP	Máximo
SO ₄ ²⁻	390	145	671
Cl ⁻	62	53	169
NO ₃ ³⁻	70	63	251
PO ₄ ³⁻	22	13	34
K ⁺	173	132	655
Na ⁺	109	140	538
NH ₄ ⁺	103	72	309
Ca ²⁺	46	50	193
Mg ²⁺	10	8	42

A relação entre sulfato SO₄²⁻ e nitrato NO₃⁻ na amostra pode ser usada para avaliar a contribuição de fontes móveis e estacionárias. Os gases, SO₂ e NO_x são precursores desses ânions, os óxidos de nitrogênio são principalmente liberados da emissão de veículos sendo associado a fontes móveis. Por outro lado, o dióxido de enxofre é associado a fontes estacionárias, como queima para geração de energia (Xiao *et al.*, 2021; Lou *et al.* 2018). A relação NO₃⁻ / SO₄²⁻ foi de 0,18, indicando que a contribuição de fontes estacionárias de combustão foi mais significativa na composição do MP_{2,5} do que fontes móveis. Resultado equivalente foi encontrado por Lou *et al.* (2018) e Alastuey *et al.* (2006) em condições industriais semelhantes.

Também é interessante considerar que as concentrações de NO₃⁻ são maiores no inverno e menores no verão e em contraste, as concentrações de SO₄²⁻ são maiores no verão e menores no inverno, uma vez que temperaturas mais elevadas e radiação solar mais forte aumentam a transformação do SO₂ durante o verão (QIN *et al.*, 2006).

As concentrações equivalentes entre cátions e ânions foram calculadas usando

$$AE = \frac{SO_4^{2-}}{48} + \frac{NO_3^{3-}}{62} + \frac{Cl^-}{35,5} + \frac{PO_4^{3-}}{78,97}$$

$$CE = \frac{NH_4^+}{18} + \frac{Na^+}{23} + \frac{Ca^{2+}}{20} + \frac{Mg^{2+}}{12} + \frac{K^+}{39}$$

Durante o período de amostragem, de uma forma geral, o balanço entre cátions (CE) e ânions (AE) apresentou forte correlação de Pearson $r > 0,89$, indicando que todos os compostos iônicos coexistem no $MP_{2,5}$. Além disso, a relação AE/CE foi igual a 0,63, essa deficiência de ânions nas amostras sugere um caráter básico ao material particulado atmosférico. A carga excedente de cátions deve ser provavelmente neutralizada pela presença de ânions não determinados neste estudo, como o carbonato e o bicarbonato (Sousa, 2014)

A TABELA 11 apresenta os coeficientes de correlação de Pearson entre cátions e ânions. Esses resultados permitem a compreensão das principais formas químicas formadas no particulado, pois os componentes ácidos podem reagir com os componentes alcalinos formando partículas inorgânicas secundárias (Zorzenão 2023, Xiao *et al.*, 2021).

TABELA 11 – Coeficientes de correlação de Pearson entre os íons identificados nas amostras.

Íons	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
SO ₄ ²⁻	0,7	0,3	-0,3	0,7	-0,04
Cl ⁻	-0,04	0,6	0,3	-0,6	-0,3
NO ³⁻	-0,3	-0,2	0,7	0,04	-0,02

Foi identificada formação predominante de partículas secundárias de sulfato, o que era esperado uma vez que foi identificado esse ânion em grande quantidade nas amostras. É de amplo conhecimento na literatura, que a formação de aerossóis secundários de sulfato é potencializada em altas temperaturas e alta umidade relativa (Qi *et al.*, 2016), condições observadas nos meses analisados.

O NH₄⁺ teve correlação positiva com NO³⁻ sugerindo a formação de nitrato de amônio NH₄NO₃ que é um composto amplamente empregado na produção de fertilizantes como fonte de nitrogênio (Dias, 2006). No processo de produção de fertilizantes granulados ocorre a emissão de $MP_{2,5}$ durante os processos de mistura, granulação, secagem e resfriamento, sendo que o nitrato de amônio é um dos principais fertilizantes nitrogenados comercializados no Brasil segundo o BNDES.

O trabalho de Alastuey *et al.* (2006) apontou que o perfil químico característico de emissões de indústrias de fertilizantes é composto por Cl⁻, PO₄³⁻, NH₄⁺ e K⁺. Os fertilizantes nitrogenados, tem em sua composição o nitrogênio como nutriente

principal e se originam da fabricação da amônia anidra, que é a matéria-prima básica de todos os nitrogenados sintéticos. Para obtenção da amônia, utilizam-se petróleo e gás natural. As atuais fábricas de amônia para fins fertilizantes no Brasil utilizam gás natural, gás de refinaria ou resíduo asfáltico como matéria-prima (Dias, 2006). Por isso é comum que as unidades produtivas sejam instaladas perto de refinarias petroquímicas, como é o caso em Araucária que possui pelo menos 4 indústrias de fertilizantes ao redor do parque petroquímico.

O trabalho de Xiao *et al.* (2021) aponta que a maior parte dos íons Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} vem de fontes crustais, como poeira de estrada ressuspensa, poeira do solo e poeira de construção. A distribuição de concentração de Ca^{2+} e Mg^{2+} foi consistente com os respectivos metais traço Ca e Mg. Já o cátion K^+ no MP fino é conhecido como um traçador inorgânico de emissões de queima de biomassa (Xiao *et al.* 2021, Lou, *et al.*, 2018; Zorzenão, 2023). O Cl^- pode ser associado à queima de biomassa, à exaustão de veículos e a sal marinho (Zorzenão, 2023). Em fumaças frescas de queima de biomassa são encontradas partículas de KCl, enquanto K_2SO_4 e KNO_3 são encontrados em fumaças envelhecidas. Isso ocorre pois sulfatos e nitratos possuem longo tempo de residência na atmosfera, nesse processo o Cl^- pode ser substituído formando K_2SO_4 , KNO_3 e gases de HCl (XIAO *et al.*, 2021). Observando a correlação de Pearson, a formação de partículas de K_2SO_4 foram dominantes, resultado similar foi encontrado no trabalho de Zorzenão (2023).

Os resultados observados para composição elementar e iônica sugerem alta contribuição de fontes industriais na composição do material particulado fino em Araucária, permitindo identificar a emissão de plantas de produção de fertilizantes, que não estava evidente quando foi analisado apenas a composição elementar. O balanço iônico ainda aponta contribuições de fontes estacionárias como predominantes, corroborando com o identificado anteriormente que indicou emissões do parque petroquímicos e indústrias de metalurgia e siderurgia. A avaliação da composição química fornece importantes informações de quais elementos estão no entorno da área industrial, e aos quais a população está exposta.

5.4 IMPACTOS NA SAÚDE

5.4.1 Análise de Risco

Para quantificar os impactos à saúde foi utilizado um valor médio da concentração de $MP_{2,5}$ medida pelo sensor PA e medida na estação RPR como um valor homogêneo e representativo da cidade de Araucária. A concentração utilizada foi de $10,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como uma média anual para 2023. Ressalta-se que a amostragem foi realizada por cinco meses e por isso a concentração utilizada implica em limitações nos resultados estimados. Foi considerada uma concentração média como representativa das condições municipais, enquanto sabemos que a distribuição espacial de concentração do $MP_{2,5}$ é variável, inclusive em função do zoneamento, industrial, residencial e rural de Araucária. Assim, a população não está exposta ao mesmo nível de poluição. Uma rede ampla e bem distribuída para diferentes pontos da cidade poderia fornecer resultados ainda mais representativos da cidade, e isso poderia ser feito com sensores de baixo custo como o Purple Air.

Estimou-se para Araucária as mortes prematuras atribuíveis à exposição ao material particulado fino para todas as idades e todas as causas de mortes naturais utilizando a equação (11) (TABELA 12) através da fração de risco atribuível que é um bom indicador para avaliar a magnitude das consequências à saúde relacionadas a poluentes atmosféricos. Os resultados apontaram que ocorreram 26 mortes prematuras devido à concentração média anual de material particulado fino ter sido maior do que o recomendado pela OMS, que é $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ anual. Esse valor corresponde a 14% do total dos óbitos ocorridos no município relacionados às causas naturais em 2023, a mortalidade por causas naturais considera os óbitos excluindo os causados por traumatismos, envenenamentos, lesões e súbito como consequência de violência.

