



MATERIAL PARTICULADO NA ATMOSFERA URBANA E SUAS INTERAÇÕES COM A SAÚDE HUMANA



Jane Meri Santos
Neyval Costa Reis Junior
Elson Silva Galvão
(organizadores)



Larissa Rodrigues Ribeiro Pereira
Diretora Comercial

Winstom Ercick Cardoso Pereira
Diretor Administrativo

CONSELHO EDITORIAL

ACADÊMICO

Prof. Me. Adriano Cielo Dotto (Una Catalão)

Prof. Dr. Aguinaldo Pereira (IFRO)

Profa. Dra. Christiane de Holanda Camilo (UNITINS/UFG)

Prof. Me. Dagoberto Rosa de Jesus (IFMT)

Profa. Me. Daiana da Silva da Paixão (FAZAG)

Profa. Dra. Deise Nanci de Castro Mesquita (Cepae/UFG)

Profa. Dra. Márcia Gorett Ribeiro Grossi (CEFET-MG)

Prof. Dr. Marcos Pereira dos Santos (FAQ)

Profa. Me. Patrícia Fortes Lopes Donzele Cielo (Una Catalão)

Profa. Dra. Rosane Castilho (UEG)

Prof. Dr. Ulysses Rocha Filho (UFCAT)

CONSULTIVO

Nelson José de Castro Peixoto

Núbia Vieira

Welima Fabiana Vieira Borges

Jane Meri Santos
Neyval Costa Reis Junior
Elson Silva Galvão
Organizadores

MATERIAL PARTICULADO NA ATMOSFERA URBANA E SUAS INTERAÇÕES COM A SAÚDE HUMANA

1^a edição

Goiânia - Goiás
Editora Alta Performance
- 2022 -

Copyright © 2022 by Jane Meri Santos, Neyval Costa Reis Junior e Elson Silva Galvão

Editora Alta Performance
Rua 132-A, nº 100, Qd F-45 Lote 2
Setor Sul - CEP 74093-22 - Goiânia/Goiás
CNPJ: 21.538.101/0001-90
Site: <http://editoraaltaperformance.com.br/>
Contatos:
Larissa Pereira - (62) 98230-1212

Editoração: Franco Jr.
Imagen da capa: Elson Silva Galvão

CIP - Brasil - Catalogação na Fonte
Dartony Diocen T. Santos CRB-1 (1º Região) 3294

P273 Material Particulado na atmosfera urbana e suas interações com a saúde humana. / Jane Meri Santos, Neyval Costa Reis Junior Elson Silva Galvão (orgs.). – Goiânia: Alta Performance, 2022.
172p. : il. [E-book]

ISBN: 978-65-84519-73-2

1. Pesquisas. 2. Material Particulado. 3. Poluição Ar. 4. Meio Ambiente. 5. Saúde Pública. I. Título.

CDU 504:614

O conteúdo da obra e sua revisão são de total responsabilidade dos autores.

DIREITOS RESERVADOS

É proibida a reprodução total ou parcial da obra, de qualquer forma ou por qualquer meio, sem a autorização prévia e por escrito dos autores. A violação dos Direitos Autorais (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

PREFÁCIO

A exposição à poluição do ar tem um efeito adverso à saúde humana, sendo uma das mais importantes causas de óbitos prematuros em todo o mundo, de acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS). Neste contexto, este livro traz importantes informações para os especialistas nessa área e a todos os interessados em entender melhor o que vem a ser a poluição do ar com suas fontes e processos atmosféricos e como a população é afetada por respirar um ar com a presença de compostos com concentrações acima dos níveis recomendados como seguros.

A poluição do ar afeta a todos, mas em especial aqueles que não têm acesso a serviços de saúde e saneamento.

É importante destacar que este livro vem suprir uma grande lacuna que é a pouca literatura em língua portuguesa sobre poluição do ar. Enquanto temos uma grande disponibilidade de textos em outros idiomas, ficamos com pouquíssimas referências em português, principalmente quando se trata de literatura com embasamento científico, rigor técnico e que traz exemplos da problemática em nosso próprio país, no caso, estudos na cidade de Vitória, no Espírito Santo.

Este trabalho apresenta de forma didática os efeitos do material particulado à saúde humana, exemplificando com os impactos nas crianças, se tornando, dessa forma, uma referência importante para todos que pretendem entender de que forma a poluição do ar atinge os diferentes órgãos humanos. Esta obra aborda o tema importante da identificação dos marcadores específicos que compõem o material particulado e que são os que levam a efeitos danosos em diferentes órgãos, como os dos sistemas circulatório, respiratório e cardiovascular.

Os riscos da poluição do ar à saúde humana têm sido objeto de preocupação ao longo da história, com relatos na Grécia antiga, em Roma (antes do século XII), e destacadamente com a introdução do carvão. Após o século XVIII a situação foi se agravando com o surgimento da máquina a vapor e o crescimento da produção industrial, trazendo eventos clássicos na área da poluição atmosférica, como no Vale Meuse (Bélgica), Donora (EUA) e Londres (Reino Unido).

O Material Particulado é um poluente formado de partículas líquidas e sólidas que tem seu efeito à saúde mais bem caracterizado. Em especial o Material Particulado Fino (o que tem diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 micrometros) é o que mais causa impacto em termos de mortalidade e morbidade por conseguir, em função de seu tamanho, ter acesso ao aparelho respiratório inferior, podendo penetrar no sistema circulatório.

Este livro está dividido em cinco capítulos tendo como tema de motivação o problema de poluição em Vitória, no Espírito Santo, onde há a presença de fontes de emissão de partículas de origem veicular, industriais e naturais. Todas essas fontes introduzem uma complexidade muito grande ao estudo, pois suas emissões irão se combinar na atmosfera formando compostos chamados secundários.

O primeiro capítulo se dedica a definições importantes relacionadas às fontes e processos atmosféricos do material particulado, discute a relação entre o MP e as doenças incluindo aquelas causadas por compostos químicos específicos. Ainda são apresentados os padrões de qualidade do ar e as diretrizes da Organização Mundial da Saúde com relação aos níveis seguros de exposição aos poluentes.

O segundo capítulo inicia discutindo o gerenciamento da qualidade do ar com a aplicação de modelagem para a identificação de fontes poluidoras e do conhecimento de espécies ou compostos que caracterizam as suas diversas fontes.

Um tema muito atual e de muita complexidade é a determinação dos impactos à saúde, o que é trazido no capítulo 3, que trata da exposição das células de pulmão ao material particulado, com ensaios citotóxicos e genotóxicos.

Para concluir, um exemplo de projeto envolvendo crianças e adolescentes é apresentado. As crianças são mais suscetíveis aos efeitos deletérios do material particulado por não possuírem um sistema imunológico maduro. No capítulo 4 é descrito o projeto RespirAr voltado para o estudo longitudinal dos efeitos da poluição do ar nas crianças e adolescentes, e finaliza com o capítulo 5, trazendo uma revisão dos trabalhos na Grande Vitória relacionados com a exposição ao MP e seus componentes orgânicos e inorgânicos.

Este livro será uma importante fonte de consulta sobre a poluição do ar e o efeito do material particulado na saúde humana, ajudando a suprir uma grande lacuna de textos em português nessa área.

Prof. Maria de Fátima Andrade,
do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO..... 11

Capítulo 1

O MATERIAL PARTICULADO E SEUS EFEITOS À SAÚDE 16

1.1 INTRODUÇÃO	17
1.1.1 O processo de urbanização e os problemas da poluição do ar	17
1.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO MATERIAL PARTICULADO	19
1.2.1 Granulometria.....	19
1.2.2 Composição química do material particulado.....	19
1.3 IMPACTOS GERADOS PELA INALAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO	21
1.3.1 Mecanismos de inalação e absorção do MP no corpo humano.....	21
1.3.2 Mecanismos de depuração do MP no corpo humano.....	22
1.3.3 Evidências da relação entre o material particulado e doenças	22
1.4 O DESENVOLVIMENTO DE DOENÇAS RELACIONADAS AO MATERIAL PARTICULADO.....	23
1.5 O INCÔMODO GERADO POR PARTÍCULAS SEDIMENTÁVEIS	25
1.6 LIMITES ESTABELECIDOS PARA CONCENTRAÇÕES DE MATERIAL PARTICULADO	25
1.6.1 Diretrizes da OMS.....	25
1.6.2 Legislação Ambiental Federal.....	26
1.6.3 Legislação Estadual (Espírito Santo)	27
1.7 TENDÊNCIA DOS POLUENTES ATMOSFÉRICOS NA REGIÃO DA GRANDE VITÓRIA.....	29
1.8 ESTUDOS DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE MATERIAL PARTICULADO NA RMGV.....	32
1.9 EVIDÊNCIAS EPIDEMIOLÓGICAS DE PROBLEMAS DE SAÚDE NA RMGV.....	36
REFERÊNCIAS.....	41

Capítulo 2

IDENTIFICAÇÃO DE MARCADORES ESPECÍFICOS PARA O MATERIAL PARTICULADO RICO EM FERRO EM REGIÕES URBANAS E INDUSTRIALIZADAS	55
2.1 INTRODUÇÃO	56
2.2 OS MODELOS RECEPTORES E O GERENCIAMENTO DA QUALIDADE DO AR.....	57
2.3 TÉCNICAS DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE APLICADAS À CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO	59
2.3.1 Métodos de coleta e preparação de amostras	60
2.3.2 Principais técnicas analíticas na caracterização do material particulado	61
2.4 A IMPORTÂNCIA DOS MARCADORES QUÍMICOS NA CONTRIBUIÇÃO DE FONTES DE MATERIAL PARTICULADO.....	64
2.5 DETERMINAÇÃO DE MARCADORES CRISTALINOS NO MATERIAL PARTICULADO POR DIFRAÇÃO RESSONANTE DE RAIOS-X POR LUZ SINCROTRON	69
2.6 ESPÉCIES QUÍMICAS INCOMUNS NO MP ₁₀ E MP _{2,5} COMO MARCADORES DE FONTES	72
REFERÊNCIAS	75

Capítulo 3

DISSOCIAÇÃO EM MEIO AQUOSO E INTERNALIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PRESENTES NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO EM CÉLULAS DE PULMÃO HUMANO	82
3.1 INTRODUÇÃO	83
3.2 METODOLOGIA	84
3.2.1 Área de estudo e amostragem.....	84
3.2.2 Caracterização do material particulado atmosférico	85
3.2.2.1 Análises de raio-X, e análises de microscopia eletrônica de transmissão e varredura (STEM)	85
3.2.2.2 Análise química	86
3.2.2.3 Caracterização do PS em solução	86
3.2.3 Culturas de células humanas e exposição	86
3.2.3.1 Exposição.....	86

3.2.3.2	Ensaios citotóxicos e genotóxicos	87
3.2.3.3	Técnicas de visualização de nanopartículas internalizadas	88
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
3.3.1	Composição química do material particulado atmosférico	89
3.3.1.1	Análises de raio-X (composição geral) e de microscopia eletrônica de transmissão e varredura (STEM)	89
3.3.1.2	Caracterização do material particulado em solução por NTA e DLS	90
3.3.1.3	Análises químicas por ICP-MS.....	90
3.3.2	Integração das propriedades do material particulado e seu impacto nos ambientes aquáticos.....	90
3.3.3	Internalização de nanopartículas em células de pulmão humano	93
3.3.4	Diferenças ambientais encontradas em cada ponto de amostra	94
3.3.5	Processo de morte celular por material particulado	95
3.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	96
3.5	FINANCIAMENTO	96
	REFERÊNCIAS.....	96

Capítulo 4

ESTUDO LONGITUDINAL SOBRE OS EFEITOS DA POLUIÇÃO DO AR NO SISTEMA RESPIRATÓRIO DE CRIANÇAS DO MUNICÍPIO DE VITÓRIA, ES - PROJETO RESPIRAR..... 104

4.1	O PROJETO RESPIRAR	105
4.2	MÉTODO DE ESTUDO PARA REALIZAÇÃO DO PROJETO RESPIRAR	106
4.2.1	Área de estudo.....	107
4.2.2	Amostras de crianças e adolescentes.....	107
4.2.3	Coleta dos dados	107
4.2.4	Avaliação inicial e monitoramento.....	109
4.2.5	Monitoramento da qualidade do ar.....	110
4.2.6	Parâmetros meteorológicos	110
4.2.7	Modelagem estocástica	110
4.2.8	Aspectos éticos.....	111
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	111
4.3.1	Análise descritiva dos dados coletados	111
4.3.2	Análise das correlações entre os valores médios de VEF ₁ , concentração dos poluentes e variáveis meteorológicas	119

4.3.3 Avaliação das vertentes do MM para análise das relações lineares entre o VEF1% e as variáveis preditoras	123
4.3.4 Relação entre função pulmonar e MP ₁₀ , MP _{2,5} e SO ₂ envolvendo todas as variáveis investigadas.....	124
4.4 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	127
REFERÊNCIAS.....	128

Capítulo 5

RISCOS À SAÚDE ASSOCIADOS À EXPOSIÇÃO AO MATERIAL PARTICULADO NA GRANDE VITÓRIA..... 135

5.1 INTRODUÇÃO	136
5.2 AVALIAÇÃO DOS RISCOS CARCINOGENICOS E NÃO CARCINOGENICOS CAUSADOS PELA EXPOSIÇÃO AOS COMPONENTES TÓXICOS DO MATERIAL PARTICULADO	138
5.3 AVALIAÇÃO DOS RISCOS À SAÚDE DEVIDO À EXPOSIÇÃO DE CRIANÇAS E ADULTOS AOS COMPONENTES TÓXICOS, ORGÂNICOS E INORGÂNICOS, DO MATERIAL PARTICULADO NA REGIÃO DA GRANDE VITÓRIA.....	142
5.3.1 Avaliação dos riscos não carcinogênicos	142
5.3.2 Avaliação dos Riscos Carcinogênicos.....	146
5.4 AS FASES CRISTALINAS DO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO DA RGV E SEUS POTENCIAIS EFEITOS TOXICOLÓGICOS	150
REFERÊNCIAS.....	155

SOBRE OS AUTORES..... 164

APRESENTAÇÃO

A Região da Grande Vitória (RGV), no Espírito Santo, é altamente urbanizada e industrializada. Essas características tornam complexos o estudo da qualidade do ar e a análise da responsabilidade das fontes emissoras de poluentes atmosféricos na região. A maioria das grandes metrópoles no Brasil e no mundo tem como principal fonte poluidora os veículos automotores, enquanto na RGV a diversidade das fontes existentes, com importante influência das fontes industriais, torna ainda mais complexa a gestão da qualidade do ar.