TABELA 12 – Risco Relativo de Mortalidade RR, Fração Atribuível (FRA) e Mortes Prematuras associadas à exposição de $MP_{2,5}$ para Araucária em 2023.

Cidade	Ano	$MP_{2,5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	RR	FRA (%)	Mortes prematuras
Araucária (PA)	2023	10,3	1,04	3,97	26

Em estudos no Brasil, foram encontradas contribuições menores, em 2021 Da Costa encontrou em outra localidade de Araucária uma FRA de 3,7%, e em 2023 Zorzenão encontrou em Colombo FRA de 2,0%. Essa diferença da fração de risco

atribuída ao $MP_{2,5}$ está relacionada à diversidade de fontes, diferentes relações de exposição-resposta, a concentrações distintas de uma localidade para a outra e ao período de anos avaliados em cada pesquisa. Dessa forma, condições locais para essa relação precisam ser analisadas para uma associação mais precisa entre o MP e mortalidade. Foram utilizadas as funções de concentração resposta reportadas pela OMS para descrever o risco associado ao $MP_{2,5}$. Dessa forma, condições locais para essa relação precisam ser analisadas para uma associação mais precisa entre o $MP_{2,5}$ e mortalidade. Além disso, fatores individuais não foram considerados na avaliação de mortalidade, como tabagismo, consumo de álcool, diabetes, entre outros co-fatores de risco.

Os parâmetros utilizados consideram o menor valor sobre o qual os efeitos da exposição ao $MP_{2,5}$ são significativos (Chen & Hoek, 2020). Nesse sentido, poderiam ter sido evitadas 26 óbitos devido à concentração de MP fino identificada em Araucária. Utilizar a concentração média entre dois pontos é uma tentativa de homogeneizar o valor e apresentar resultados para a cidade. No entanto, espacializar o monitoramento torna os resultados ainda mais representativos. Os resultados representam o ponto de amostragem, por isso é necessário cuidado ao generalizar a avaliação para outras regiões, uma vez que cada área possui contribuições distintas. Sabe-se também que a baixa cobertura espacial associada a curtos prazos de amostragem comprometem as análises de risco à saúde associadas aos poluentes atmosféricos.

5.4.2 DALY

A avaliação realizada dos impactos à saúde também considerou os anos de vida perdidos relacionados à poluição. O indicador de YLL é mais sensível e informativo quando comparado com o valor absoluto de mortalidade e atribui diferentes pesos às mortes em diferentes idades a partir das equações (13) e (14) (Chen *et al.*, 2020). Foi avaliado esse indicador para mortes por causas naturais, apenas doenças cardiovasculares (DCV) e apenas doenças do sistema respiratório (DSR) para homens e mulheres adultos a partir de 20 anos. Os resultados de anos de vida perdidos atribuídos à poluição do ar por $MP_{2,5}$ estão apresentados na TABELA 13.

Em 2023 foram 186 mortes por causas naturais em Araucária, que representaram 2026 YLL, dos quais 80 anos foram estimados como atribuídos ao

material particulado fino. Isso significa possível perda de 80 anos de vida diretamente ligados às concentrações de MP_{2,5}. Quando são consideradas as mortes relacionadas a doenças cardiovasculares, foram 18 óbitos no total, que representaram estimados 16 YLL atribuídos a poluição por MP_{2,5}. Já para doenças do sistema respiratório, foram 49 óbitos e em consequência, foram estimados 23 YLL atribuídos ao MP_{2,5}. Ao avaliar por sexo, foram observados resultados similares para homens e mulheres, exceto para DCV para as quais as mulheres em idade avançada foram significativamente mais afetadas que os homens.

TABELA 13 – YLL atribuído ao MP_{2,5} e Melhoria na Expectativa de vida calculada por causa do óbito, por sexo e por faixa etária para Araucária em 2023.

Causa	Sexo	Faixa Etária	FRA (%)	Total óbitos	YLLs: total óbitos	YLLs atribuído MP _{2,5}	Melhoria na expectativa de vida (anos 95% IC)
Causas naturais	Masculino	20-59	4,0	30	633	25	0,43 (0,33 - 0,48)
		>60		75	583	23	
	Feminino	20-59		16	392	16	
		>60		65	417	17	
TOTAL			186	2026	80		
Cardiovascular	Masculino	20-59	5,3	1	16	1	0,88 (0,73 - 1,09)
		>60		7	64	3	
	Feminino	20-59		0	0	0	
		>60		10	215	11	
TOTAL			18	295	16		
Respiratório	Masculino	20-59	4,9	5	107	5	0,47 (0,15 - 0,80)
		>60		21	154	8	
	Feminino	20-59		5	111	5	
		>60		18	100	5	
TOTAL			49	472	23		

Thurston *et al.* (2016) aponta que a hipertensão arterial sistêmica é um dos principais fatores de risco metabólicos, contribuindo significativamente para a mortalidade e morbidade associadas a doenças cardiovasculares. Essa condição afeta cerca de 38,1 milhões de pessoas no Brasil, com maior prevalência entre as mulheres do que entre os homens, além disso, de acordo com a Estatística Cardiovascular Brasil 2021, da Sociedade Brasileira de Cardiologia (SBC), queixas de dores no peito, frequentemente relacionadas a problemas cardíacos e obstrução das artérias coronárias, foram mais frequentes em mulheres do que em homens nas pesquisas analisadas (Martins, 2022). Oliveira *et al.* (2022) indicaram que as DCV respondem por um terço das mortes por todas as causas e afetam homens e mulheres em todas as faixas etárias. No entanto, nas mulheres foi observado predomínio de

DCV e morte por DCV após a menopausa, o que agrava as perspectivas para a população em idade mais avançada, como observado nos YLL, resultados deste trabalho.

Cerca de 31% dos YLL foram identificados para o sexo masculino entre 20 e 59 anos de idade, sendo a classe mais impactada quando consideram a mortalidade por causas naturais. A população com mais de 60 anos representou uma faixa etária mais vulnerável, com 75% dos óbitos, em YLL representou 50% do total, o que mostra um maior peso nas mortes prematuras da população mais jovem, de 20 a 59 anos. Os resultados corroboram com o apresentado por Lelieveld *et al.* (2020), que indicaram maior incidência de mortalidade por doenças cardiovasculares geralmente em idade avançada, e com Cheng *et al.* (2021) que ressaltam que, embora a quantidade de YLL seja menor em idosos, essa fração da população representa o maior número de óbitos, sofrendo os efeitos adversos da poluição do ar.

Foi calculado a potencial melhoria na expectativa de vida que poderia ocorrer caso os níveis de material particulado permanecessem abaixo do limite definido pela OMS, utilizando a equação (15). O resultado para o total de mortes por causas naturais foi 0,43 anos (95 % IC, 0,33-0,48) ou seja, foi estimado 157 dias de vida que poderiam ter sido prolongados. Para a avaliação da mortalidade relacionada a DCV foi estimado 0,88 anos (95 % IC, 0,73-1,09) e para DSR foi estimado melhoria de 0,47 anos (95 % IC, 0,15-0,80). Vale ressaltar que o intervalo de confiança de 95% se refere à incerteza nos parâmetros usados nos cálculos de atribuição.

Em vários estudos o $MP_{2,5}$ é associado a inflamação induzida, estresse oxidativo e disfunção vascular, que por sua vez provavelmente contribuem para o desenvolvimento de hipertensão, diabetes e aterosclerose, além disso, foi associado ao risco excessivo de gripes, pneumonias e outra DSR (Pope *et al.* 2018; Lelieveld *et al.*, 2020, Cheng *et al.*, 2021). Esses e outros fatores têm sido avaliados em pesquisas, o que permite ter uma perspectiva global dos impactos atribuídos ao $MP_{2,5}$. Convém destacar que diferentes hipóteses são adotadas para relacionar o material particulado à mortalidade, variações no tamanho da população estudada, nas doenças avaliadas, nas faixas etárias consideradas, tempo de exposição analisado. Essas particularidades dificultam uma comparação direta dos resultados entre as pesquisas.

Como um complemento às informações sobre mortalidade e morbidade, outras pesquisas que utilizaram a abordagem de YLL são de interesse. É relevante destacar o trabalho de Cheng *et al.* (2021) em Hong Kong, que apontou que o número

de óbitos e YLL tiveram um padrão sazonal, com o maior número no inverno e o menor número no verão. Estimou-se que o material particulado fino reduziu a expectativa de vida entre 2000 e 2016, o grupo com maior representatividade de YLL foi o grupo até 64 anos, do que o grupo mais idoso, e o grupo com doenças respiratórias do que doenças cardiovasculares. Como também foi identificado nessa pesquisa.