Com essa problemática em foco e com ferramentas científicas que representam o estado da arte na temática, o Núcleo de Estudos da Qualidade do Ar (NQualiAr), que congrega professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, definiu suas linhas de pesquisa, a fim de, ao mesmo tempo que realiza a formação de pessoas para atuação nos diversos setores da sociedade e executa pesquisa científica sem fronteiras, também auxilia a sociedade civil, os organismos governamentais de controle e as empresas/indústrias na obtenção de informações que possam levar à solução de problemas relacionados à qualidade do ar na região. Entretanto, esses problemas são quase sempre de natureza interdisciplinar. Assim, a associação e colaboração com pesquisadores de outras áreas além da Engenharia Ambiental é condição *sine qua non* para a realização e sucesso do trabalho científico executado.

Isso nos leva à motivação para a realização do projeto de pesquisa apresentado neste livro. Intitulado “Identificação de marcadores específicos para o material particulado rico em ferro em áreas urbanas e industrializadas”, foi organizado em três subprojetos: (i) “Caracterização química do material particulado para determinação da contribuição das fontes existentes na Região Urbana da Grande Vitória na deterioração da qualidade do ar”; (ii) Internalização de nanopartículas metálicas presentes no material particulado atmosférico em células de pulmão humano, *in vitro*; e (iii) Estudo longitudinal sobre os efeitos da poluição do ar no sistema respiratório de crianças do município de Vitória, ES. O foco principal do projeto foi o poluente atmosférico denominado material particulado nas suas diversas granulometrias que, em conjunto com o dióxido de enxofre, são os principais poluentes presentes na atmosfera da RGV. Esses subprojetos objetivaram aprofundar o conhecimento científico e fornecer informações auxiliares para a análise da responsabilidade das diferentes fontes existentes na região relativamente às concentrações de material particulado na região e do impacto do poluente na saúde humana. Realizaram esses subprojetos uma equipe multidisciplinar de pesquisadores da UFES atuantes no Programa de Pós-graduação em Ciências Fisiológicas da UFES e no Programa de Pós-graduação em Ciências Biológicas e da Emescam, além dos pesquisadores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental.

A edição deste livro foi financiada pela Emenda Parlamentar nº 35140001, que também financiou parcialmente o projeto de pesquisa “Identificação de marcadores específicos para o material particulado rico em ferro em áreas urbanas e industrializadas”, cujos resultados são aqui apresentados. A emenda parlamentar teve autoria do então deputado federal V. Ex.^a Max Freitas Mauro Filho e foi motivada pela solicitação do coordenador da entidade “Juntos-SOS Espírito Santo Ambiental”, Sr. Eraylton Moreschi Júnior.

É importante lembrar que outras fontes de financiamento também tiveram papel fundamental para a viabilização dos trabalhos apresentados neste livro. Nossos agradecimentos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Espírito Santo (Fapes), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), que financiam as bolsas de mestrado, doutorado e pós-doutorado dos alunos dos programas de pós-graduação envolvidos e as atividades de pesquisa dos pesquisadores.

*Jane Meri Santos
Professora titular*

*Departamento de Engenharia Ambiental
Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental
Universidade Federal do Espírito Santo*



Uma palavra do coordenador da entidade “Juntos-SOS Espírito Santo Ambiental”, que motivou a Emenda Parlamentar nº 35140001, responsável pelo financiamento parcial dos trabalhos científicos apresentados e pela edição deste livro:

Sr. Eraylton Moreschi Júnior

A ONG Juntos Sos ES Ambiental é uma entidade da Sociedade Civil criada em 13 de novembro de 2014 e é composta por várias outras ONGs Ambientais que atuam no enfrentamento aos desafios decorrentes dos impactos ambientais e, em particular, a poluição atmosférica através do pó preto e gases de SO₂, NOX, CO, que há décadas comprometem a saúde e a qualidade de vida dos capixabas que vivem na Região da Grande Vitória.

Diante da magnitude dos problemas causados à saúde das pessoas, deterioração do patrimônio e ao meio ambiente, os membros da ONG empreenderam vários esforços nos órgãos ambientais para solução dos problemas, porém sem resultados efetivos. Em decorrência da apatia dos órgãos fiscalizadores, os membros da JUNTOS Ambiental realizaram vários manifestos contra a poluição no Calçadão da praia de Camburi e com as assinaturas coletadas num abaixo-assinado propuseram a criação de uma CPI na Assembleia Legislativa estadual.

Assim foi criada a CPI do Pó Preto para explicitar os potenciais responsáveis contumazes pelos danos ambientais causados e as soluções necessárias. Identificou-se também a carência de dados científicos específicos da RGV, e assim a JUNTOS SOS ES Ambiental conseguiu recursos financeiros por intermédio de uma emenda parlamentar em meados de 2015, e destinou todo o valor de R\$ 600.000,00 para a equipe do Núcleo de Qualidade do Ar da Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, por tratar-se de uma equipe altamente qualificada.

Vale ressaltar a importância de recursos oriundos de emendas parlamentares quando destinadas aos objetivos precípuos de instrumentalizar/efetivar projetos de interesses reais e urgentes da sociedade civil, ainda mais no caso da poluição atmosférica que adocece e mata cidadãos, além dos prejuízos financeiros para o sistema público de saúde.

Apesar de a emenda parlamentar não ter sido um valor tão significante quantitativamente, os ganhos qualitativos foram imensos, pois proporcionou uma parceria da JUNTOS com a UFES através do “Projeto Max600”, um projeto de extensão que possibilitou a realização de pesquisas, bem como, um ciclo de palestras que disponibilizou/compartilhou os conhecimentos produzidos para que a comunidade capixaba tenha ciência dos impactos da poluição do ar na Região da Grande Vitória e as respectivas fontes que a geram, e principalmente das consequências desses impactos na saúde e qualidade de vida do Cidadão Capixaba.



Uma palavra do autor da Emenda Parlamentar no 35140001, responsável pelo financiamento parcial dos trabalhos científicos apresentados e pela edição deste livro:

V. Ex.a Max Freitas Mauro Filho (Deputado Federal - 2015-2017)

No final do ano de 2015, em evento público na UFES, entreguei ao então reitor da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Reinaldo Centoducatte, a proposta de emenda individual ao Projeto de Lei Orçamentária da União de 2016, destinando R\$ 600 mil para a realização de pesquisa sobre a poluição do ar na Grande Vitória e seus impactos à saúde e ao meio ambiente.

Naquela ocasião salientei a importância estratégica dos estudos sobre a poluição do ar na Grande Vitória e o objetivo de atender, com a emenda, a uma solicitação da entidade “Juntos-SOS Espírito Santo Ambiental”, que tem como principal luta o combate à poluição do ar na região metropolitana, produzida principalmente pelas empresas Vale e ArcelorMittal.

A realização de pesquisas sobre as emissões de poluentes é demanda antiga da sociedade civil organizada, moradores da Grande Vitória e foi recomendada pelo relatório final da CPI do Pó Preto da Assembleia Legislativa do Estado do Espírito Santo (ALES), como bem ressaltou Eraylton Moreschi, coordenador da Juntos-SOS, presente naquela audiência.

O último inventário, datado de 2011, foi realizado pela Ecosoft Soluções Ambientais, contratado pela própria Vale, com números e metodologia contestados. A conclusão da empresa sobre as emissões de poluentes foi considerada “estapafúrdia” pela CPI da ALES.

Os ambientalistas vinculados a diversos organismos locais e nacionais têm reiterado a necessidade de haver confiabilidade dos dados sobre a qualidade do ar na Grande Vitória. Também apontam um leque de questões que ainda são lacunas e necessitam serem elucidadas. Isso tem sido fator gerador de uma consciência dominante na população da Grande Vitória, acerca dos danos resultantes da poluição ambiental que afeta a região.

Uma realidade que não é nova e tem desafiado os governantes ao longo das últimas décadas. Há uma densa história de conflitos entre esferas estatais e as empresas consideradas poluidoras e seu aparente descaso com as graves consequências que afetam a saúde da população. Ou seja, o pó preto despejado no mar e no ar da Grande Vitória rende reclamações e investigações de crime ambiental há, na prática, 40 anos no Espírito Santo.

Um processo histórico que, além da CPI já citada, gerou outras situações emblemáticas. Por exemplo, no dia 21 de janeiro de 2016, as atividades com minério de ferro e carvão foram interditadas por cinco dias no Complexo de Tubarão. A medida, por decisão judicial, foi tomada em função do descontrole da emissão de poeira de carvão e pó de minério que visivelmente pairava sobre o mar e o ar na Grande Vitória.

Não era a primeira vez que as mineradoras sofreram tal tipo de sanção. Em agosto de 1990, o então governador do estado do Espírito Santo, Max Mauro, anunciou a interdição de operações das empresas poluidoras. Conforme a imprensa da época, a decisão foi motivada porque as empresas poluidoras recusaram-se a assinar um acordo com o Governo do Estado, que determinava

a redução dos níveis de poluição. A interdição foi parcial, aconteceu no dia 30 de agosto e foi encerrada no dia seguinte.

A CPI do Pó Preto, instaurada em 2015 na ALES, investigou a origem e a gravidade da poluição atmosférica na Região da Grande Vitória. Depois de oito meses de trabalho, em 7 de outubro de 2015, a investigação deu conta de que as empresas Arcelor Mital e Vale são as principais responsáveis pela emissão do pó preto presente no ar. Nas conclusões da CPI, foi recomendada a atualização de dados disponíveis, cuja confiabilidade foi colocada em xeque pelos deputados que dirigiram as investigações. Nesse sentido foi buscada a parceria com a UFES, para a realização de estudos e pesquisas que pudessem estabelecer um parâmetro específico capaz de determinar, com exatidão, a responsabilidade de cada uma das fontes emissoras de poluentes.

O projeto “Identificação de marcadores específicos para o material particulado rico em ferro em áreas urbanas e industrializadas”, desdobrado ainda em quatro subprojetos, representa uma importante contribuição para que a sociedade capixaba e os moradores da Grande Vitória passem a contar com informações atualizadas e dados confiáveis. Muito orgulho que como parlamentar, com a emenda apresentada, possa ter contribuído para tornar realidade esse importante projeto do programa de Pós-graduação de Engenharia Ambiental, sob coordenação da professora Jane M. Santos e participação de pesquisadores dos departamentos de Ciências Biológicas, Ciências Fisiológicas e Emescam.

Capítulo 1

O MATERIAL PARTICULADO E SEUS EFEITOS À SAÚDE

Vinícius Lionel-Mateus, Elisa Valentim Goulart, Elson Silva Galvão,
Jane Meri Santos, Bruno Furieri e Neyval Costa Reis Junior

1.1 INTRODUÇÃO

A presença de algumas substâncias químicas no ar pode resultar em risco à saúde, devido aos seus efeitos toxicológicos no corpo humano, principalmente em indivíduos mais suscetíveis a doenças respiratórias, como crianças e idosos.

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), 91% da população mundial está exposta a níveis de poluição acima dos recomendados. A poluição do ar em ambientes externos (*outdoor*) é a 13^a causa de óbitos no mundo, sendo responsável por aproximadamente 4,2 milhões de casos (OMS, 2021). Entre os anos de 2000 e 2015, as estimativas de mortes associadas à poluição do ar saltaram de menos de 1 milhão para 4,2 milhões (OSTRO *et al.*, 2018). Previsões indicam que metade das mortes por poluição do ar acontece em países de baixa renda *per capita* (*low and lower middle income country* - LMIC), conforme classificação do Banco Mundial (OSTRO *et al.*, 2018), que representa 92% das mortes de crianças menores que 5 anos, como consequência de todas as formas de poluição (LANDRIGAN *et al.*, 2019).

A alteração da composição química da atmosfera por meio de emissões de poluentes (na forma de gases ou partículas) pode afetar também a fauna e a flora, além da saúde humana. Dentro os principais poluentes emitidos na atmosfera, estão o material particulado (MP) em diferentes granulometrias, formas e composição química e certos gases, como o dióxido de enxofre (SO₂), ozônio (O₃), dióxido de nitrogênio (NO₂) e o monóxido de carbono (CO). A exposição prolongada ao MP, por exemplo, mesmo que em concentrações dentro dos limites estabelecidos por agências regulatórias e das diretrizes indicadas pela Organização Mundial de Saúde (OMS), oferece risco à saúde humana (POPE; DOCKERY, 2006; FREITAS *et al.*, 2016). Estudos apontam a correlação entre a exposição ao MP e uma ampla gama de efeitos adversos à saúde, agudos e crônicos (COHEN, *et al.*, 2005; MOLINA; MOLINA, 2004). Tais evidências indicam o MP como um dos poluentes atmosféricos de maior preocupação em centros urbanos. Nesse contexto, maior preocupação existe com as partículas finas, de diâmetro inferior a 2,5 µm, que são capazes de penetrar mais profundamente no sistema respiratório, estando fortemente relacionadas com doenças pulmonares e cardiovasculares (DOCKERY *et al.*, 1993; CLARKE *et al.*, 1999; GODLESKI *et al.*, 2000; WATTS, 2006).

Nessa perspectiva, é imperativo o controle desses poluentes por meio de políticas de gerenciamento de controle da qualidade do ar. Entretanto, tais políticas devem ser embasadas em estudos científicos que norteiem os formuladores de políticas públicas em direção às ações mais efetivas, objetivando a melhoria contínua da qualidade do ar.

1.1.1 O processo de urbanização e os problemas da poluição do ar

O processo migratório da população de zonas rurais para zonas urbanas, que ocorreu no início do século passado, resultou num processo acentuado de urbanização e exposição à poluição

atmosférica (KRISTIANSSON *et al.*, 2015). O crescimento das zonas urbanas é um fenômeno global, porém, mais acentuado entre países de baixa e média renda *per capita* (KRISTIANSSON *et al.*, 2015; OSTRO *et al.*, 2018) e está relacionado a elevados níveis de poluição, principalmente em regiões de menor poder socioeconômico (CAPLIN *et al.*, 2019). Entretanto, esse é um desafio que também preocupa países de renda alta (FLANAGAN *et al.*, 2019; PARK *et al.*, 2016).

Atualmente, mais de 50% da população mundial vive em centros urbanos, e a previsão é que essa parcela aumente para 66% em 2050 (ONU, 2015). Em regiões urbanas, a poluição do ar é atribuída geralmente ao tráfego veicular (GLAZENER; KHREIS, 2019; KELLY, 2019). A poluição gerada pelos veículos tem origem na queima de combustíveis fósseis, bem como no desgaste de pneus e freios, evaporação de óleos e combustíveis, além do desgaste das vias e da ressuspensão das partículas já sedimentadas nas vias (BAPTISTA VENTURA *et al.*, 2020; OLSSON, JOHANSSON; FORSBERG, 2020), gerando gases e partículas em suspensão.

Em grandes centros urbanos, pode haver também a presença de indústrias com potencial emissor de poluentes do ar, expondo a população a riscos ambientais, aumentando a sua vulnerabilidade à incidência de doenças respiratórias e cardíacas, especialmente em idosos, crianças e indivíduos com doenças crônicas preexistentes. Leogrande *et al.* (2019) identificaram uma relação entre o material particulado de origem industrial e mortes por causas relacionadas a doenças do sistema respiratório e do coração, com risco maior para os idosos (> 65 anos). De acordo com a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer, evidências apontam que a exposição crônica ao material particulado também está associada ao desenvolvimento de câncer de pulmão.

A exposição dos indivíduos à poluição do ar também ocorre em ambientes internos (*indoor*), como residências, escolas, escritórios, shopping centers, etc. Em geral, as pessoas passam cerca de 70% do tempo em ambientes internos (GODISH; DAVIS; FU, 2015) e a qualidade do ar nesses locais é determinada tanto pelos poluentes gerados internamente, como resultado de processos de cozimento de alimentos, uso de produtos de limpeza, fumo (tabagismo ativo e passivo), quanto pelas emissões externas que podem infiltrar nesses ambientes.

As condições socioeconômicas de uma região também podem estar associadas aos problemas causados pela poluição do ar. Um estudo realizado por Byun *et al.* (2010), na Coreia, avaliou a correlação da concentração do MP com algumas variáveis socioeconômicas, como localização geográfica, educação dos pais, tipo de piso da residência e despesas mensais médias. Esse estudo apontou que residências em bairros com baixa renda *per capita* podem ter a qualidade do ar interna afetada pela poluição atmosférica em maior magnitude do que em relação a residências em bairros com maior renda *per capita*, decorrente da proximidade dessas residências com as fontes emissoras dos poluentes. Além disso, as características estruturais das casas, como presença de rachaduras, umidade e vazamentos, assim como o menor tamanho dos cômodos, também apresentam correlação com a concentração de MP (ADAMKIEWICZ *et al.*, 2011). Estudos mais recentes exemplificam a influência de alguns desses fatores e reportam que bairros de maior renda *per capita* são mais beneficiados por medidas de controle e redução da poluição, como o cultivo de

área verde, educação ambiental e restrições por força de lei (BAILEY *et al.*, 2019; DE KEIJZER *et al.*, 2017; JAFTA *et al.*, 2017).

1.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO MATERIAL PARTICULADO

O material particulado (MP) apresenta determinadas características físicas e químicas, como tamanho, forma e composição química, que estão relacionadas diretamente as suas fontes de origem. Portanto, a caracterização física e química do MP pode revelar os principais responsáveis por essas partículas no ambiente, e, dessa forma, gerar informações importantes para a criação de políticas públicas visando ao controle da qualidade do ar. Além de características físicas e químicas, a toxicidade também é um fator importante na elaboração das prioridades para a gestão da qualidade do ar (NÄÄV *et al.*, 2020).

1.2.1 Granulometria

O termo “granulometria” se refere ao tamanho aerodinâmico do MP, que em geral é classificado em quatro classes de tamanho: (i) partículas totais em suspensão (PTS), que são partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 50 μm (CONAMA 491/2018); (ii) MP₁₀, que corresponde às partículas com tamanhos menores que 10 micrometros (μm) (CONAMA 491/2018); (iii) MP_{2,5}, que correspondem às partículas com tamanhos menores que 2,5 μm (CONAMA 491/2018); e (iv) partículas sedimentáveis (PS), que constituem aquelas partículas que se depositam nas superfícies causando sujidade e incômodo (ASTM D1739-98).

Quanto menor o tamanho das partículas, maior é a sua capacidade de penetração no sistema respiratório, aumentando assim o risco de desenvolvimento de doenças respiratórias e cardiovasculares (SCHRAUFNAGEL *et al.*, 2019). Nos últimos quinze anos, grande preocupação tem sido atribuída às partículas ultrafinas (MP_{0,1}) devido à falta de informações sobre seus efeitos toxicológicos e epidemiológicos na saúde do ser humano (OMS, 2006). Além dos efeitos negativos à saúde causados pelo tamanho das partículas, devido a sua capacidade de deposição no trato respiratório, de acordo com Ghio e Devlin (2001), os efeitos na saúde pela exposição ao MP podem estar fortemente relacionados aos componentes químicos que constituem as partículas.

1.2.2 Composição química do material particulado

O material particulado é formado por partículas sólidas e líquidas, com composição química que depende da sua origem: fontes naturais ou antropogênicas e processos químicos e físicos de transformação durante seu transporte na atmosfera. O MP pode ser constituído de metais, car-

bono elementar e orgânico, íons (sulfatos, nitratos, cloretos e amônio) e/ou água (CHOW; WATSON, 2002; SEINFELD;PANDIS, 2006).

Os aerossóis emitidos naturalmente na atmosfera podem ter origem na poeira mineral (solo) ressuspensa pelo vento, maresia, atividades vulcânicas, pólen, esporos de fungos e queima espontânea de biomassa. As emissões antropogênicas são geradas pelo homem, incluindo queima de combustíveis (veículos, usinas termoelétricas, etc.), processos industriais (cimento, siderurgia, metalurgia e fábricas de produtos químicos), construção civil, atividades de extração e mineração, tabagismo e queima de gás natural durante a cocção de alimentos (BARON; WILLEKE, 2001; SEINFELD; PANDIS, 2006).

De maneira geral, as partículas grossas, aquelas maiores do que 2,5 μm , estão predominantemente associadas a processos mecânicos, como manuseio de grãos (pilhas de estocagem e silos de armazenamento), processos de mineração, construção civil, movimentação do solo e demais processos que envolvem o manuseio mecânico ou fragmentação de partículas. Essas partículas são usualmente de composição inorgânica, principalmente elementos metálicos como óxidos de alumínio, silício, ferro, cálcio, magnésio e manganês.

Por outro lado, partículas finas, aquelas menores que 2,5 μm , tem sua origem predominantemente relacionadas a processos “não mecânicos”, como reações químicas, processos de combustão ou condensação, podendo apresentar composição tanto inorgânica (sulfatos (SO_4^{2-}), amônio (NH_4^+), nitratos (NO_3^-), sódio (Na^+), cloretos (Cl^-), metais, entre outros), quanto composição orgânica (FUZZI *et al.*, 2015; SEINFELD; PANDIS, 2006). A presença de nitratos e sulfatos na atmosfera está predominantemente associada a reações químicas que ocorrem durante o transporte de certos gases na atmosfera, as definindo como partículas secundárias. Por exemplo, o gás SO_2 emitido pelos processos de queima de combustíveis fósseis é gradualmente oxidado na atmosfera, convertendo-se a sulfato (SO_4^{2-}) ao longo do tempo. Analogamente, as emissões de NO_2 também pelos processos de combustão são gradualmente oxidadas na atmosfera a nitratos (NO_3^-) ao longo do tempo. Essas partículas são geralmente muito finas, possuindo diâmetro aerodinâmico inferior a 1 μm .

O material inorgânico da composição do MP pode conter metais, incluindo arsênio (As), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), manganês (Mn), chumbo (Pb) e vanádio (V), que são indicadores de emissões de processos industriais do setor metalúrgico, de aditivos em combustíveis e de emissões por desgaste de freios e pneus, incineradores de resíduos municipais, entre outros. O MP também pode conter uma grande fração de carbono, tanto na forma de carbono elementar (também referido como fuligem ou carbono negro), quanto carbono orgânico. A presença de carbono nas partículas é usualmente associada a processos de combustão nas indústrias, geração de energia (termoelétricas) e veículos automotores. De maneira geral, a maioria das grandes cidades sofre com as partículas geradas por veículos automotores. Além das frações metálicas e carbonáceas, o MP pode conter espécies na forma de íons como sulfatos e nitratos, predominantemente associados a processos de formação secundários na atmosfera, por meio de

reações físico-químicas entre poluentes emitidos diretamente das fontes, ou seja, poluentes primários.

As emissões veiculares de partículas finas estão principalmente associadas aos gases de escapamento como hidrocarbonetos, NO_2 e SO_2 , porém existe uma importante contribuição de partículas emitidas por mecanismos de abrasão, incluindo o desgaste de freios, pneus e das vias, além da ressuspensão da poeira das vias, incluindo aquela previamente depositada por outras fontes além dos veículos. Notadamente, esse último mecanismo pode ser significativamente importante, dependendo fortemente do nível de sujidade das vias. Em alguns casos, as emissões por ressuspensão de partículas em vias podem ser significativamente superiores às emissões de escapamento, porém existem níveis consideráveis de incerteza nos cálculos delas. De acordo com Visser *et al.* (2015), em comparação com as emissões pelo escapamento do motor, o MP emitido por outros mecanismos é composto por metais, óxidos metálicos, elementos minerais do solo e material carbonáceo.

Como a poluição do ar por material particulado é composta por uma mistura complexa de diferentes componentes que variam em número de massa, tamanho, forma, área de superfície, forma e composição química, a identificação clara dos componentes do material particulado pode ser um grande desafio.

A composição física e química das partículas atmosféricas será abordada mais detalhadamente nos Capítulos 2, 3 e 5 deste livro.

1.3 IMPACTOS GERADOS PELA INALAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO

1.3.1 Mecanismos de inalação e absorção do MP no corpo humano

Vários estudos epidemiológicos demonstram fortes evidências entre a exposição ao material particulado e casos de morbilidades e mortalidade. Devido ao seu tamanho, o MP_{10} é depositado nas vias aéreas superiores, como nariz, boca, faringe e laringe, sendo depurado dessas vias através da tosse, espirro, deglutição e outros mecanismos. Por outro lado, as partículas finas como o $\text{MP}_{2,5}$ tendem a se depositar em vias aéreas mais profundas, como a traqueia, brônquios e bronquíolos. Já partículas ultrafinas, aquelas que possuem diâmetro inferior a 0,1 μm ($\text{MP}_{0,1}$), são capazes de alcançar os alvéolos pulmonares. O $\text{MP}_{0,1}$ é capaz de ultrapassar o endotélio vascular e causar lesões diretamente em outros órgãos além daqueles do sistema respiratório. Importante salientar que o MP está presente no ar ambiente simultaneamente em diversos tamanhos e que, quanto menor o diâmetro do MP, normalmente mais numerosas são as partículas e possuem maior capacidade de atingir as porções mais profundas do sistema respiratório (SCHRAUFNAGEL *et al.*, 2019; EMMERECHTS; HOYLAERTS, 2011; BORDONI *et al.*, 2021).

1.3.2 Mecanismos de depuração do MP no corpo humano

Alguns mecanismos de defesa natural do indivíduo auxiliam na redução do número de partículas no corpo humano. Trata-se de um complexo sistema de proteção que, para melhor compreensão, pode ser dividido em três mecanismos (PERRONE *et al.*, 2013): (i) mecanismos que dificultam a progressão do agente agressor; (ii) mecanismos de expulsão do agente agressor; e (iii) mecanismos de destruição e depuração do agente agressor.

Ao serem inaladas, as partículas grossas são umidificadas nas cavidades oral e nasal, promovendo o aumento do seu peso relativo e, aliado ao fato de as vias respiratórias serem “barreiras anatômicas” ao fluxo do ar, reduzindo a velocidade das partículas que, por consequência, ficam retidas nas paredes das vias respiratórias. Uma vez retidas nas cavidades oral e nasal, outros mecanismos tendem a expulsar o MP do corpo humano, tais como a ação de espirrar, tossir, assoar, fungar e pigarrear. Nessa etapa, predominam o aumento na produção de muco por células e glândulas da mucosa brônquica que promove a captura do MP e a sua expulsão através dos movimentos dos cílios celulares até a cavidade oral.

As partículas menores, que eventualmente alcançam as vias aéreas mais profundas, são combatidas em nível celular e molecular. Células como linfócitos e neutrófilos liberam mediadores químicos que após a fagocitose destroem o MP a partir da reação com radicais livres de oxigênio, como ânions superóxido (O_2^-), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), hidroxilas (OH^-), entre outros (NAGAPPAN *et al.*, 2021; SCHRAUFNAGEL *et al.*, 2019; ORONA *et al.*, 2014).

1.3.3 Evidências da relação entre o material particulado e doenças

Rosario *et al.* (2021) apresentam uma revisão bibliográfica sistemática contendo estudos que demonstram o agravamento de rinite alérgica com a exposição a poluentes atmosféricos, incluindo o MP_{10} . Kim *et al.* (2020) apontam significativa correlação entre a concentração anual de MP_{10} e a gravidade e duração de sintomas de rinite.

Além do tamanho das partículas, a composição química do MP é um fator de risco à saúde. Os atuais padrões de qualidade do ar são baseados na concentração em massa de partículas na atmosfera, mas alguns estudos demonstram que o número de partículas, composição química, área de superfície e outras características do $MP_{2,5}$ podem ter um papel mais direto nos efeitos do MP com a saúde (NASCIMENTO *et al.*, 2020; NEL, 2005; PEKKANEN, 1997; PETERS, 1997). Várias pesquisas foram conduzidas para isolar os efeitos na saúde provocados por componentes químicos específicos do $MP_{2,5}$. Entretanto, muitos desses estudos não foram capazes de abordar as espécies químicas individuais com um efeito específico na saúde (HARRISON; YIN, 2000), provavelmente devido aos efeitos sinérgicos entre os diferentes constituintes do MP e os tecidos humanos.

Metais como o ferro (Fe), vanádio (V), níquel (Ni), cromo (Cr) e cobre (Cu) são capazes de produzir espécies reativas de oxigênio (ROS) em tecidos biológicos. Esses compostos ROS são

capazes de gerar radicais livres, como as hidroxilas (OH⁻), por meio de mecanismos redutores biológicos. Metais de transição, incluindo metais não redox ativos, como zinco (Zn), alumínio (Al) e Pb, podem combinar com outros metais, diminuindo ou aumentando a produção de radicais livres.