Também na China, em estudo que abrangeu 96 cidades, Qi *et al.* (2020), identificaram que, em média, a expectativa de vida pode ser melhorada em 0,15 anos (IC de 95%: 0,11, 0,19) para cada morte, relacionada à doenças cardíacas ao atingir os padrões para MP fino da OMS. Além disso, os resultados forneceram evidências de que a exposição a curto prazo também aumentaria o risco de doenças cardiovasculares crônicas.

Já Bennett *et al.* (2019), em ampla pesquisa realizada nos EUA, identificaram concentrações anuais que variaram de 2,8 a 13,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, e foi identificado que uma redução na concentração de $\text{MP}_{2,5}$ representaria um ganho na expectativa de vida nacional de 0,16 anos. Os autores enfatizaram que a poluição por material particulado continua a contribuir para a mortalidade e perda de longevidade nos EUA, e esteve associada a maiores taxas de mortalidade por doenças cardiorrespiratórias especialmente em adultos de meia-idade, diminuindo em idades mais avançadas, como também observado para outros fatores de risco cardiovascular.

Para o cenário brasileiro, o trabalho de YU *et al.* (2022) avaliou a concentração de $\text{MP}_{2,5}$ entre 2010 e 2018, onde as concentrações anuais variaram de 2,9 a 23,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ no território nacional. Foi identificado que a expectativa de vida poderia ser melhorada em 0,78 (0,66–0,90) anos, adotando o limite da OMS como aceitável. Além disso, YU *et al.* ressaltaram que a exposição de longo prazo ao material particulado fino foi associada à redução da expectativa de vida por todas as causas, câncer, doenças cardiovasculares e respiratórias com desigualdades regionais e tendências diferentes em cada região do país.

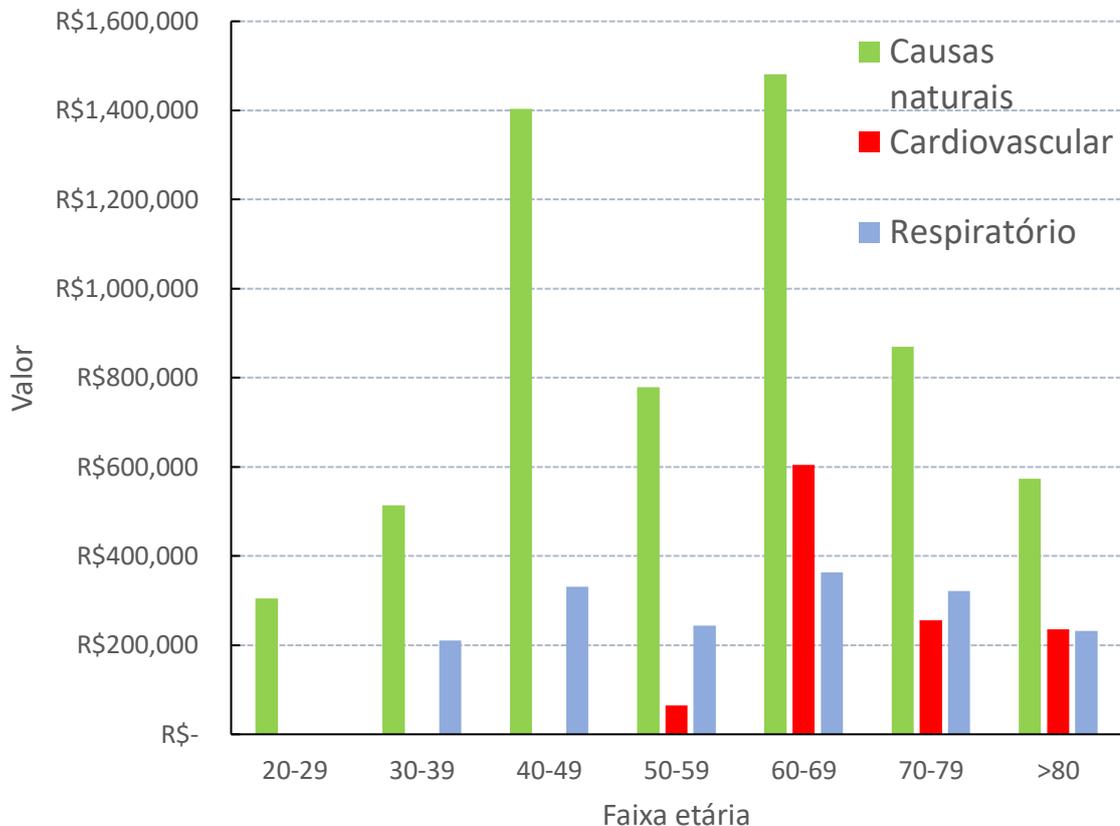
A pesquisa de Zorzenão (2023), realizada em Colombo PR, identificou a população com mais de 60 anos como mais vulnerável a óbitos, porém indicou que YLL tiveram maior peso na população mais jovem, seguindo a mesma dinâmica observada na atual pesquisa. Foram identificados 1805 óbitos por causas naturais que resultaram em 267 YLL atribuídos ao $\text{MP}_{2,5}$. Ainda, a estimativa de ganho de expectativa de vida encontrada foi 0,15 anos para mortalidade por causas naturais, 0,14 e 0,18 para DCV e DSR, respectivamente.

Os trabalhos citados anteriormente utilizam vários métodos de avaliação de exposição, tempos de exposição, tamanho de população e faixa etária de exposição, e fornecem um panorama de pesquisas semelhantes. Todos os estudos demonstraram que uma redução da poluição do ar deve ser seguida por benefícios à saúde com aumento na expectativa de vida.

5.4.3 Impactos Econômicos

Para entender os prejuízos econômicos associados à poluição por $MP_{2,5}$ foi estimado o impacto econômico associado pela equação (16) utilizando o VEE, que é o valor monetário atribuído a uma redução do risco de morte em uma população. Na FIGURA 11 são apresentadas as perdas econômicas estimadas para cada faixa etária analisada para mortalidade por causas naturais, por DSR e DCV.

FIGURA 11 -- Impacto econômico (R\$) relacionado a YLL por MP fino, discriminado por faixa etária e causa do óbito, em Araucária em 2023.



Fonte: A Autora.

A avaliação de impacto econômico relacionada aos YLL para mortalidade por causas naturais foi estimada em um valor de R\$ 5,9 milhões. As despesas municipais por função para Saúde em Araucária somaram R\$ 305 milhões em 2023, segundo o reportado no Caderno Estatístico IPARDES Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. Ou seja, a perda estimada corresponde em torno de 2% do gasto total do município com saúde. Embora em porcentagem o valor não pareça significativo, é importante lembrar que a avaliação considera apenas os ônus em relação à mortalidade, não contemplando os gastos com internações, medicamentos e nem a redução da produtividade econômica das pessoas com comorbidades.

Foram estimados R\$ 1,1 milhões de ônus relacionado a causas cardiovasculares e R\$ 1,7 milhões para causas respiratórias, somando R\$ 2,8 milhões, que não representam a totalidade de gastos. Isso indica que outras causas de mortalidade devem ser avaliadas. Analisando os resultados obtidos separados por sexo, homens foram mais suscetíveis à exposição à poluição, cuja mortalidade prematura contribuiu com 60% do total das despesas econômicas por causas naturais. O mesmo foi observado para DSR com 55%, enquanto para DCVs as mulheres representaram 72 %. Evidências mostram que mulheres são mais suscetíveis a doenças cardiovasculares, como citado anteriormente.

O parâmetro VOLY (Value of a life year) europeu também é amplamente utilizado e atribui um valor monetário de 50.000 Euros para cada ano de vida perdido relacionado à poluição do ar. Utilizando o VOLY europeu, o ônus econômico devido aos anos de vida perdidos por causas naturais seria de R\$ 24 milhões. Para DCV foi estimado uma despesa de R\$ 4,8 milhões, e para DSR de R\$ 7,1 milhões. O trabalho de quantificar as mortes prematuras atribuídas ao MP fino e estimar custos envolvidos mostra a magnitude dos impactos da poluição do ar na saúde.