Recentemente, tem crescido o interesse por estudos relativos ao potencial oxidativo (PO) do MP_{2,5} como métrica para a avaliação da capacidade dos danos à saúde (AYRES *et al.*, 2008; BORM *et al.*, 2007). O PO é a capacidade do MP_{2,5} de oxidar moléculas alvo, causando estresse oxidativo na célula por meio da formação de espécies reativas de oxigênio (ROS). O estresse oxidativo resulta em uma mudança no status redox de uma célula que pode induzir a inflamação e apoptose das células quando em concentrações mais elevadas (NEL, 2005). Investigações sobre o PO do material particulado permitem uma avaliação mais direta dos mecanismos por trás do MP_{2,5} e seus efeitos adversos à saúde, tornando-o um interesse particular no campo. Pesquisadores apontam que o PO e a composição química são indicadores mais adequados de danos à saúde humana que somente os valores limites de concentração em massa do MP (AYRES *et al.*, 2008; BORM *et al.*, 2007). Diversas pesquisas têm tentado fazer a comparação do PO em amostras ambientais e suas características químicas considerando vários locais e fontes diferentes (BOOGARD *et al.*, 2011; JANSSEN *et al.*, 2014; KUNZLI *et al.*, 2006; YANG *et al.*, 2015), a fim de avançar na compreensão das atividades redox do MP em doenças humanas (CHO *et al.*, 2005; LI *et al.*, 2009a).

Os mecanismos que estabelecem os efeitos adversos à saúde causados pelo MP ainda não são completamente compreendidos, mas sabe-se que os processos inflamatórios e o estresse oxidativo são consequências diretas da exposição ao MP (RODRÍGUEZ-COTTO *et al.*, 2014), sobretudo em função de sua composição química (SHIRAIWA *et al.*, 2017).

O processo inflamatório direto e indireto sobre o sistema vascular faz com que esse fique suscetível a lesões e, dessa forma, culminem em acidentes vasculares cerebrais (AVC) e infarto agudo do miocárdio (IAM), por exemplo. Não obstante, o estresse oxidativo causado no epitélio pulmonar provoca alterações estruturais e funcionais do sistema respiratório, impactando negativamente na função pulmonar e aumentando o risco de desenvolvimento de doenças como a asma e doença pulmonar obstrutiva crônica (DPOC) (SCHRAUFNAGEL *et al.*, 2019; EMMERECHTS; HOYLAERTS, 2011).

1.4 O DESENVOLVIMENTO DE DOENÇAS RELACIONADAS AO MATERIAL PARTICULADO

O desenvolvimento de síndrome respiratória grave e sua relação com a exposição crônica a poluentes atmosféricos tem sido objeto de estudos, principalmente nos últimos anos. Por exemplo, alguns minerais como a sílica conseguem permanecer viáveis dentro dos macrófagos, perpetuando o processo inflamatório das células pulmonares (CONTICINI *et al.*, 2020; CHOSSIÈRE *et al.*, 2021). Parte desse entendimento explica como a poluição pode causar lesão no sistema respiratório.

A Doença Pulmonar Obstrutiva Crônica (DPOC) é caracterizada por uma limitação do fluxo aéreo expiratório, não reversível ou parcialmente reversível, com tratamento. A DPOC é uma condição progressiva, limitante, usualmente atribuída ao tabagismo, mas outras condições, como a exposição crônica aos poluentes do ar, podem ser responsáveis por cerca de 14% a 20% dos casos (PEREZ-PADILLA; MENEZES, 2019). Embora essa relação não seja ainda um consenso, diversos estudos mostram relação significativa entre causa e efeito. Pacientes com DPOC apresentam tosse crônica (produtiva ou não), falta de ar (dispneia), chiado no tórax (sibilos, roncos e estertores), infecções respiratórias recorrentes e alto risco de óbito, sendo essa a terceira maior causa de morte no mundo. No estudo de Moore *et al.* (2016), resultados mostraram que 15% dos casos de DPOC tiveram associação significativa com a exposição ao PM₁₀ e 4% para o PM_{2,5} (MOORE *et al.*, 2016). Como medidas mitigadoras dos impactos causados pela DPOC, além da cessação do tabagismo e uso de broncodilatadores, o tratamento deve incluir redução de exposição aos poluentes que possam ser os causadores desta enfermidade (VOGELMEIER *et al.*, 2017).

A asma é outra doença respiratória com relação direta com a exposição crônica ao MP. Caracterizada como uma doença inflamatória crônica das vias aéreas de caráter reversível, com sintomas de tosse (produtiva ou não), falta de ar (dispneia), chieira torácica (sibilos, roncos, estertores), opressão torácica, entre outros. De acordo com o *Global Initiative for Asthma* (GINA, 2021), estima-se que essa doença afete 300 milhões de pessoas no mundo. Para o seu diagnóstico, além de quadro clínico característico, o indivíduo deve realizar exame de espirometria com prova broncodilatadora.

O material particulado, ao percorrer as vias respiratórias, provoca uma miríade de respostas inflamatórias, local e sistêmica, podendo desencadear ou exacerbar doenças alérgicas como rinite e alterações cutâneas. A restrição à exposição dos pacientes ao MP é fundamental para o controle e estabilização da doença (ZHENG *et al.*, 2015; MARQUES MEJÍAS, 2019).

A exposição crônica aos poluentes do ar pode também causar o surgimento de câncer, especialmente o de pulmão. Além da alta incidência na população mundial (mais de 2 milhões ao ano), o câncer de pulmão é o maior responsável por mortes devido a câncer em todo o mundo (18,4% do total), com maior ocorrência em países em desenvolvimento como o Brasil, onde mais de 70% dos casos são diagnosticados tarde. Estima-se que aproximadamente 500 mil casos de óbitos por câncer de pulmão estejam relacionados à presença de poluentes atmosféricos. Caminhoneiros, trabalhadores de indústrias metalúrgicas, e trabalhadores expostos à sílica proveniente de extração de rochas e areias, apresentam maior risco de desenvolver essa doença (LI *et al.*, 2015; VINEIS; FECHT, 2018; MATHIAS *et al.*, 2020; THANDRA *et al.*, 2021; LAWIN *et al.*, 2018; BADE; DELA CRUZ, 2020; ALBERG *et al.*, 2013).

Outros órgãos e sistemas do corpo humano também sofrem com a exposição crônica ao MP, especialmente, o sistema cardiovascular. Um importante estudo, denominado APHENA, envolvendo participantes dos Estados Unidos, União Europeia e Canadá, encontrou um aumento de

0,2% a 0,6% na taxa de mortalidade para cada incremento de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de MP_{10} , principalmente em pessoas acima de 75 anos. Tanto a exposição aguda quanto a crônica implicaram maior mortalidade por doenças cardiovasculares, com maior evidência para o $\text{MP}_{2,5}$, que mostrou aumento de até 10% por incremento. Em 2018, Liu e colaboradores conduziram um estudo na tentativa de responder se níveis elevados de MP, de acordo com as diretrizes da OMS, implicariam mortalidade aumentada por doenças cardiovasculares. Os autores reportaram que a cada incremento de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de $\text{MP}_{2,5}$ foi observado um aumento de 1,12 (95% IC = 1,08 – 1,16) na mortalidade por doenças cardiovasculares.

O impacto da exposição crônica ao MP também tem sido implicado no acometimento de doenças do sistema nervoso central, como o acidente vascular cerebral (AVC), demência e doença de Parkinson; doenças oculares como conjuntivite, blefarite e catarata; doenças alérgicas como rinite e dermatites; doenças hepáticas como esteatose e hepatocarcinoma; doenças metabólicas como obesidade, diabetes, além de diversos tipos de câncer, entre outras doenças (SCHRAUFNAGEL *et al.*, 2019).

1.5 O INCÔMODO GERADO POR PARTÍCULAS SEDIMENTÁVEIS

De acordo com a OMS, saúde é um estado completo de bem-estar e não somente da ausência de doenças (OMS, 1946). Portanto, o primeiro estágio de impacto da poluição de partículas pode ser o sentimento de desconforto ou incômodo.

Por vezes, a deposição de partículas vista macroscopicamente sobre os objetos e superfícies em ambientes internos ou externos pode causar incômodo e impedir a sensação de bem-estar. Embora os valores limites das partículas sedimentáveis no ambiente não seja consenso entre os órgãos legisladores de vários países, ou mesmo entre estados de uma mesma federação, os impactos dessa classe de partículas no ambiente têm sido cada vez mais objeto de estudo e de pesquisas, visando ao estabelecimento de políticas públicas de gerenciamento e controle mais eficazes (MACHADO *et al.*, 2018, SCHRAUFNAGEL *et al.*, 2019, MACHADO *et al.*, 2021).

1.6 LIMITES ESTABELECIDOS PARA CONCENTRAÇÕES DE MATERIAL PARTICULADO

1.6.1 Diretrizes da OMS

De acordo com a OMS, não há um valor considerado seguro para o qual os riscos à saúde são nulos; no entanto, com base em estudos epidemiológicos, a OMS estabeleceu valores que apresentam risco mínimo para a exposição a alguns poluentes prioritários como o MP_{10} , $\text{MP}_{2,5}$,

O_3 , NO_2 e SO_2 . Esses valores mínimos são frequentemente adotados por órgão ambientais como padrões de qualidade do ar ou como referência para a elaboração desses parâmetros, mesmo que às vezes tais padrões não correspondam exatamente aos definidos pela OMS.

Embora alguns efeitos toxicológicos por exposição aguda desses poluentes prioritários sejam conhecidos, há grande incerteza quanto à sua relação com efeitos à saúde por exposição crônica (OMS, 2015). Alguns parâmetros toxicológicos e epidemiológicos têm sido utilizados para estabelecer os níveis de concentração de poluentes no ambiente (padrões de qualidade do ar) em níveis seguros. Nos últimos anos, dois desses parâmetros que apresentaram evidências significativas para a definição desses níveis de concentração de poluentes no ambiente mais adequados para a proteção da saúde foram: a *função de concentração resposta* (CRF, do inglês, *concentration response functions*) e a *função integrada de exposição-resposta* (IER, do inglês, *integrated exposure-response functions*), (LELIEVELD, 2017; SHIRAIWA *et al.*, 2017).

O material particulado é atualmente o poluente com maior evidência sobre efeitos adversos à saúde (OMS, 2015). Além dos desafios relacionados a poluentes prioritários (MP_{10} , $MP_{2,5}$, O_3 , NO_2 e SO_2), a comunidade científica no mundo questiona também a não existência de diretrizes para alguns elementos químicos, compostos orgânicos, além das chamadas partículas ultrafinas.

No ano de 2015, a OMS consultou especialistas sobre a necessidade de revisão das diretrizes para os poluentes já estabelecidos, assim como sobre a necessidade de inclusão de outros poluentes (OMS, 2015). A revisão das diretrizes de 2005 resultou na atualização do documento *Global Air Quality Guidelines* em 2021, na qual a OMS recomenda níveis mais restritos de concentração média (anual e diária) para os poluentes prioritários já contidos na versão de 2005. Entretanto, nenhum avanço foi feito em relação a outros tipos de poluentes do ar, como metais e compostos orgânicos voláteis (COVs), assim como já se observa nas diretrizes de qualidade do ar da União Europeia (UE) e da agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (US EPA).

Dados da OMS revelam que 98% das regiões urbanas com população maior que 100 000 habitantes, em países de baixa ou média renda *per capita*, não atendem às diretrizes da OMS para o $MP_{2,5}$ (LANDRIGAN *et al.*, 2018), percentual este que deve ser ainda maior agora que valores de referência mais restritivos foram recomendados. É importante lembrar que a OMS afirma que pode haver efeitos à saúde mesmo quando a concentração de material particulado se adequa aos limites estabelecidos (DAPPE *et al.*, 2018; THOMSON *et al.*, 2016). Tais efeitos ocorrem pois o risco de doenças causadas pelo MP está ligado não somente ao seu tamanho, mas também a sua composição química (LIPPmann; CHEN, 2009).

1.6.2 Legislação Ambiental Federal

No Brasil, os valores de referência para a qualidade do ar de ambientes externos são estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), através da Resolução nº 491, de 19 de novembro de 2018. Até 2018, os padrões de qualidade do ar estabelecidos pelo Conama se ali-

nhavam àqueles da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) estabelecidos em 1987 (ESWORTHY, 2015; US EPA, 2021). Atualmente, os padrões finais (PF) de qualidade do ar estabelecidos pelo Conama seguem as diretrizes publicadas pela OMS em 2000 e revisadas em 2005 (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2000, 2005). A partir da data de publicação da resolução, o padrão intermediário 1 (PI-1) entrou em vigor.

Para o MP_{2,5}, os padrões de qualidade em vigor, atualmente, para média de 24-h e média anual são de 60 $\mu\text{g m}^{-3}$ e 20 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente, devendo esses valores serem progressivamente reduzidos até o padrão final (PF) de 25 $\mu\text{g m}^{-3}$ e 10 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Importante salientar que o PF não é a concentração que garante a ausência de riscos à saúde, porém essa concentração é uma meta possível em megacidades em países desenvolvidos e também representam uma redução significativa dos riscos à saúde.

Para o MP₁₀, os padrões de qualidade em vigor, atualmente, para média de 24-h e média anual são de 120 $\mu\text{g m}^{-3}$ e 40 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente, devendo esses valores serem progressivamente reduzidos até o padrão final (PF) de 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ e 25 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. De acordo com a OMS, as diretrizes para MP₁₀ se baseiam na relação MP_{2,5}/MP₁₀ igual a 0,5, sendo esse o limite inferior das razões identificadas em áreas urbanas de países desenvolvidos.

A Resolução nº 491 trouxe avanços importantes para a gestão da qualidade do ar, especialmente para o monitoramento do MP. No entanto, a transição para o PF, mesmo valor das diretrizes OMS de 2005, não apresenta prazos definidos e de urgência adequada. De acordo com a Conama 491/2018, três anos após a publicação da resolução, ou seja, em 2021, os órgãos ambientais federal e distrital deveriam elaborar um plano de controle de emissões atmosféricas, que seria definido em regulamentação própria. O plano considerará os padrões de qualidade do ar da resolução e conterá o prazo de implementação. O quarto parágrafo do artigo 4º declara ainda que, caso não seja possível a migração para o próximo padrão, prevalecerá o padrão já adotado.

A Tabela 1 contém valores de referência fornecidos para ambientes internos pelos organismos nacionais e pela OMS para poluentes relevantes para a realidade brasileira atual.

1.6.3 Legislação Estadual (Espírito Santo)

No estado do Espírito Santo, o Decreto nº 3463-R, de 16 de dezembro de 2013, pontua as diretrizes da qualidade do ar, e antecede a legislação nacional na atribuição do MP_{2,5}, partículas sedimentáveis (PS) e COV como poluentes primários. De acordo com o decreto, além destes, outros poluentes primários são PTS, SO₂, NO₂ e CO. A fim de alcançar a melhoria gradativa da qualidade do ar, o decreto faz uso de três metas intermediárias (MI) para alguns poluentes, que são etapas até a definição do padrão final (PF) que apresentam valores iguais aos recomendados pela OMS. A Tabela 2 apresenta valores de referência para ambientes externos.

Tabela 1.1 - Padrões estadual e internacional para a qualidade do ar em ambientes internos

Duração da exposição (Agência)	Fungos (UFC m ⁻³)	Fumaça (µg m ⁻³)	CO (µg m ⁻³)	SO ₂ (µg m ⁻³)	NO ₂ (µg m ⁻³)	O ₃ (µg m ⁻³)	PS# (g m ⁻² mês ⁻¹)	PTS (µg m ⁻³)	MP ₁₀ (µg m ⁻³)	MP _{2,5} (µg m ⁻³)
Curta exposição	ANVISA ^a	750 ^b			200			80		
	1-h (OMS)			30.000	240					
	1-h (Padrão Estadual)			10.000		140				
	8-h (Padrão Estadual)					100 (8-h média)				
	24-h (OMS)	500 ^c		4.000	40	25			45	15
	24-h (Padrão Estadual)				60			180	120	
	1-mês (Padrão Estadual)						14			
Longa exposição	1-ano (OMS)				10	60 (pico de estação)			15	5
	1-ano (Padrão Estadual)			40	50			65	45	

^a: A agência não especifica claramente o período de exposição. Acredita-se que a exposição é de curto prazo (24 horas); ^b: A diretriz se refere a ambientes climatizados assumindo a razão da concentração entre os ambientes interno e externo (I/E) igual a 1,5; ^c: O valor de referência é baseado em dados de casas urbanas na Finlândia, que não apresentaram problemas de umidade durante o inverno (e.g., mofo). A agência não especifica claramente o período de exposição. Acredita-se que a exposição é de curto prazo (24 horas). #: 1 mês = 30 dias.

Tabela 1.2 - Padrões nacional e internacional para a qualidade do ar em ambientes externos

Duração da exposição (Agência)	Fungos (UFC m ⁻³)	Fumaça (µg m ⁻³)	CO (µg m ⁻³)	SO ₂ (µg m ⁻³)	NO ₂ (µg m ⁻³)	O ₃ (µg m ⁻³)	PS [#] (g m ⁻² mês ⁻¹)	PTS (µg m ⁻³)	MP ₁₀ (µg m ⁻³)	MP _{2,5} (µg m ⁻³)
Curta exposição	1-h ^a (CONAMA)				260					
	8-h (OMS)					100				
	8-h (CONAMA)		11.100			140				
	24-h (OMS)		4.000	2040	25				45	15
	24-h (CONAMA)	120		125			240	120	60	
	1-ano (OMS)					10			15	5
	1-ano ^c (CONAMA)	40		40	60		80	40	20	
Longa exposição										

^a: média horária; ^b: 99º percentil (3 dias por ano); ^c: média aritmética anual; ^d: média geométrica anual. [#]: 1 mês = 30 dias.

1.7 TENDÊNCIA DOS POLUENTES ATMOSFÉRICOS NA REGIÃO DA GRANDE VITÓRIA

A Região da Grande Vitória (RGV), área metropolitana do estado do Espírito Santo, é complexa do ponto de vista da poluição do ar, pois compreende uma grande quantidade de fontes emissoras de material particulado, incluindo o tráfego veicular, indústrias, construção civil, extração mineral, e a área de logística, como portos e aeroportos, conforme mostrado na Figura 1, adaptada do trabalho de Santos *et al.* (2017).

Figura 1.1 - Distribuição espacial das estações de monitoramento da qualidade do ar da Região da Grande Vitória (pontos em verde); principais fontes industriais (pontos em azul); e principais vias de tráfego (linhas em vermelho)



Fonte: Adaptado do trabalho de Santos *et al.* (2017).

De acordo com os Relatórios Anuais de Qualidade do Ar na RGV elaborados pelo Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (IEMA) para os anos de 2019 (IEMA, 2020) e 2020 (IEMA, 2021), os dados de monitoramento apontam para o atendimento das metas intermediárias previstas pela legislação estadual e nacional. Entretanto, a qualidade do ar na região apresenta diversos episódios de ultrapassagem das diretrizes da OMS.

Em 2019, foi registrada uma ultrapassagem do padrão de qualidade estabelecido pela meta intermediária 1 da Resolução Conama nº 491/2018 e do Decreto nº 3.463-R/2013 (IEMA, 2020), na estação Vila Capixaba para o poluente MP_{10} para curta exposição. Considerando as médias anuais (longa exposição) não foram identificadas ultrapassagens ao padrão de qualidade vigente.

Quanto à Poeira Sedimentável (PS) a meta intermediária I (MI1), estabelecida pelo Decreto Estadual nº 3.463-R/2013, foi ultrapassada apenas uma vez, no mês de agosto, na Estação de Enseada do Suá. Os valores mais baixos de taxa de deposição foram registrados no mês de abril nas estações Carapina (1,5 g/m²/30 dias), Vila Velha-Centro (1,5 g/m²/30 dias) e Clube Ítalo (1,5 g/m²/30 dias). Para a Meta intermediária 2 (MI2) definida pela Lei Municipal nº 8803/2015, houve o total de 17 ultrapassagens em 2019, sendo 70,6% delas registradas nas estações de monitoramento Hotel Senac e Clube Ítalo.

Dessa forma, comparando os dados de qualidade do ar monitorados no ano de 2019 com as diretrizes da OMS, verificaram-se os seguintes eventos:

- ◆ Para o parâmetro MP_{2,5}, foram registradas 35 ultrapassagens da diretriz de curta exposição (24h) na estação Enseada do Suá e seis ultrapassagens na estação Ibes.
- ◆ Para o parâmetro MP₁₀, foram registradas ultrapassagens para as médias de 24h em cinco das nove estações que compõem a rede de monitoramento. As ultrapassagens ocorreram nas estações Laranjeiras (79 ocorrências), Enseada do Suá (186 ocorrências), Vitoria-Centro (16 ocorrências), Ibes (18 ocorrências) e Vila Capixaba (313 ocorrências). Enquanto para longa exposição (média anual), houve ultrapassagens das diretrizes OMS nas estações Enseada do Suá e Ibes.
- ◆ Para o parâmetro SO₂ foi registrado que a diretriz da OMS para curta exposição foi excedida na maioria das estações de monitoramento, com exceção da estação Vila Capixaba.
- ◆ Para o parâmetro Ozônio (O₃) foram registradas duas ultrapassagens da média de 8-h (curta exposição) na estação Vila Velha - IBES.
- ◆ Para os parâmetros NO₂ e CO não foram registrados valores em desacordo às diretrizes das OMS.

O ano de 2020 foi atípico devido às restrições de atividades relacionadas à pandemia de Covid-19 e significativamente diferente do ano de 2019. Em 2020, foi registrada apenas uma ultrapassagem do padrão de qualidade do ar vigente estabelecido pela meta intermediária 1 do Decreto nº 3.463-R/2013, na estação de monitoramento em Laranjeiras, para o poluente poeira sedimentável (PS), no mês de setembro. Não foram registradas ultrapassagens dos padrões de qualidade vigentes para os outros poluentes considerando as médias de curta ou de longa exposição. Mesmo que os dados de monitoramento da qualidade do ar indiquem a conformidade com os valores monitorados com o padrão legal vigente, é importante avaliar como está a qualidade do ar ante os valores recomendados pela OMS, uma vez que estes representam a melhor prática para assegurar a saúde da população exposta aos poluentes, assim como configuram-se como metas de longo prazo adotadas como Padrão Final e estabelecidas nas legislações estadual e federal.

Nesse sentido, comparando os dados de qualidade do ar monitorados na Grande Vitória, no ano de 2020, com as diretrizes da OMS, verificaram-se os seguintes eventos:

- ◆ Para o parâmetro $MP_{2,5}$, não foram registradas ultrapassagens da diretriz de curta exposição (média de 24h).
- ◆ Para o parâmetro MP_{10} , foram registradas ultrapassagens para as médias de 24h apenas na estação Cidade Continental (21 ocorrências). Enquanto para longa exposição (anual), não houve ultrapassagens das diretrizes da OMS.
- ◆ Para o parâmetro SO_2 , foram registradas ocorrências em desacordo com a diretriz da OMS para curta exposição em quatro estações da RAMQAR, sendo elas: Jardim Camburi (1 ocorrência), Enseada do Suá (233 ocorrências), Vila Velha IBES (70 ocorrências) e Cidade Continental (3 ocorrências).
- ◆ Para o parâmetro Ozônio (O_3), foram registradas 1 ultrapassagem da média de 8-h (curta exposição) na estação Vila Velha - IBES, e 3 ultrapassagens na estação Enseada do Suá.
- ◆ Para os parâmetros NO_2 e CO , não foram registradas ultrapassagens às diretrizes das OMS.

Com base nos resultados apresentados no relatório de qualidade do ar da Grande Vitória de 2020, verifica-se que, para a maioria dos dados, os padrões nacionais e federais de qualidade do ar foram atendidos. Entretanto, ao considerar as diretrizes estabelecidas pela OMS, verifica-se que ações devem ser tomadas a fim de reduzir as concentrações dos poluentes na atmosfera.

1.8 ESTUDOS DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE MATERIAL PARTICULADO NA RMGV

Uma das primeiras avaliações da composição química de PS, PTS e MP_{10} e da responsabilidade das potenciais fontes emissoras na Região da Grande Vitória (RGV) foi apresentada por Queiroz, Andrade Filho e Zandonade em relatório técnico produzido em 2003 para a empresa CVRD, hoje referida como usinas de pelotização da Vale no porto de Tubarão. Os autores investigaram a contribuição de PS, PTS e MP_{10} para o ano de 2002 nos bairros Ilha do Frade e Ilha do Boi, em Vitória. Foram realizadas análises por *Proton Induced X-Ray Emission* (PIXE) para quantificar os elementos entre Na e U na tabela periódica e análises por *Thermo Optical Reflectance* (TOR) a fim de quantificar as concentrações de carbono orgânico (CO) e de carbono elemental (CE). Foi, ainda, utilizado o modelo receptor Balanço Químico de Massa para identificação e quantificação da contribuição das fontes existentes na região de estudo, além de outras técnicas estatísticas para análise dos dados. Os autores inferiram que os fornos de pelotização foram a terceira maior fonte contribuinte de MP_{10} , sendo inferiores à emissão de outras fontes industriais e veiculares. Na fração PTS, os fornos de pelotização foram identificados como a segunda maior

fonte contribuinte. Para as partículas sedimentadas, foram encontrados os elementos Fe e Ca em abundância, reproduzindo perfis semelhantes àqueles das pelotas, também foram encontrados o elemento carbono elementar em abundância apontando para o carvão como fonte emissora.

Queiroz, em 2006, produziu um novo relatório técnico sobre a composição química de PS e MP₁₀ nos municípios de Vitória, Vila Velha, Cariacica e Serra, regiões sob influência direta de emissões de MP das indústrias localizadas na Ponta de Tubarão, em Vitória. As amostras de PS foram coletadas no período de novembro de 2003 a novembro de 2004. Os resultados de PS mostraram concentrações predominantes de Fe, Al, Si, CO e CE, seguidos de Ca, Mg, K, Ti, Cl e Na, e, em menores concentrações, o P e S. Segundo o autor, a fonte solos foi a mais importante, seguida das fontes pelotas, veículos, carvão e minério. Nas cidades Serra e Vitória, para o MP₁₀ foram indicadas as fontes solos e veículos como fontes emissoras predominantes no bairro Laranjeiras, e solos, veículos e mar no bairro Enseada do Suá. No município de Vila Velha, próximo à rodovia Carlos Lindenberg, a fonte veículos foi encontrada como mais importante contribuinte de MP₁₀ e, na Praia de Itapoã, a fonte mar. No município de Cariacica, foi encontrada influência mais importante da empresa Belgo Mineira (atualmente, ArcelorMittal Cariacica), seguida pelas emissões veiculares e solos. Nas amostras obtidas nos bairros Ibes, Vila Velha-Centro e Bela Aurora, em Cariacica, não houve concentrações de elementos que superassem as concentrações de ferro e o enxofre para o MP10. Para o PTS, nos bairros Laranjeiras, Carapina, na Serra, e Jardim Camburí e Enseada, em Vitória, as amostras indicaram o cloro algumas vezes superior ao ferro.

Santos *et al.* (2017) coletaram amostras de PS entre abril de 2009 e janeiro de 2011 em oito locais diferentes na RGV utilizando amostradores baseados na norma americana ASTM D1739-98 (2004), a fim de investigar a contribuição das fontes de material particulado da região. A deposição de partículas na RGV variou entre 2 e 20g / (m² 30 dias), com apenas uma estação de monitoramento variando de 6 a 10 g / (m² 30 dias). A análise química das partículas revelou que CO, CE, Fe, Al e Si foram os principais constituintes das PS na região. As maiores concentrações encontradas foram de Fe e Si, seguidos de Al, CO, CE, Ca e, em menores concentrações, o Na, Cl, Mg, S, K e Ti, que corresponderam entre 11 e 18% da massa total dos elementos.

No bairro Ilha do Boi, que recebe a maior influência das indústrias localizadas na Ponta de Tubarão, em Vitória, as principais fontes identificadas em ordem decrescente foram o grupo minério, pelotas e fornos de pelotização, seguido do grupo sinterização, alto-forno e aciaria, com menor influência do grupo carvão, coque e Coqueria dentre as fontes industriais. No bairro Laranjeiras, no município da Serra, o conjunto de fontes ressuspensão e solos é o mais importante, seguido pela fonte construção civil, veículos, o conjunto siderurgia e carvão/coque e mar. No bairro Jardim Camburi, em Vitória, o conjunto de fontes construção civil e ressuspensão (e solos) são as fontes significativamente mais importantes, seguidas por veículos e pelo conjunto siderurgia e carvão/coque. No bairro Enseada do Suá, também em Vitória, o conjunto de fontes construção civil e ressuspensão corresponde à quase metade da contribuição, seguido em importância pelo conjunto de fontes siderurgia e carvão/coque, com pequenas contribuições das fontes veículos e

mar. No Centro de Vitória, a fonte ressuspensão é dominante, seguida por veículos e pelo conjunto de fontes siderurgia e carvão/coque e construção civil. No centro do município de Vila Velha, o conjunto de fontes construção civil e ressuspensão ou solos apresenta contribuição significativa, seguido do conjunto de fontes siderurgia e coque/carvão e de menores contribuições das fontes veículos e mar. No bairro Ibes, também em Vila Velha, aparecem significativas contribuições do conjunto de fontes pedreira, ressuspensão, solos e construção civil, a seguir, o conjunto de fontes siderurgia e carvão/coque e, por último, veículos. No município de Cariacica, o conjunto de fontes pedreira e solos corresponde à maior parte da contribuição de PS, seguido por veículos e siderurgia.