Análise semelhante foi realizada por Miraglia e Gouveia (2014), que avaliaram dados de 29 regiões metropolitanas e seis capitais do Brasil: São Paulo, Belo Horizonte, Salvador, Vitória, Curitiba e Rio de Janeiro. Foram calculados os custos associados à mortalidade por todas as causas devido à exposição ao material particulado utilizando o valor estatístico de uma vida. O número de mortes prematuras somou 20.050 óbitos, o que resultou em ônus econômico de US\$ 1,7 bilhão no período de um ano. Já o trabalho de Miraglia *et al.* (2005), estimou o custo total relacionado à saúde devido à poluição do ar apenas em São Paulo, considerado o VVE para o município, e encontrou resultado de US\$ 3,2 milhões.

Também, Zorzenão (2023) estimou um ônus financeiro para Colombo de R\$ 19,7 milhões e para Rio Branco de Sul de R\$ 7,2 milhões, para mortalidade associada ao material particulado fino. Um estudo do Banco Mundial estimou que o custo da mortalidade prematura devido à poluição do ar somou US\$ 5,11 trilhões a nível mundial, a avaliação foi realizada para 180 países em 2013. Desse valor total, para o Brasil foram indicados US\$ 82,61 bilhões em gastos (World Bank, 2016).

Os trabalhos citados anteriormente, assim como o presente estudo, fornecem fortes indicativos que evidenciam os impactos econômicos associados à poluição atmosférica por material particulado fino. A exposição ao MP_{2,5} resulta em custos significativos para os sistemas de saúde pública e privada, a queda na qualidade de vida da população impacta a produtividade econômica, aumento do absenteísmo laboral, perda de dias de trabalho e redução da capacidade produtiva. Em consequência as perdas econômicas estimadas demonstram que a poluição por MP_{2,5} não apenas representa um desafio ambiental, mas também um entrave relevante ao desenvolvimento econômico sustentável.

6 CONCLUSÕES

Este estudo amostrou material particulado fino em zona residencial em Araucária, a concentração média identificada foi 7,5 µg/m³, no mês de maio 11 dias excederam o limite diário da OMS. Para a estação RPR localizada na zona industrial a concentração média identificada foi 13 µg/m³, com 35 dias acima do padrão OMS. A zona residencial recebeu menor aporte de MP_{2,5} quando comparado a área industrial, associado a direção predominante dos ventos. A concentração de MP_{2,5}, que varia em função de fatores meteorológicos, teve maior concentração no período com menor precipitação.

Dos 18 elementos constituintes, 14 estavam enriquecidos, e os mais abundantes foram níquel, enxofre e potássio. Esse resultado indicou que a região sofre considerável pressão de atividades antropogênicas e o balanço iônico apontou que contribuições de fontes estacionárias foram predominantes. O padrão de elementos identificados sugere emissões de fontes petroquímicas, de atividades de metalurgia e siderurgia e emissões veiculares. Esses resultados são indicativos de uma atmosfera contaminada por metais, o que diminui a qualidade do ar, e está diretamente relacionado às atividades industriais na área próxima.

O $MP_{2,5}$ teve efeitos importantes sobre a saúde, foram estimadas 26 mortes prematuras em Araucária associadas a exposição e utilizando a metodologia DALY, de 186 óbitos por causas naturais, foram estimados 80 YLL atribuídos ao material particulado fino, sendo cerca de 31% para o sexo masculino entre 20 e 59 anos de idade, que foi a classe mais impactada. Para DCV, mulheres em idade avançada foram significativamente mais afetadas que os homens. O ônus financeiro associado a mortalidade por causas naturais foi estimado em R\$ 5,9 milhões, em torno de 2% do gasto total do município com saúde.

Diante dos resultados obtidos, conclui-se que a poluição por $MP_{2,5}$ na região estudada está diretamente relacionada às atividades industriais e condições meteorológicas locais, resultando em impactos significativos à saúde pública e ao orçamento municipal. A predominância de elementos associados a fontes antropogênicas reforça a necessidade de ações efetivas para o controle das emissões, especialmente em áreas industriais, onde a pressão é mais intensa. Além disso, os efeitos estimados, como mortes prematuras e o custo econômico associado, evidenciam a urgência de políticas públicas que promovam a redução da poluição atmosférica, a melhoria da qualidade do ar e a proteção da saúde da população, com atenção especial aos grupos mais vulneráveis.

Sugere-se em trabalhos futuros a criação de uma rede de monitoramento com sensores PurpleAir para avaliar as emissões de $MP_{2,5}$ em maior escala espacial e temporal. A instalação de múltiplas estações distribuídas traria benefícios permitindo identificar heterogeneidades regionais, de modo que avaliações subsequentes seriam ainda mais representativas. Além disso, é recomendado amostrar por um período maior, de modo que os resultados representem melhor as dinâmicas sazonais meteorológicas e de emissões da região.

6. REFERÊNCIAS

ALASTUEY, A. *et al.* Identification and Chemical Characterization of Industrial Particulate Matter Sources in Southwest Spain. **Journal of the Air & Waste Management Association**, vol. 56, p. 993-1006, July 2006. DOI: 0.1080/10473289.2006.10464502.

ARAUCÁRIA. **Lei Complementar Nº 25, de 22 de outubro de 2020**: Dispõe sobre o zoneamento de uso e ocupação do solo no Município de Araucária, e dá outras providências. Araucária, PR, 2020.

ATSDR. Toxicological Profile for Nickel. **Agency for Toxic Substances and Disease Registry**. Disponível em: <https://www.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=245&tid=44>. Acesso em: 27 jul. 2023.

AVIGO, D.; *et al.* Particulate matter analysis at elementary schools in Curitiba, Brazil. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 391, p. 1459–1468, Mar. 2008. DOI: 10.1007/s00216-008-2031-y.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BARKJOHN, K. K.; GANTT, B., CLEMENTS, A.L. Development and Application of a United States wide correction for PM_{2.5} data collected with the PurpleAir sensor. **Atmospheric measurement techniques**, 14, p. 4617–4637, Jun. 2021. DOI: 10.5194/amt-14-4617-2021.

BENNETT, J.; *et al.* Particulate matter air pollution and national and county life expectancy loss in the USA: A spatiotemporal analysis. **Plos Medicine**, p.1-18, 2019.

BOND, T. C.; *et al.* Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, vol. 118, n. 11, p. 5380–5552, 2013. DOI: 10.1002/jgrd.50171.

BURNETT, R.; *et al.* Global estimates of mortality associated with long-term exposure to outdoor fine particulate matter. **PNAS Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 115, n. 38, p. 9592-9597, Sept. 2018. Doi: 10.1073/pnas.1803222115.

CANTERAS F. B. E MOREIRA S.. Quantitative Analysis of Particulate Matter in Limeira (Brazil) using SR-TXRF. **AIP Conference Proceedings**, v. 1412, p. 278–285, 2011. DOI: 10.1063/1.3665325.

CHEN, J.; HOEK, G. Long-term exposure to PM and all-cause and cause-specific mortality: A systematic review and meta-analysis. **Environment International**, vol. 143, jul. 2020. DOI: 10.1016/j.envint.2020.105974.

CHENG, J.; *et al.* Lower-than standard particulate matter air pollution reduced life expectancy in Hong Kong: A time-series analysis of 8.5 million years of life lost. **Chemosphere**, vol. 272, jun 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.129926.

COHEN, A. J.; *et al.* Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to ambient air pollution: an analysis of data from the Global Burden of Diseases Study 2015. **The Lancet**, v. 389, p. 1907-1918, May, 2017. DOI: 10.1016/S0140673617305056.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 491, de 19 de novembro de 2018. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. **Ministério do Meio Ambiente**, 2018.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 506, de 5 de julho de 2024 Estabelece padrões nacionais de qualidade do ar e fornece diretrizes para sua aplicação. **Ministério do Meio Ambiente**, 2024

COSTA, G. da. Poluição Atmosférica Especializada Em Curitiba Durante A Pandemia Da COVID-19. 2022. Dissertação (Mestrado), **Pós-Graduação em Engenharia Ambiental**, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2022.

DATASUS. Portal Datasus. **Ministério da Saúde**. Disponível em: <http://tabnet.datasus.gov.br/cgi/defthtm.exe?sih/cnv/nipr.def>. Acesso em: 19 jun. 2024.

DIAS, V. P.; FERNANDES, E. Fertilizantes: uma visão global sintética. **BNDES Setorial**, n. 24, p. 97-138, set. 2006. Disponível em: <http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2657>.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Air Quality Criteria for Particulate Matter. **United States Environmental Protection Agency**, Washington, DC, 2004. Disponível em: <https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=87903>. Acesso em: 29 mar. 2023.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Report to Congress on Black Carbon. **United States Environmental Protection Agency**, 2012. Disponível em: https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=OAQPS&dirEntryID=240148. Acesso em: 29 mar. 2023.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Particulate Matter (PM) Basics. **United States Environmental Protection Agency**, 2023. Disponível em: <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics>. Acesso em: 29 mar. 2023.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). National Ambient Air Quality Standards NAAQS Table. **United States Environmental Protection Agency**, 2023. Disponível em: <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table>. Acesso em: 28 fev. 2023.

EUROPEAN COMMISSION (EC). **EU air quality standards**. Disponível em: https://environment.ec.europa.eu/topics/air/air-quality/eu-air-quality-standards_en. Acesso em: 28 fev. 2023.

FANTI, G. *et al.* An In-Field Assessment of the P.ALP Device in Four Different Real Working Conditions: A Performance Evaluation in Particulate Matter Monitoring. **Toxics**, vol. 12, p. 233, Mar 2024. DOI: 10.3390/toxics12040233.

GAUTAM, D.; BOLIA, N. B. Air pollution: impact and interventions. **Air Quality Atmosphere Health**, v. 13, p. 209-223, Jan. 2020. DOI: 10.1007/s11869-019-00784-8.

GBD. Global Burden of Disease. **Health Data**, 2019. Disponível em: <https://ghdx.healthdata.org/>. Acesso em: 27 jul. 2023.

GODOI, R. H.; *et al.* Healthy environment--indoor air quality of Brazilian elementary schools nearby petrochemical industry. **Science of The Total Environment**, v. 463-464, p. 639-646, Oct. 2013. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.06.043.

HASHEMINASSAB, S., *et al.* Spatial and temporal variability of sources of ambient fine particulate matter (PM_{2.5}) in California. **Atmospheric Chemistry and Physics**, vol. 14, Nov. 2014. DOI:10.5194/acp-14-12085-2014.

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, Jul. 2004. ISSN 0167-7764.

INSTITUTO ÁGUA E TERRA (IAT). **Monitoramento da qualidade do ar**. Disponível em: <https://www.iat.pr.gov.br/Pagina/Monitoramento-da-Qualidade-do-Ar>. Acesso em: 28 fev. 2023.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Cidades e estados**. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/pr/araucaria.html>. Acesso em: 01 abr. 2024.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Estatísticas de gênero, 2024**. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/apps/snig/v1/?loc=0&cat=-1,2,-2,-3,128&ind=4726>. Acesso em: 01 jun. 2024.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA (IPEA). Valor de uma vida estatística: uma revisão da literatura empírica para o Brasil, 2022. **IPEA**, 2022. Acesso: 15 abr. 2024.

INSTITUTE FOR HEALTH METRICS AND EVALUATION (IHME). Global Burden of Disease Study 2019 (GBD 2019) Air Pollution Exposure Estimates 1990-2019. **Global Burden of Disease Collaborative Network**, 2019. Disponível em: <https://ghdx.healthdata.org/record/global-burden-disease-study-2019-gbd-2019-air-pollution-exposure-estimates-1990-2019>. Acesso em: 19 jun. 2024.

KARAGULIAN, F.; *et al.* Contributions to cities' ambient particulate matter (PM): A systematic review of local source contributions at global level. **Atmospheric Environment**, vol. 120, p. 475-483, Nov. 2015. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2015.08.087.

KONTOZOVA-DEUTSCH, V. *et al.* Application of EPMA and XRF for the investigation of particulate pollutants in the field of cultural heritage. **Microchima Acta**, v. 161, p. 465–469, Jan. 2008. DOI 10.1007/s00604-007-0917-6.

LAKES. **WRPLOT**. Disponível em: <https://www.weblakes.com/software/freeware/wrplot-view/> . Acesso em: 20 fev. 2023.

LANDKOCZ, Y.; *et al.* Fine and ultrafine atmospheric particulate matter at a multi-influenced urban site: Physicochemical characterization, mutagenicity and cytotoxicity. **Environmental Pollution**, v. 221, p. 130-140, Feb. 2017. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.11.054.

LANDRIGAN, P. J.; *et al.* The Lancet Commission on pollution and health. **The Lancet**, vol. 391, p. 462-512, Oct. 2017. DOI:10.1016/S0140-6736(17)32345-0 .

LELIEVELD, J; *et al.* Loss of life expectancy from air pollution compared to other risk factors: a worldwide perspective. **Cardiovascular Research**, vol. 116, p. 1910–1917, Sep. 2020. DOI: 10.1093/cvr/cvaa025.

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. DOI: 10.1016/s0269-7491(02)00286-5.

LÓPEZ, M., *et al.* An integrated strategy for air quality monitoring and management in industrial port areas. **Cleaner Engineering and Technology**, vol. 19, 2024. DOI:10.1016/j.clet.2024.100729.

LOU, Y.; *et al.* PM2.5 pollution in a petrochemical industry city of northern China: Seasonal variation and source apportionment. **Atmospheric Research**, v. 212, p. 285-295, Nov. 2018, DOI: 10.1016/j.atmosres.2018.05.029.

MARTINS; F. Dia de conscientização: mulheres entre 35 e 45 anos são mais vulneráveis a doenças cardiovasculares. **Ministério da Saúde**, 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/saude/pt-br/assuntos/noticias/2022/maio/dia-de-conscientizacao-mulheres-entre-35-e-45-anos-sao-mais-vulneraveis-a-doencas-cardiovasculares>. Acesso em: 16 set. 2024.

MASON, B. Principles of geochemistry. **Wiley**, 3 ed., 1966.

MBENGUE, S.; ALLEMAN, L.; FLAMENT, P. Bioaccessibility of trace elements in fine and ultrafine atmospheric particles in an industrial environment. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 37, p. 875–889, 2015 . DOI: 10.1007/s10653-015-9756-2.

MIMURA, A. M. S. *et al.*. Evaluation of atmospheric particulate matter from an industrial area in Southeast Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192, Nov., 2020. DOI:10.1007/s10661-020-08743-y.

MIRAGLIA, S. G.; SALDIVA, P. H. An evaluation of air pollution health impacts and costs in São Paulo, Brazil. **Environment Management**, vol. 35(5), p. 667-6676, May, 2005. DOI: 10.1007/s00267-004-0042-9.

MIRAGLIA, S. G.; GOUVEIA, N. Custos da poluição atmosférica nas regiões metropolitanas brasileiras. **Ciência e Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, vol. 19, n. 10, p. 4141-4147, 2014. DOI: 10.1590/1413-812320141910.09232014.

MORENO, T.; *et al.* The identification of metallic elements in airborne particulate matter derived from fossil fuels at Puertollano, Spain. **International Journal of Coal Geology**, vol. 71, p. 122-128, 2007. DOI: 10.1016/j.coal.2006.08.001.

MURRAY, C. J. L.; *et al.* Global burden of 87 risk factors in 204 countries and territories, 1990–2019: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2019. **The Lancet**, v. 396, p. 1223-1249, Oct. 2020. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(20\)30752-2](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(20)30752-2). Acesso em: 04 mar. 2023.

MURRAY C. J. L., LOPEZ A. D. The global burden of disease: A comprehensive assessment of mortality and disability from diseases, injuries, and risk factors in 1990 and projected to 2020. **Harvard School of Public Health**, 1996. Disponível em: <https://iris.who.int/handle/10665/41864>. Acesso em: 19 jun. 2024.

NGUYEN, A. D. H., *et al.* Particulate Matter Monitoring and Forecast with Integrated Low-cost Sensor Networks and Air-quality Monitoring Stations. **International Conference on Energy, Infrastructure and Environmental Research EIIEER 2024**, vol 496, Mar 2024. DOI: 10.1051/e3sconf/202449604001.

NOAA. Boundary Layer Characterization. **National Oceanic and Atmospheric Administration US**, 2023. Disponível em: <https://www.arl.noaa.gov/research/boundary-layer-characterization/>. Acesso em: 27 jul. 2023.

OEHHA. Analysis of Refinery Chemical Emissions and Health Effects. Environmental Health Hazard Assessment. **California Environmental Protection Agency**, 2019. Disponível em: <https://oehha.ca.gov/media/downloads/faqs/refinerychemicalsreport032019.pdf>. Acesso em: 27 jul. 2023.