Os autores concluíram que o modelo BQM pôde diferenciar as contribuições de seis grupos de fontes industriais: termelétricas, pilhas, minério de ferro e de pelotas e fornos de pelotas, coque de carvão e fornos de coque, sinterização, alto-forno e forno básico de oxigênio, solo, ressuspensão e veículos. Entretanto, o modelo BQM não foi capaz de diferenciar entre as pilhas de minério de ferro e pelotas que estão presentes nas indústrias de pelotização e na indústria siderúrgica devido ao seu perfil similar e à proximidade entre essas plantas industriais. Uma caracterização adicional das fontes e do PS na região seria necessária para auxiliar as autoridades locais na tomada de decisão em relação a essas duas fontes industriais.

Maioli, em sua dissertação de mestrado, apresentada em 2011, caracterizou química e morfologicamente o MP_{2,5} em oito locais na RGV, no período entre 1 de maio e 23 de junho de 2011, a fim de identificar e quantificar as contribuições de fontes emissoras na região. Foram utilizados amostradores Minivol com filtros de quartzo submetidos à análise gravimétrica para obtenção da massa de MP_{2,5}, refletância para determinação da concentração de black carbon (BC), Fluorescência de Raio-X de Energia Dispersiva de (EDX) para identificação e quantificação da composição química elementar das amostras e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada ao EDX para identificar as características morfológicas das partículas. O modelo receptor Balanço Químico de Massa foi utilizado para identificar e quantificar as contribuições das fontes de emissão em cada local de amostragem. A análise da morfologia mostrou que a maioria das partículas de MP_{2,5} era inferior a 1,0 µm. As concentrações médias de MP_{2,5} variaram entre 6,50 µg/m³ e 21,47 µg/m³ nas oito localidades avaliadas. O modelo receptor indicou que a maior contribuição foi oriunda dos veículos, seguida das fontes derivadas do solo/pedreiras/construção/ressuspensão, carvão/coque/coqueria e minério/pelotas/aciaria/alto forno, e, em menor escala, as fontes de queima de óleo combustível, sinterização e mar.

Conti, em sua tese de doutorado apresentada em 2013, avaliou o uso da Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a um Detector de Raios-X por Energia Dispersiva (MEV/EDS) para auxiliar a separação das contribuições das atividades de manuseio de minério de ferro e manuseio de pelotas nas partículas sedimentadas encontradas na RGV, que não foram adequadamente separadas por Santos e Reis (2010). A separação da contribuição dessas fontes representa uma informação de grande importância para a gestão ambiental devido à magnitude da contribuição

destas. As amostras de OS para análise utilizando o MEV/EDX foram coletadas durante 10 dias entre os meses de julho e setembro de 2010 por meio de placas de cobre expostas ao ambiente. Segundo Conti, foram encontrados três grupos de partículas: (i) partículas com alto teor de Si e Al e com baixas concentrações de K, Ti e Fe, provavelmente aluminossilicatos relacionados a materiais da crosta; (ii) partículas ricas em C de origem orgânica, relacionadas a processos biogênicos, queima ou manuseio de carvão; e (iii) partículas com alto teor de Fe relacionadas às atividades minero-siderúrgicas. Também foi encontrada a presença significativa de partícula de NaCl, C-CaO e com alto teor de Ca-Mg. Além disso, mais de 95% das PS são menores que 10 µm, entretanto, mais de 95% da massa depositada corresponde a partículas maiores que 10 µm. De maneira geral, observou-se que a influência de partículas relacionadas ao manuseio de minérios e pelotas tende a diminuir com o aumento da distância da ponta de Tubarão onde estão localizadas as indústrias minero-siderúrgicas. No bairro Ilha do Boi, a influência das pelotas predomina sobre o minério; no bairro Enseada do Suá, a predominância é de minério. Por outro lado, nos bairros Vila Velha - Centro e Vitória - Centro, a influência de partículas relacionadas à ressuspensão em vias ou solo é dominante e as fontes pelotas e minério contribuem de forma equivalente. Partículas ricas em C foram encontradas em quantidades significativas nos bairros Ilha do Boi e Enseada, o C é associado à fonte carvão nesses bairros.

Galvão *et al.* (2018) também observaram que o uso de modelos receptores para a determinação da contribuição de fontes em regiões onde as fontes possuem perfis químicos similares com base apenas em elementos químicos pode apresentar algumas dificuldades e incertezas. Desse modo, os autores propuseram o uso da técnica de difração de raios-X a partir da luz sincrotron (*Resonant Synchrotron X-ray Diffraction*) para análise de marcadores específicos em amostras de PTS, MP₁₀ e MP_{2,5} ricas em ferro, a fim de auxiliar os modelos receptores relativamente à separação de fontes com perfis similares. Os resultados das amostras coletadas na RGV mostraram que a identificação das fases cristalinas dos compostos de ferro melhorou a performance do modelo receptor: a-Fe₂O₃ foi identificado em fontes denominadas minério, fornos de pelotização e sinterização; ferro metálico foi identificado no alto forno e aciaria; FeS₂ foi correlacionado com carvão e K₂Fe₂O₄, com a sinterização. O carbono elementar com diferentes difrações de raio x aprimoraram também a separação entre fontes industriais e veiculares. Pode-se concluir que a análise da fase cristalina no material particulado pode ser muito útil na identificação e quantificação da contribuição de fontes relativamente às análises elementares em regiões ricas em ferro.

Em 2019, Galvão e colaboradores utilizaram marcadores químicos orgânicos e inorgânicos exclusivos de fontes similares na RGV no modelo receptor Fatoração de Matriz Positiva (FMP) e, ainda, a direção do vento relativamente às fontes e aos receptores para melhorar a identificação e separação dessas fontes altamente correlacionadas. Os resultados indicaram que a combinação de marcadores orgânicos e inorgânicos, em conjunto com a rosa de poluentes para identificação da direção do vento e da direção fonte-receptor, aperfeiçoou a interpretação dos fatores derivados do

modelo receptor FMP. Para o estudo proposto, CE e CO foram associados a veículos, CO, à queima de carvão, Cl e Na a sal marinho, Cl, ao processo de sinterização, K, à queima de biomassa e sinterização, e Fe, a fontes industriais.

Complementando os trabalhos anteriores, Galvão *et al.* (2020) apresentaram uma técnica de identificação de marcadores químicos baseados na técnica de difração ressonante de raios-X, na qual espécies cristalinas incomuns foram identificadas e ligadas especificamente às fontes de origem, sem qualquer ambiguidade com fontes similares. Baseados nos padrões de difração ressonante e nas reações químicas de formação, incluindo as entalpias de formação e energia livre de Gibbs, os autores afirmam que é possível indicar se o composto é formado por reações espontâneas ou não espontâneas e, dessa forma, determinar se a reação de formação exige altas temperaturas ou se pode ocorrer à temperatura ambiente. Esse tipo de informação é fundamental para determinar o processo específico de formação de partículas, por exemplo, se este é de origem industrial, natural ou outro. Os autores salientam que o uso dessa técnica pode ajudar principalmente nos casos em que amostras de fontes locais não estão disponíveis.

Com base na técnica de difração ressonante de raios-X, Galvão *et al.* (2022) realizaram uma abrangente caracterização da composição cristalográfica das frações grossas e finas do MP, incluindo o PS, PTS, MP₁₀ e MP_{2,5}, na qual os resultados mostraram que a maior fração das partículas contendo Fe e carbono estava associada às partículas de minerais como minério de ferro e carvão, predominantemente manuseados por plantas de sinterização e pelotização, além dos fornos de coque, pátios de estocagem de carvão e minérios. Os autores também atribuíram majoritariamente as frações de sulfato na atmosfera às fontes primárias industriais. Afirmam ainda que a caracterização mineralógica do MP pode revelar informações importantes sobre o destino e prováveis fontes associadas ao MP, atuando como um dado complementar à caracterização química do MP, que pode auxiliar os formuladores de políticas na gestão da qualidade do ar em qualquer localidade.

1.9 EVIDÊNCIAS EPIDEMIOLÓGICAS DE PROBLEMAS DE SAÚDE NA RMGV

Um dos primeiros estudos sobre a relação entre a poluição do ar e doenças respiratórias em habitantes da cidade de Vitória, Espírito Santo, foi desenvolvido por F. Ronchi em sua tese de doutorado apresentada em 2002. O estudo do tipo ecológico foi realizado entre 1 de janeiro de 1993 e 31 de dezembro de 1997, com crianças de até quatorze anos e teve o objetivo de investigar a relação entre a poluição do ar e doenças respiratórias. Os dados de morbidade respiratória foram obtidos em duas organizações de saúde infantil: uma pública (Hospital Nossa Senhora da Glória) e outra particular (Clínica Infantil Jesus Menino), que detinham a quase totalidade de atendimentos e internações pediátricas na região. As informações sobre Autorização para Internações Hospitalares (AIH) foram obtidas com base na Classificação Internacional de

Doença CID-9. Foi utilizado um Modelo Aditivo Generalizado (MAG) para possibilitar que o comportamento temporal não linear das variáveis fosse estimado, além do modelo de regressão de Poisson para variáveis dependentes do número de internações e pronto atendimento diários, controlados para sazonalidade, temperatura, umidade relativa do ar e morbidades não respiratórias. Os resultados mostraram uma relação significativa entre os níveis de SO₂ e o número de internações hospitalares por causas respiratórias em Vitória. Houve uma aparente redução de morbidade respiratória, no período de 1995 a 1997, comparado ao período de 1993 a 1994, referente à mesma causa e efeito.

Almeida, em sua dissertação de mestrado apresentada em 2006, investigou a associação entre a poluição do ar (MP₁₀, NO_x, O₃ e SO₂) e o número de atendimentos hospitalares diários para crianças de até seis anos com sintomas respiratórios na RGV por meio do MAG. Os dados foram coletados no período de janeiro de 2001 a dezembro de 2004. As informações de atendimentos com CID-10 foram obtidas no único hospital de referência pediátrico da rede pública na RGV, o Hospital Infantil Nossa Senhora da Glória (HINSG). Os resultados evidenciaram o aumento do risco relativo (RR) dos atendimentos clínicos diários de morbidade devido aos problemas respiratórios advindos de poluentes atmosféricos, indicando também que, para um aumento de 9,19 µg/m³ de MP₁₀, houve um acréscimo de 4,29% no RR na média de atendimentos diários, por causa respiratória em crianças de até seis anos de idade. As principais espécies que contribuíram para essa situação, por ordem de importância, foram o MP₁₀, NO_x, SO₂ e O₃.

Castro *et al.* (2007) avaliaram os níveis de poluição do ar em Vitória, ES, em relação aos padrões nacionais da qualidade do ar e diretrizes da OMS e sua associação com desfechos em casos de asma em crianças até seis anos, no período de 1 de janeiro de 2001 a 30 de dezembro de 2003. Os dados diários de asma foram obtidos dos registros de boletins de produtividade unificados (BPU) em 27 ambulatórios do município, que atendiam a 84 bairros. Morbidades respiratórias por asma corresponderam a 15% do total, havendo maior prevalência de asma com picos de até 88% no bairro de São José, seguido dos bairros Jabour, com 59%, e Morro do Quadro, com 56%. Os níveis de concentração de poluentes atmosféricos (tendo como referências as estações da RAMQAr) foram relativamente baixos, comparados com os padrões Nacionais (CONAMA 03/1990) e da OMS (2005) da época, com exceção da média anual para o MP₁₀, O₃ e SO₂, que excederam os padrões da OMS, respectivamente, em 1,25% na Enseada do Suá e Jardim Camburi; 1,00% na Enseada do Suá e 7,25% na Enseada do Suá.

Saldiva *et al.* (2007) avaliaram os impactos da poluição do ar na saúde humana na RGV, compreendendo os municípios de Vitória, Vila Velha, Serra e Cariacica. Os autores objetivaram: (i) estimar os efeitos da poluição do ar nos atendimentos de emergência por doenças respiratórias em 47 menores de 18 anos, entre janeiro de 2005 e dezembro de 2006; (ii) estimar efeitos da poluição do ar nas internações hospitalares por causas respiratórias e cardiovasculares para adultos com idade entre 44 anos e 64 anos e idosos acima de 65 anos entre 2000 e 2006, e de mortalidade, entre 1980 e 2000, incluindo doenças respiratórias, cardiovasculares e neoplasias; (iii) estimar

os efeitos de poluição do ar em gestantes (baixo peso neonatal), entre 2002 e 2004; e (iv) avaliar as taxas de neoplasias no aparelho respiratório entre 1990 e 2003. Foram utilizados modelos de regressão de Poisson, usando as admissões por causa respiratória como variável dependente, e os dias de internação, feriados, temperatura mínima, umidade relativa do ar, direção dos ventos e internações por causa não respiratórias, como variáveis independentes. Modelos de regressão linear foram utilizados para o cálculo de acréscimo ou decréscimo de peso ao nascer e a chance de baixo peso ao nascer. Os autores concluíram que:

1. peso neonatal - MP_{10} foi associado ao baixo peso, nos 1º e 3º trimestres, nos municípios de Vitória e da Serra, havendo associação dose-dependência no município de Vitória; em Cariacica, ocorreu associação com NO_2 e SO_2 no 3º trimestre e, em Vila Velha, não houve qualquer associação. Não houve influência do O_3 na Serra, no 1º trimestre, e de CO em Cariacica, no 3º trimestre. Em Cariacica, houve influência à exposição ao SO_2 e NO_2 , no 3º trimestre;

2. atendimento de emergência - houve associação por doença respiratória em crianças e adolescentes por exposição ao MP_{10} nos municípios da Serra, de Cariacica e de Vila Velha. Em Vitória, observou-se o aumento próximo às áreas das fontes emissoras. Com relação ao CO, houve análise em Vila Velha e Serra, onde esteve associado com o atendimento de emergência por causa respiratória. Em relação ao NO_2 , não houve associação em Vitória, nos demais municípios não foram realizadas associações. O SO_2 apresentou associação nos municípios de Vila Velha e Vitória, com efeitos mais prolongados neste último. Por falta de dados para análise temporal, o O_3 não foi avaliado;

3. internações hospitalares por doença respiratória e cardiovascular em adultos e idosos – os autores concluíram que o MP_{10} é capaz de provocar aumento significativo das internações e que houve padrão de associação semelhante, tanto para a região estudada, quanto para os grupos etários. NO_2 foi associado às internações hospitalares nos quatro municípios. Com relação ao SO_2 , houve associação nos adultos e idosos, porém não ocorreu associação em Vitória, Vila Velha e Serra. Houve associação com O_3 na região e, quanto ao CO, ocorreu associação consistente em Vitória.