OLIVEIRA G. M. M. de, *et al.* Posicionamento sobre a Saúde Cardiovascular nas Mulheres. **Arq Bras Cardiol**, v. 119, n. 5, p. 815-882, nov. 2022. DOI: 10.36660/abc.20220734.

ORELLANO, P.; *et al.* Short-term exposure to particulate matter (PM10 and PM2.5), nitrogen dioxide (NO2), and ozone (O3) and all-cause and cause-specific mortality: Systematic review and meta-analysis. **Environment international**, v. 142, 2020. DOI:10.1016/j.envint.2020.105876.

OROGADE, S.A.; *et al.* Source Apportionment of Fine and Coarse Particulate Matter in Industrial Areas of Kaduna, Northern Nigeria. **Aerosol and Air Quality Research**, vol. 16, p. 1179–1190, April 2016. DOI: 10.4209/aaqr.2015.11.0636.

PANDYA R. *et al.* Diesel Exhaust and Asthma: Hypotheses and Molecular Mechanisms of Action. **Environmental Health Perspectives**, v. 110 p. 103–112, 2002.

PATERAKI, St.; *et al.* The role of meteorology on different sized aerosol fractions (PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{2.5-10}). **Science of the Total Environment**, vol. 419, p. 124-135, Mar. 2012. DOI:10.1016/j.scitotenv.2011.12.064.

PAULINO, S. dos A.; *et al.* Trace Metals in PM₁₀ and PM_{2.5} Samples Collected in a Highly Industrialized Chemical/Petrochemical Area and Its Urbanized Surroundings. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, vol. 92, p. 590–595, Feb. 2014. DOI: 10.1007/s00128-014-1219-4.

PINAULT, L., *et al.* Risk estimates of mortality attributed to low concentrations of ambient fine particulate matter in the Canadian community health survey cohort. **Environmental Health**, v. 15, Feb. 2016. DOI: 10.1186/s12940-016-0111-6.

POLEZER, Gabriela. Materiais antropogênicos suspensos na atmosfera de Curitiba. 2015. 146 f. Dissertação (Mestrado), **Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná**, Curitiba, 2015.

POPE, C. A.; *et al.* Mortality risk and PM_{2.5} air pollution in the USA: An analysis of a national prospective cohort. **Air Quality, Atmosphere & Health**, v. 11, p. 245–252, 2018. DOI: 10.1007/s11869-017-0535-3.

POZZER, A.; *et al.* Long-term concentrations of fine particulate matter and impact on human health in Verona, Italy. **Atmospheric Pollution Research**, v. 10, p. 731-738, 2019. DOI: 10.1016/j.apr.2018.11.012.

PREFEITURA DE ARAUCÁRIA. **Portal do Cidadão**. Disponível em: <https://araucaria.atende.net/cidadao>. Acesso em: 28 fev. 2023.

PURPLEAIR. **About Purpleair**. Disponível em: <https://www2.purpleair.com/community/faq>. Acesso em: 20 fev. 2023.

PURPLEAIR. **Purple air Technology**. Disponível em: <https://www2.purpleair.com/pages/technology>. Acesso em: 20 fev. 2023.

PURPLEAIR. **RealTime Air Quality Map**. Disponível em: <https://map.purpleair.com/1/mPM25/a10/p604800/cC0#1/18.6/48.2>. Acesso em: 01 jun. 2024.

QI, J.; *et al.* Improvement in life expectancy for ischemic heart diseases by achieving daily ambient PM_{2.5} standards in China. **Environmental Research**, v. 193, p. 1-7, 2021

QIN, Y.; KIM, E.; HOPKE, P. K. The concentrations and sources of PM_{2.5} in metropolitan New York City. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 312-332, Feb. 2006. DOI. 10.1016/j.atmosenv.2006.02.025.

REINMANN, C.; CARITAT, P. de. Intrinsic Flaws of Element Enrichment Factors (EFs) in Environmental Geochemistry. **Environmental Science Technology**, v. 34, 2000.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. 3. ed. New Jersey: Wiley, 2016.

SIH. **Sistema de Informações Hidrológicas**. Disponível em: <https://www.iat.pr.gov.br/Pagina/Sistema-de-Informacoes-Hidrologicas>. Acesso em: 27 jul. 2023.

SOUSA, Y. S. C. Caracterização De Íons Majoritários Em Material Particulado Atmosférico Da Região De Caetité, Bahia. Salvador. Dissertação apresentada ao Programa de PósGraduação em Química. **Universidade Federal da Bahia**. 2014

SKOOG, D. A.; *et al.* Fundamentos de química analítica. **Cengage Learning**, 8. ed. São Paulo, 2006.

STULL, R.. Practical Meteorology: An Algebra-based Survey of Atmospheric Science. **University of British Columbia**, 2017. ISBN 978-0-88865-283-6.

THURSTON, G.D.; *et al.* Ambient Particulate Matter Air Pollution Exposure and Mortality in the NIH-AARP Diet and Health Cohort. **Environmental Health Perspect**, v. 124, p. 484-490, Apr. 2016. DOI: 10.1289/ehp.1509676.

THURSTON, G. D.; *et al.* A joint ERS/ATS policy statement: what constitutes an adverse health effect of air pollution? An analytical framework. **European Respiratory Journal**, v 49, 2017. DOI: 10.1183/13993003.00419-2016.

TURNER, M. C.; *et al.* Outdoor air pollution and cancer: An overview of the current evidence and public health recommendations. **CA: a cancer journal for clinicians**, v. 70, n. 6, p. 460–479, Aug. 2020. DOI: 10.3322/caac.21632.

VIANA *et al.*. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. **Journal of Aerosol Science**, v. 39, p. 827-849, May 2008. DOI:10.1016/j.jaerosci.2008.05.007.

VOHRA, K.; *et al.* Global mortality from outdoor fine particle pollution generated by fossil fuel combustion: results from GEOS Chem. **Environmental Research**, Feb. 2021. DOI: 10.1016/j.envres.2021.110754.

WBG. World Bank Group. The cost of air pollution: Strengthening the economic case for action. **The World Bank and Institute for Health Metrics and Evaluation** University of Washington, World Bank, Seattle, Washington, DC, 2016.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. **World Health Organization**, 2021. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/345329>. Acesso em: 30 mar. 2023.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide : global update 2005: summary of risk assessment. **World Health Organization**, Occupational and Environmental Health Team, 2006. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/69477>. Acesso em: 30 mar. 2023.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Billions of people still breathe unhealthy air: new WHO data. **World Health Organization**. Disponível em: <https://www.who.int/news/item/04-04-2022-billions-of-people-still-breathe-unhealthy-air-new-who-data>. Acesso em: 19 jun. 2024.

XIAO, K.; QIN, A.; WANG, W.; LU, S.; WANG, Q. Study on the Characteristics of SizeSegregated Particulate Water-Soluble Inorganic Ions and Potentially Toxic Metals during Wintertime in a High Population Residential Area in Beijing, China. **Processes**, v. 9, p. 1-19, 2021.

YU, P.; XU, R.; LI, S.; COELHO, M. S. Z. S.; SALDIVA, P. H. N.; SIM, M. R.; ABRAMSON, M. J.; GUO, Y. Loss of life expectancy from PM2.5 in Brazil: A national study from 2010 to 2018. **Environment International**, 166, 107350, 2022.

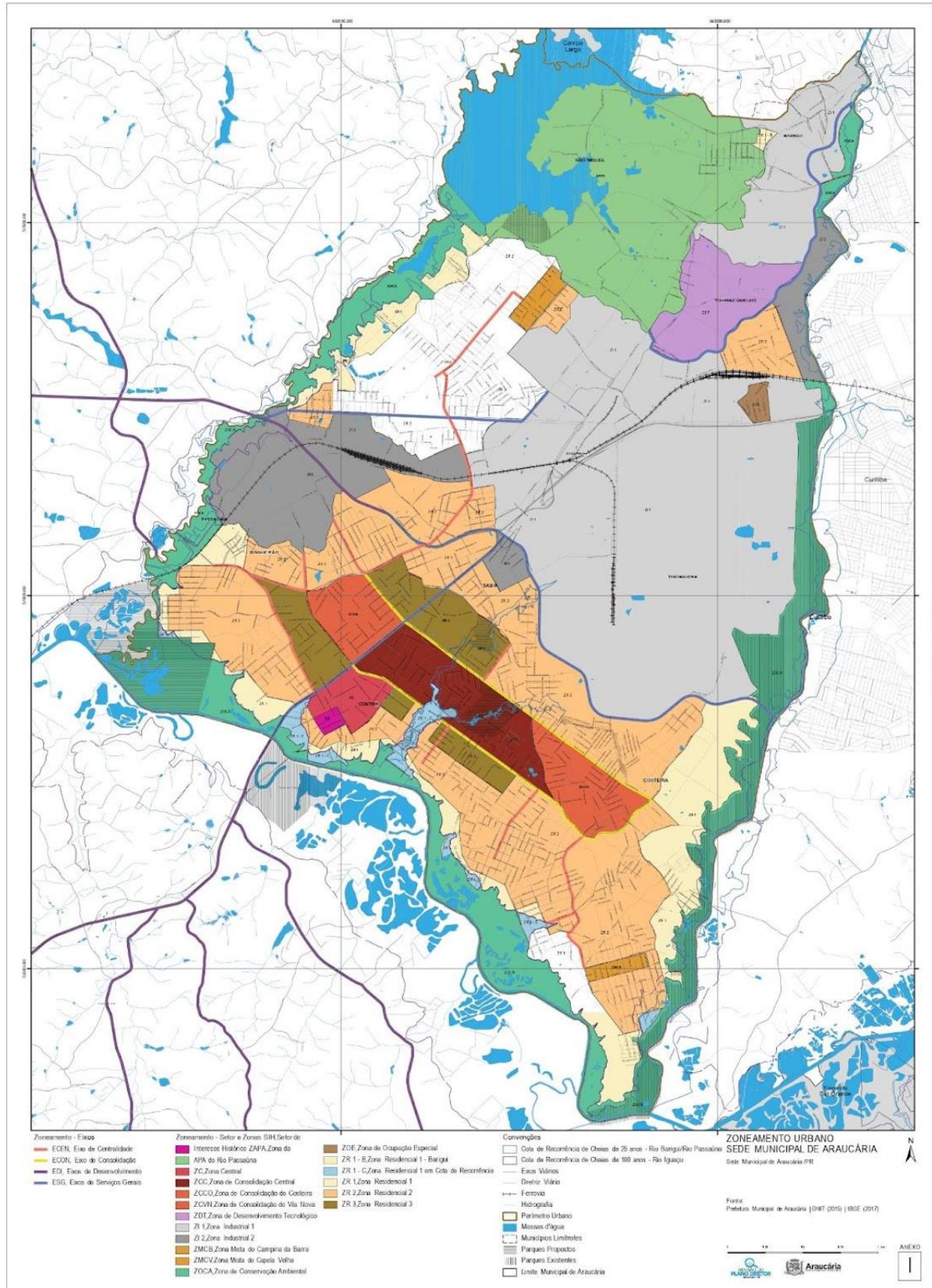
ZHANG, X.; *et al.* Risk assessment and management of PM2.5-bound heavy metals in the urban area of Kitakyushu, Japan. **Science of the Total Environment**, vol. 795, Jun. 2021. DOI:10.1016/j.scitotenv.2021.148748.

ZHENG, H.; *et al.* Evaluation of life expectancy loss associated with submicron and fine particulate matter (PM1 and PM2.5) air pollution in Nanjing, China. **Environmental Science and Pollution Research**, vol. 28, p. 68134– 68143, Dec. 2021. DOI: 10.1007/s11356-021-15244-z.

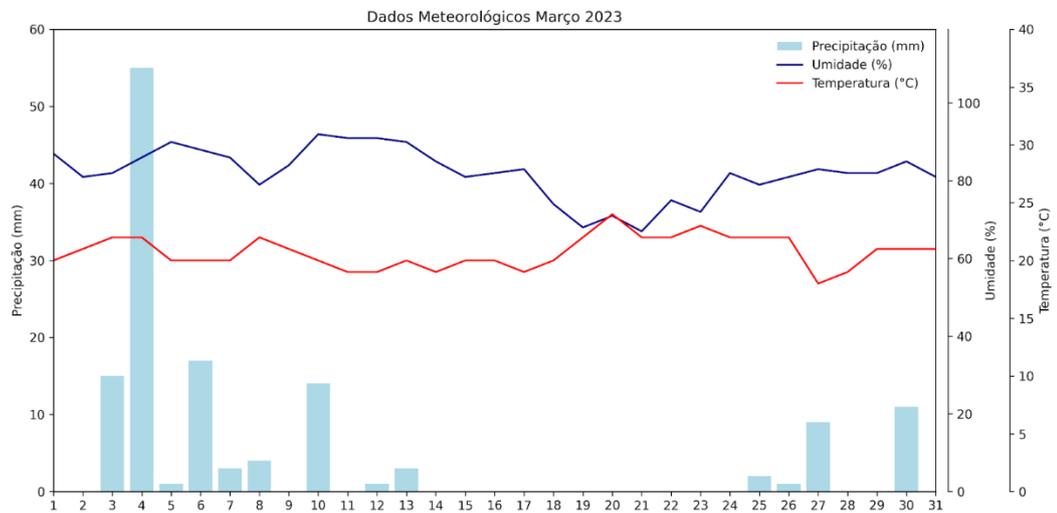
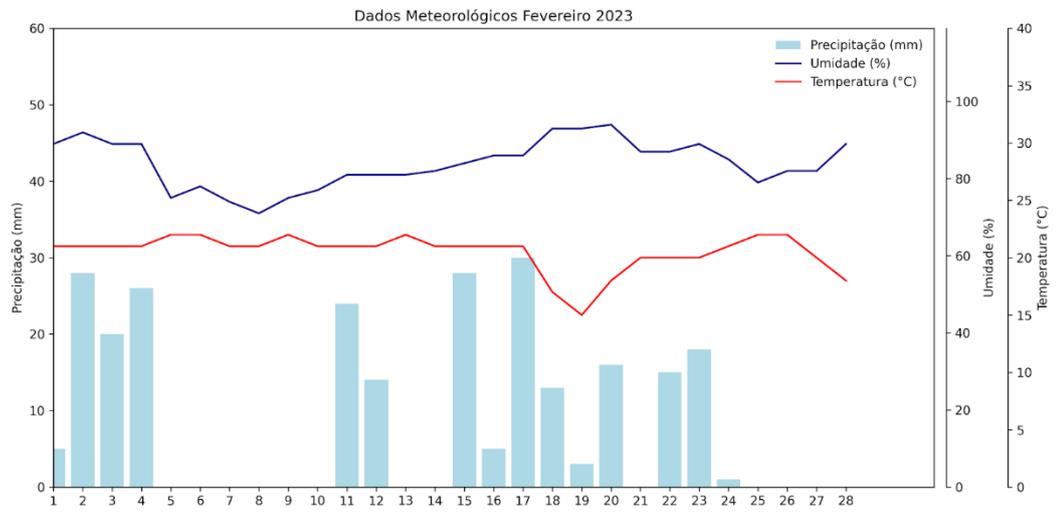
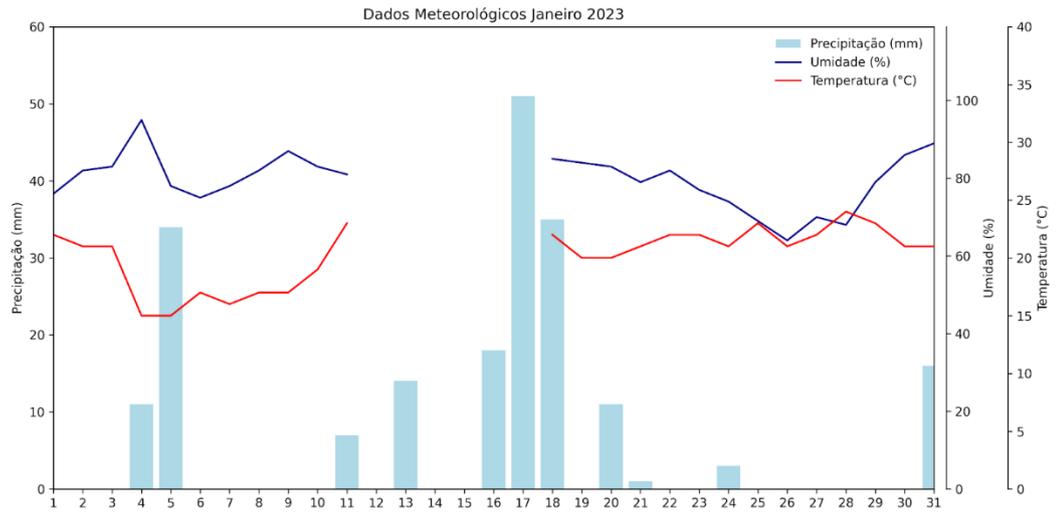
ZHI, M.; *et al.* The characteristics of atmospheric particles and metal elements during winter in Beijing: Size distribution, source analysis, and environmental risk assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, vol. 211, Mar. 2021. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.111937.