Saldiva *et al.* (2007) discutiram ainda que os efeitos da poluição do ar nos desfechos de baixo peso ao nascer, mesmo com concentrações menores, são similares, comparados aos encontrados na cidade de São Paulo. Os autores enfatizaram que a explicação para o fenômeno pode estar na composição química, principalmente, do material particulado e não, necessariamente, na quantidade de poluentes exposta. Adicionalmente, foi indicado que, mesmo a baixos níveis de concentração à exposição de MP, os efeitos de internações hospitalares por doenças respiratórias e doenças cardiovasculares podem ser comparados aos resultados obtidos em pesquisas em São Paulo, e que as internações por causa cardiovascular são mais prolongadas.

Miranda, em sua tese de doutorado publicada em 2008, analisou a prevalência de sintomas respiratórios em 350 alunos de escolas públicas, com idade entre 7 e 12 anos, residentes

nos bairros Jardim da Penha e Jardim Camburi na cidade de Vitória. Foram realizadas análises por fluorescência de raios-X dos elementos químicos contidos em folhas de *Tradescantia Pallida* a fim de identificar diferenças qualitativas dos poluentes nos bairros de acordo com as principais fontes existentes na região. A autora concluiu que houve prevalência de desfechos respiratórios com índices elevados nos bairros estudados, comparados com os de outros trabalhos internacionais e nacionais e que não houve, entre os bairros, diferenças de prevalência dos desfechos pesquisados, exceto por rinite. Entretanto, as análises do biomonitoramento identificaram diferenças qualitativas dos poluentes nos bairros, com predomínio da contribuição das indústrias no bairro Jardim Camburi, que pode indicar que outras variáveis podem influir nos desfechos respiratórios (como o tempo de exposição analisado, poluição *indoor*, fatores socioeconômicos, entre outras).

Barbosa, em sua dissertação de mestrado apresentada em 2009, avaliou a relevância da técnica estatística *Bootstrap* na investigação da associação do risco relativo (RR) existente entre poluentes do ar (MP_{10} , NO_2 e O_3) e atendimentos hospitalares devido a causas respiratórias em curto prazo, em crianças de 0 a 6 anos, residentes no bairro Laranjeiras, município de Serra, ES. Os dados de internação por causas de doenças aéreas respiratórias, correspondentes ao CID-10, foram obtidos do hospital pediátrico HINSG, no município de Vitória, ES, compreendendo o período de janeiro de 2001 a dezembro de 2004. Foram encontrados efeitos do MP_{10} na saúde, com RR de 1,4% para efeitos cumulativos de seis dias. O efeito do O_3 nas internações apresentou RR de 3,3%, enquanto o NO_2 apresentou resultados estatisticamente significativos com RR de 2,8%.

Matos, Reisen e Franco (2019) investigaram entre janeiro de 2005 e dezembro de 2010 na RGV a associação em curto prazo do MP_{10} , SO_2 , NO_2 , O_3 e CO com morbidades respiratórias em crianças menores que seis anos. Foi utilizada regressão de Poisson com aplicação do MAG, tendo o número de atendimentos por doenças respiratórias como variável dependente e as concentrações médias diárias dos poluentes atmosféricos, temperatura e umidade, como covariáveis independentes. Os dados de atendimento foram obtidos no HINSG e no Centro Integrado de Atendimento à Saúde da Unimed. As informações sobre a concentração dos poluentes e dados meteorológicos foram obtidos da RAMQAr (IEMA). Os resultados mostraram que as concentrações médias de 24 h do MP_{10} variaram de 23,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ na estação de Carapina, na Serra, a 43,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ na estação de Cariacica, havendo considerável ultrapassagem dos níveis de concentração recomendados pela OMS (2005) no período de estudo. Com relação aos desfechos de morbidade, o MP_{10} apresentou efeito bastante significativo sobre os atendimentos por doenças respiratórias, com efeito acumulado do RR variando entre 2,6% e 12,1% para cada incremento de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de MP_{10} , com exceção do entorno da estação do Ibes, em Vila Velha, sendo acusadas as magnitudes maiores nas estações de Jardim Camburi, em Vitória, e de Carapina, na Serra.

Souza *et al.* (2014), em estudo ecológico, analisaram a associação das concentrações de MP_{10} , CO, NO_2 , O_3 e SO_2 com o número de atendimentos diários de morbidades respiratórias

na RGV de crianças com idade de até seis anos, no período entre janeiro de 2005 e dezembro de 2010. Os autores propuseram o uso de duas técnicas estatísticas combinadas, o MAG e a Análise de Componentes Principais (ACP), para análise da regressão de Poisson. A modelagem do MAG-ACP foi ainda ajustada para efeitos de covariáveis indicadoras de tendência temporal, sazonalidade, dias da semana e, também, de confusão como umidade e temperatura, além da concentração dos poluentes. Para melhor ajuste da modelagem foi procedida também à inclusão de modelos do tipo *Autoregressive Moving Average* (MMA) nos resíduos, objetivando eliminar estruturas de autocorrelação ainda presentes nos componentes. Com relação ao MP_{10} , foi encontrado um aumento de 3 % no RR estimado por meio de análise MAG/ACP para um intervalo interquartílico de 10,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de MP_{10} . Os autores concluíram que a aplicação da combinação MAG-ACP apresentou bons resultados para estimação do RR e ajuste dos modelos.

Nascimento *et al.* (2017, 2020) investigaram a associação entre as concentrações de SO_2 , MP_{10} , $MP_{2,5}$ e de elementos químicos inorgânicos e carbono negro (BC) presentes no $MP_{2,5}$ e atendimento hospitalar por doenças respiratórias agudas em crianças de zero a 12 anos na RGV nos períodos de inverno (21 de junho a 21 de setembro de 2013) e de verão (21 de dezembro de 2013 a 19 de março de 2014). Foram avaliados dados de contagem diária de atendimentos ambulatoriais e hospitalizações por doenças respiratórias (CID-10) em três hospitais da RGV. Foi utilizado o modelo MAG com distribuição de Poisson, ajustado para efeitos das covariáveis preditoras. Os resultados mostraram um maior risco de eventos respiratórios agudos devido à exposição ao SO_2 com um RR de 1,28 (IC 95%: 1,22-1,34) e ao MP_{10} , com um RR de 1,14 (IC 95%: 1,09-1,20) no dia de exposição (lag 0). Esses autores demonstraram também que o incremento interquartílico de 4,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ na concentração de $MP_{2,5}$ aumentou em 3,8% e 5,6% o risco de atendimento ou internação por doenças respiratórias agudas, respectivamente, no mesmo dia e com seis dias de defasagem da exposição. Em relação aos constituintes químicos presentes no $MP_{2,5}$, aqueles com maior risco de doenças respiratórias agudas foram o Si, com RR de 1,22 (IC 95%: 1,15-1,29), S, com RR de 1,09 (IC 95%: 1,06-1,12), Ti, com RR de 1,09 (IC 95%: 1,01-1,17), BC, com RR de 1,07 (IC 95%: 1,03-1,11), Se, com RR de 1,03 (IC 95%: 0,96-1,10) e Ni, com RR de 1,03 (IC 95%: 0,96-1,10).

Analizando os resultados dos trabalhos descritos com as respectivas recomendações da OMS (2005), conclui-se que a poluição decorrente, principalmente, de SO_2 e MP tem grande impacto na saúde da população residente na RGV. A abordagem do monitoramento dos níveis da qualidade do ar na RMGV (pelos órgãos ambientais) não pode prescindir de estudos epidemiológicos para estabelecer padrões mais restritivos para esses poluentes, pois, embora os trabalhos científicos tenham demonstrado na RGV associação de poluentes atmosféricos como o SO_2 , NO_2 , O_3 , MP_{10} e $MP_{2,5}$ com alguns desfechos na saúde, em alguns grupos de risco, ainda não há necessidade de outros estudos, principalmente relativos aos efeitos do material particulado fino e sua composição química em desfechos de doenças da população da RGV.

REFERÊNCIAS

ADAMKIEWICZ, G.; ZOTA, A. R.; FABIAN, M. P.; CHAHINE, T.; JULIEN, R.; SPENGLER, J. D.; LEVY, J. I. Moving Environmental Justice Indoors: Understanding Structural Influences on Residential Exposure Patterns in Low-Income Communities. **American Journal of Public Health**, 101(S1), S238-S245, 2011. <https://doi.org/10.2105/AJPH.2011.300119>

ALBERG, A. J.; BROCK, M. V.; FORD, J. G.; SAMET, J. M., SPIVACK, S. D. **Epidemiology of lung cancer:** Diagnosis and management of lung cancer, 3rd ed: American College of Chest Physicians evidence-based clinical practice guidelines. **Chest**. 2013 May;143(5 Suppl):e1S-e29S. DOI: 10.1378/chest.12-2345. PMID: 23649439; PMCID: PMC4694610

ALGHAMDI, M. A.; KHODER, M.; HARRISON, R. M.; HYVÄRINEN, A.-P.; HUSSEIN, T.; AL-JEELANI, H.; HÄMERI, K. Temporal variations of O₃ and NO_x in the urban background atmosphere of the coastal city Jeddah, Saudi Arabia. **Atmospheric Environment**, n. 94, p. 205-214, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.029>

ALMEIDA, M. A. **Modelo Aditivo Generalizado (MAG) no estudo da relação entre o número de atendimentos hospitalares por causas respiratórias e a qualidade do ar.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, 2006.

ANDRADE, M. DE F.; KUMAR, P.; DE FREITAS, E. D.; YNOUE, R. Y.; MARTINS, J.; MARTINS, L. D.; ZHANG, Y. Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives. **Atmospheric Environment**, n. 159, p. 66-82, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.03.051>

ANENBERG, S. C.; ACHAKULWISUT, P.; BRAUER, M.; MORAN, D.; APTE, J. S.; HENZE, D. K. Particulate matter-attributable mortality and relationships with carbon dioxide in 250 urban areas worldwide. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 11552, 2019. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-48057-9>

AZADIAGHDAM, M.; BRAUN, R. A.; EDWARDS, E. LOU, BAÑAGA, P. A.; CRUZ, M. T.; BETITO, G.; SOROOSHIAN, A. On the nature of sea salt aerosol at a coastal megacity: Insights from Manila, Philippines in Southeast Asia. **Atmospheric Environment**, n. 216, p. 116922, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.116922>

BADE, B. C.; DELA CRUZ, C. S. Lung Cancer 2020: Epidemiology, Etiology, and Prevention. **Clin Chest Med.** 2020 Mar. v. 41, n. 1, p. 1-24. DOI: 10.1016/j.ccm.2019.10.001. PMID: 32008623

BAILEY, J.; GERASOPOULOS, E.; ROJAS-RUEDA, D.; BENMARHNIA, T. Potential health and equity co-benefits related to the mitigation policies reducing air pollution from residential wood burning in Athens, Greece. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 54, n. 11, p. 1144-1151, 2019. <https://doi.org/10.1080/10934529.2019.1629211>

BAPTISTA VENTURA, L. M.; DE OLIVEIRA PINTO, F.; GIODA, A.; DE ALMEIDA D'AGOSTO, M.. Inspection and maintenance programs for in-service vehicles: An important air pollution control tool. **Sustainable Cities and Society**, n. 53, p., 101956, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2019.101956>

BARBOSA, C. G. **O Modelo Aditivo Generalizado e a Técnica de Bootstrap:** Uma associação entre o número de atendimentos hospitalares por causas respiratórias e a qualidade do ar 09). Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2009.

BLANES-VIDAL, V.; BÆLUM, J.; NADIMI, E. S.; LØFSTRØM, P.; CHRISTENSEN, L. P. Chronic exposure to odorous chemicals in residential areas and effects on human psychosocial health: dose-response relationships. **The Science of The Total Environment**, n. 490, p. 545-554, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.041>

BOREDDY, S. K. R.; KAWAMURA, K. A 12-year observation of water-soluble ions in TSP aerosols collected at a remote marine location in the western North Pacific: an outflow region of Asian dust. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 11, p. 6437-6453, 2015. <https://doi.org/10.5194/acp-15-6437-2015>

BRAUN, R. A.; DADASHAZAR, H.; MACDONALD, A. B.; ALDHAIF, A. M.; MAUDLIN, L. C.; CROSBIE, E.; SOROOSHIAN, A. Impact of Wildfire Emissions on Chloride and Bromide Depletion in Marine Aerosol Particles. **Environmental Science; Technology**, v. 51, n. 16, p. 9013-9021, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02039>

BROOK RD, RAJAGOPALAN S, POPE CA *et al.* Particulate matter air pollution and cardiovascular disease. **Circulation** 2010, n. 121, p. 2331-2378.

BYUN, H.; BAE, H.; KIM, D.; SHIN, H.; YOON, C. Effects of socioeconomic factors and human activities on children's PM10 exposure in inner-city households in Korea. **International Archives of Occupational and Environmental Health**, v. 83, n. 8, p. 867-878, 2010. <https://doi.org/10.1007/s00420-010-0523-5>

CAPLIN, A.; GHANDEHARI, M.; LIM, C.; GLIMCHER, P.; THURSTON, G. Advancing environmental exposure assessment science to benefit society. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 1-11, 2019. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09155-4>

CASSEE, F. R.; HÉROUX, M.-E.; GERLOFS-NIJLAND, M. E.; KELLY, F. J. Particulate matter beyond mass: recent health evidence on the role of fractions, chemical constituents and sources of emission. **Inhalation Toxicology**, v. 25, n. 14, p. 802-812, 2013. <https://doi.org/10.3109/08958378.2013.850127>

CASTRO, H. A.; HACON, S; ARGENTO, R; JUNGER, W. L; MELLO, C. F; CASTIGLIONI JR, N; *et al.* Air Pollution and Respiratory disease in the Municipality of Vitória, Espírito Santo State, Brazil. Rio de Janeiro: **Cad. Saúde Pública**, v. 23, 2007.

CHAN, K. L.; WANG, S.; LIU, C.; ZHOU, B.; WENIG, M. O.; SAIZ-LOPEZ, A. On the summertime air quality and related photochemical processes in the megacity Shanghai, China. **Science of The Total Environment**, n. 580, p. 974-983, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.052>

CHAUDHRY, R; BORDONI B. Anatomy, Thorax, Lungs. 2021 Feb 7. In: **StatPearls** [Internet]. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing; 2021 Jan. PMID: 29262068.

CHEN, B.; STEIN, A. F.; MALDONADO, P. G.; SANCHEZ DE LA CAMPA, A. M.; GONZALEZ-CASTANEDO, Y.; CASTELL, N.; DE LA ROSA, J. D. Size distribution and concentrations of heavy metals in atmospheric aerosols originating from industrial emissions as predicted by the HYSPLIT model. **Atmospheric Environment**, n. 71, p. 234-244, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.02.013>.