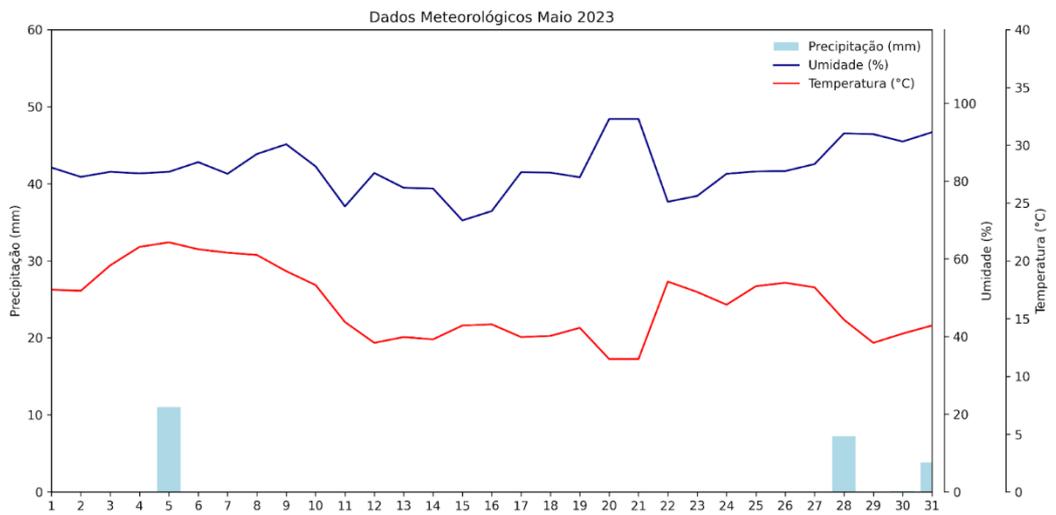
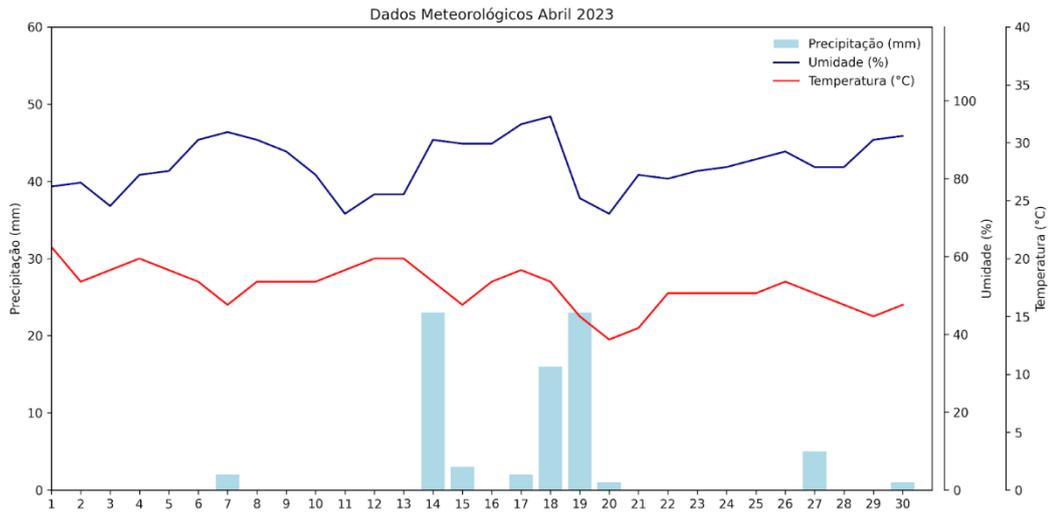
ZORAN, M. A.; *et al.* Assessing the relationship between surface levels of PM2.5 and PM10 particulate matter impact on COVID-19 in Milan, Italy. **Science of The Total Environment**, v. 738, Oct. 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139825.

ANEXO 1 – ZONEAMENTO URBANO DE ARAUCÁRIA

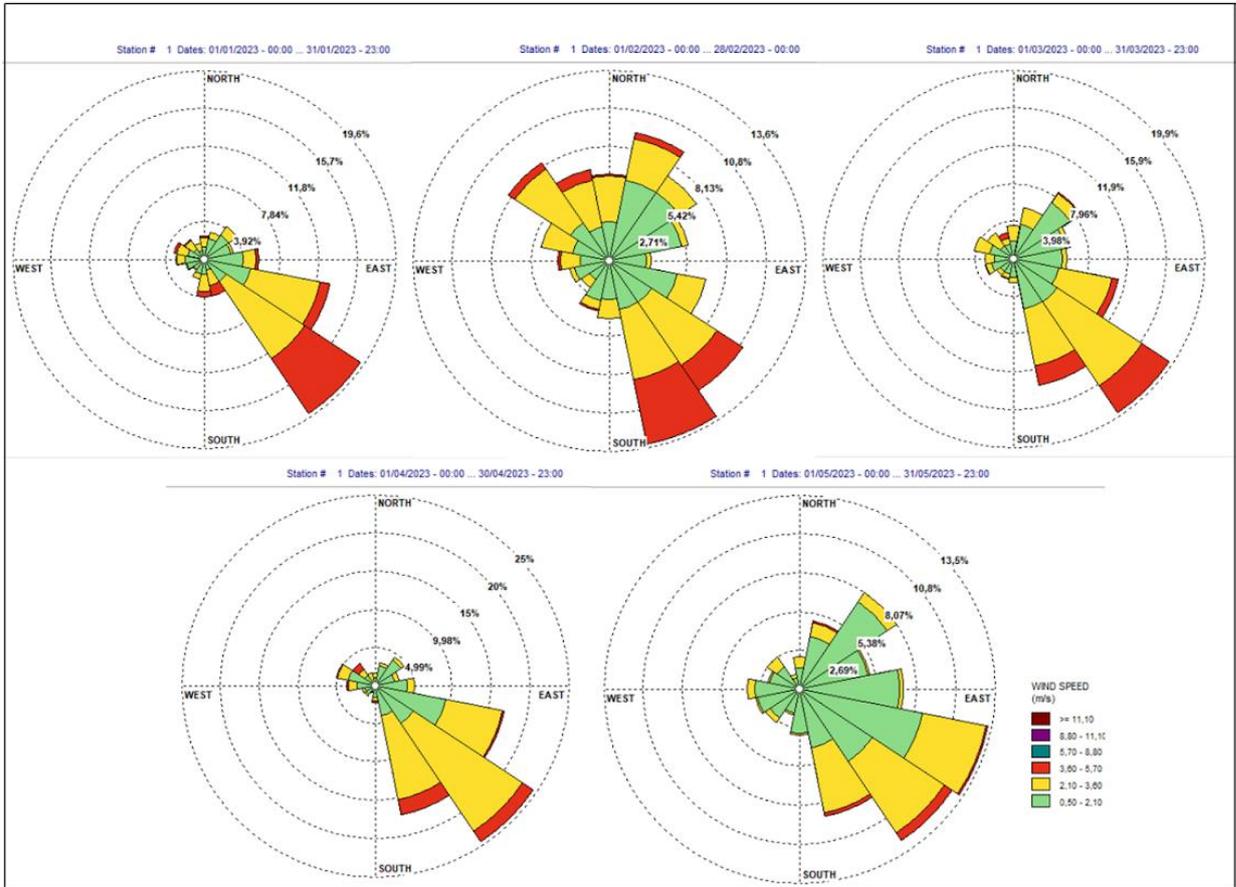


ANEXO 2 – DADOS METEOROLÓGICOS POR MÊS





ANEXO 3 – ROSA DOS VENTOS POR MÊS



ANEXO 4 – CONCENTRAÇÃO DIÁRIA (A ESQUERDA) E HORÁRIA (A DIREITA) MEDIDAS COM O SENSOR PA PARA CADA MÊS DO PERÍODO DE AMOSTRAGEM