CHEUNG, H. C.; CHOU, C. C.-K.; HUANG, W.-R.; TSAI, C.-Y. Characterization of ultrafine particle number concentration and new particle formation in an urban environment of Taipei, Taiwan. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, n. 17, p. 8935-8946, 2013. <https://doi.org/10.5194/acp-13-8935-2013>

CHOSSIÈRE GP, XU H, DIXIT Y, ISAACS S, EASTHAM SD, ALLROGGEN F, SPETH RL, BARRETT SRH. Air pollution impacts of COVID-19-related containment measures. **Sci Adv.**, 21; v. 7, n. 21, 2021 May:eabe1178. DOI: 10.1126/sciadv.abe1178. PMID: 34020946.

CLAESON, A.-S.; LIDÉN, E.; NORDIN, M.; NORDIN, S. The role of perceived pollution and health risk perception in annoyance and health symptoms: a population-based study of odorous

air pollution. **International Archives of Occupational and Environmental Health**, v. 86, n. 3, p. 367-374, 2013. <https://doi.org/10.1007/s00420-012-0770-8>

CONTICINI, E.; FREDIANI, B.; CARO, D. Can atmospheric pollution be considered a co-factor in extremely high level of SARS-CoV-2 lethality in Northern Italy? **Environ Pollut.**, n. 261, p. 114465, jun. 2020. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114465. Epub 2020 Apr 4. PMID: 32268945; PMCID: PMC7128509.

CONTINI, D.; MERICO, E. Recent Advances in Studying Air Quality and Health Effects of Shipping Emissions. **Atmosphere**, v. 12, n. 1, p. 92, 2021. <https://doi.org/10.3390/atmos12010092>

DAPPE, V.; UZU, G.; SCHRECK, E.; WU, L.; LI, X.; DUMAT, C.; SOBANSKA, S. Single-particle analysis of industrial emissions brings new insights for health risk assessment of PM. **Atmospheric Pollution Research**, v. 9, n. 4, p. 697-704, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.01.016>

DE KEIJZER, C.; AGIS, D.; AMBRÓS, A.; ARÉVALO, G.; BALDASANO, J. M.; BANDE, S.; BASAGAÑA, X. The association of air pollution and greenness with mortality and life expectancy in Spain: A small-area study. **Environment International**, n. 99, p. 170-176, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.11.009>

EMMERECHTS, J.; HOYLAERTS, M. F. The effect of air pollution on haemostasis. **Hamostaseologie**, v. 32, n. 1, p. 5-13 2012. DOI: 10.5482/ha-1179. Epub 2011 Oct 18. PMID: 22009166.

ESWORTHY, R. **Air Quality**: EPA's 2013 Changes to the Particulate Matter (PM) Standard. 2013. <https://fas.org/sgp/crs/misc/R42934.pdf>

ESWORTHY, R. **Air Quality**: EPA's 2013 Changes to the Particulate Matter (PM) Standard. 2015. <https://fas.org/sgp/crs/misc/R42934.pdf>

FANTKE, P.; MCKONE, T. E.; TAINIO, M.; JOLLIET, O.; APTE, J. S.; STYLIANOU, K. S.; ... EVANS, J. S. Global Effect Factors for Exposure to Fine Particulate Matter. **Environmental Science; Technology**, v. 53, n. 12, p. 6855-6868, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01800>

FLANAGAN, E.; STROH, E.; OUDIN, A.; MALMQVIST, E. Connecting Air Pollution Exposure to Socioeconomic Status: A Cross-Sectional Study on Environmental Injustice among Pregnant Women in Scania, Sweden. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 16, n. 24, p. 5116, 2019. <https://doi.org/10.3390/ijerph16245116>

GALVÃO, E. S.; SANTOS, J. M.; REIS JUNIOR, N. C.; STUETZ, R. M. Volatile organic compounds speciation and their influence on ozone formation potential in an industrialized urban area in Brazil. **Environmental Technology**, v. 37, n. 17, p. 2133-2148, 2016. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1142001>

GALVÃO, E. S.; SANTOS, J. M.; LIMA, A. T.; REIS, N. C.; STUETZ, R. M.; ORLANDO, M. T. D. Resonant synchrotron X-ray diffraction determines markers for iron-rich atmospheric particulate matter in urban region. **Chemosphere**, n. 212, p. 418-428, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.111>

GALVÃO, E. S.; REIS, N. C.; LIMA, A. T.; STUETZ, R. M.; D'AZEREDO ORLANDO, M. T.; SANTOS, J. M. Use of inorganic and organic markers associated with their directionality for the apportionment of highly correlated sources of particulate matter. **Sci. Total Environ.**, n. 651, p. 1332e1343, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.263>

GALVÃO, E. S.; D'AZEREDO ORLANDO, M. T.; SANTOS, J. M.; LIMA, A. T. Uncommon chemical species in PM2.5 and PM10 and its potential use as industrial and vehicular markers for source apportionment studies. **Chemosphere**, n. 240, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124953>

GALVÃO, E. S.; SANTOS, J. M.; REIS JUNIOR, N. C.; FERONI, R. C.; ORLANDO, M. T. D. The mineralogical composition of coarse and fine particulate material, their fate, and sources in an industrialized region of southeastern Brazil. **Environ Monit Assess**, v. 194, n. 2, p. 88, jan. 2022. DOI: 10.1007/s10661-021-09710-x.

GLAZENER, A.; KHREIS, H. Transforming Our Cities: Best Practices Towards Clean Air and Active Transportation. **Current Environmental Health Reports**, v. 6, n. 1, p. 22-37, 2019. <https://doi.org/10.1007/s40572-019-0228-1>

GLOBAL INITIATIVE FOR ASTHMA (GINA). *Global strategy for asthma management and prevention 20 update*. GINA, 2020. Available at: ginasthma.org/wp-content/uploads/2020/04/GINA-2020-full-report_-final_-wms.pdf

GÓMEZ PELÁEZ, L. M.; SANTOS, J. M.; DE ALMEIDA ALBUQUERQUE, T. T.; REIS, N. C.; ANDREÃO, W. L.; DE FÁTIMA ANDRADE, M. Air quality status and trends over large cities in South America. **Environmental Science & Policy**, n. 114, p. 422-435, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2020.09.009>

GRANIER, C.; BRASSEUR, G. P. The impact of road traffic on global tropospheric ozone. **Geophysical Research Letters**, v. 30, n. 2, p. 1086, 2003. <https://doi.org/10.1029/2002GL015972>

GUTIERREZ, F. B.; ESLAVA MARTINS, S.; HONSCHA, L. C.; DE LIMA BRUM, R.; VARGAS, V. M. F.; MIRLEAN, N.; ... DA SILVA JUNIOR, F. M. R. Is There Something in the Air? Sources, Concentrations and Ionic Composition of Particulate Matter (PM2.5) in an Industrial Coastal City in Southern Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 231, n. 5, p. 1-10, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04611-0>

HANSEL, N. N.; MCCORMACK, M. C.; KIM, V. The Effects of Air Pollution and Temperature on COPD. **COPD**, v. 13, n. 3, p. 372-9, jun. 2016. DOI: 10.3109/15412555.2015.1089846. Epub 2015 Dec 18. PMID: 26683097; PMCID: PMC4878829.

HUI QING, XIANGDONG WANG, NAN ZHANG, KAILI ZHENG, KUN DU, MING ZHENG, YING LI, YU CHANG, LUO ZHANG, AND CLAUS BACHERT. The Effect of Fine Particulate Matter on the Inflammatory Responses in Human Upper Airway Mucosa. **American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine**, Volume 200, Issue 10, 2019.

JIN YOUP KIM, MD; DONG SU LEE, MS; HYUN-JOON WOO, MD; HYUNG GU KIM, MD; BU-SOON SON, PHD; MOO KYUN PARK, MD, PHD; SEUNG-NO HONG, MD. Impact of Particulate Matter on the Clinical Characteristics of Rhinitis. **The Laryngoscope**, 2020.

JAFTA, N.; BARREGARD, L.; JEENA, P. M.; NAIDOO, R. N. Indoor air quality of low and middle income urban households in Durban, South Africa. **Environmental Research**, n. 156, p. 47-56, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.03.008>

KELLY, F. J. Urban air quality and health: two steps forward, one step back. **European Respiratory Journal**, v. 53, n. 3, p. 1900280, 2019. <https://doi.org/10.1183/13993003.00280-2019>

KELLY, F. J.; FUSSELL, J. C. Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter. **Atmospheric Environment**, n. 60, 504-526, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.06.039>

KORTEN, I. *et al.* Air pollution during pregnancy and lung development in the child. **Paediatr. Respir. Rev.**, n. 16, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.prrv.2016.08.008>

KRISTIANSSON, M.; SÖRMAN, K.; TEKWE, C.; CALDERÓN-GARCIDUEÑAS, L. Urban air pollution, poverty, violence and health - Neurological and immunological aspects as media-

ting factors. **Environmental Research**, n. 140, p. 511-513, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.enres.2015.05.013>

LANDRIGAN, P. J.; FULLER, R.; ACOSTA, N. J. R.; ADEYI, O.; ARNOLD, R.; BASU, N. NIL, P. ZHONG, M. The Lancet Commission on pollution and health. **The Lancet**, v. 391, n. 10119, p. 462-512, 2018. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(17\)32345-0](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(17)32345-0)

LANDRIGAN, P. J.; FULLER, R.; FISHER, S.; SUK, W. A.; SLY, P.; CHILES, T. C.; BOSE-O'REILLY, S. Pollution and children's health. **Science of The Total Environment**, n. 650, p. 2389-2394, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.375>

LATZIN, P.; FREY, U.; ARMANN, J.; KIENINGER, E.; FUCHS, O. *et al.* Exposure to Moderate Air Pollution during Late Pregnancy and Cord Blood Cytokine Secretion in Healthy Neonates. **PLoS ONE**, v. 6, n. 8, 2011. e23130. DOI:10.1371/journal.pone.0023130.

LAWIN, H.; AYI FANOU, L.; HINSON, A. V.; STOLBRINK, M.; HOUNGBEGNON, P.; KEDOTE, N. M.; FAYOMI, B.; KAGIMA, J.; KATOTO, P.; OUENDO, E. M. D.; MORTIMER, K. Health Risks Associated with Occupational Exposure to Ambient Air Pollution in Commercial Drivers: A Systematic Review. **Int J Environ Res Public Health.**, v. 15, n.9, p. 2039, sep. 2018. DOI: 10.3390/ijerph15092039. PMID: 30231523; PMCID: PMC6163743

LELIEVELD, J. Clean air in the Anthropocene. **Faraday Discussions**, v. 200, n. 0, p. 693-703, 2017. <https://doi.org/10.1039/c7fd90032e>

LELIEVELD, J.; HAINES, A.; POZZER, A. Age-dependent health risk from ambient air pollution: a modelling and data analysis of childhood mortality in middle-income and low-income countries. **The Lancet Planetary Health**, v. 2, n. 7, p. e292-e300, 2018. [https://doi.org/10.1016/S2542-5196\(18\)30147-5](https://doi.org/10.1016/S2542-5196(18)30147-5)

LEOGRANDE, S.; ALESSANDRINI, E. R.; STAFOGGIA, M.; MORABITO, A.; NOCIONI, A.; ANCONA, C.; FORASTIERE, F. Industrial air pollution and mortality in the Taranto area, Southern Italy: A difference-in-differences approach. **Environment International**, n. 132, p. 105030, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105030>

LI, J.; SUN, S.; TANG, R.; QIU, H.; HUANG, Q.; MASON, T. G.; TIAN, L. Major air pollutants and risk of COPD exacerbations: a systematic review and meta-analysis. **Int J Chron Obstruct Pulmon Dis.**, v. 12, n. 11, p. 3079-3091, dec. 2016. DOI: 10.2147/COPD.S122282. PMID: 28003742; PMCID: PMC5161337

LI J, LI WX, BAI C, SONG Y. Particulate matter-induced epigenetic changes and lung cancer. *Clin Respir J.* v. 11, n. 5, p. 539-546, sep. 2017. DOI: 10.1111/cnj.12389. Epub 2015 Oct 20. PMID: 26403658; PMCID: PMC7310573

LI XY, P S GILMOUR, K DONALDSON, W MACNEE. **Free radical activity and pro-inflammatory effects of particulate air pollution (PM10) in vivo and in vitro**, *Thorax*. 1996 Dec; 51(12):1216-22. DOI: 10.1136/thx.51.12.1216

LIATI, A.; SCHREIBER, D.; LUGOVYY, D.; GRAMSTAT, S.; DIMOPOULOS EGGENS-CHWILER, P. Airborne particulate matter emissions from vehicle brakes in micro- and nano-scales: Morphology and chemistry by electron microscopy. *Atmospheric Environment*, n. 212, p. 281-289, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.05.037>

LIU Z, WANG F, LI W, YIN L, WANG Y, YAN R, LAO XQ, KAN H, TSE LA. Does utilizing WHO's interim targets further reduce the risk – meta-analysis on ambient particulate matter pollution and mortality of cardiovascular diseases? *Environ Pollut.*, v. 242(Pt B), p. 1299-1307, nov. 2018. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.07.041. Epub 2018 Jul 28. PMID: 30121484

LOOMIS, D.; GROSSE, Y.; LAUBY-SECRETAN, B.; GHISSASSI, F. EL, BOUVARD, V.; BEN-BRAHIM-TALLAA, L.; STRAIF, K. The carcinogenicity of outdoor air pollution. *The Lancet Oncology*, v. 14, n. 13, p. 1262-1263, 2013. [https://doi.org/10.1016/S1470-2045\(13\)70487-X](https://doi.org/10.1016/S1470-2045(13)70487-X)

MACHADO, M.; SANTOS, J.M.; REISEN, V.A.; REIS, N.C.; MAVROIDIS, I.; LIMA A.T. A new methodology to derive settleable particulate matter guidelines to assist policy-makers on reducing public nuisance. *Atmospheric Environment*, n.182, p. 242-251, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.02.032>

MACHADO, M.; SANTOS, J.M.; FRERE, S.; CHAGNON, P.; REISEN, V.A.; BONDON, P.; ISPANY, M.; MAVROIDIS, I.; REIS, N.C. Deconstruction of annoyance due to air pollution by multiple correspondence analyses. *Environmental Science and Pollution Research*, n. 28, p. 47904-47920, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13958-8>

MARQUES MEJÍAS MA, TOMÁS PÉREZ M, HERNÁNDEZ I, LÓPEZ I, QUIRCE S. Asthma Exacerbations in the Pediatric Emergency Department at a Tertiary Hospital: Association With Environmental Factors. *J Investig Allergol Clin Immunol.*, v. 29, n. 5, p. 365-370 2019. DOI: 10.18176/jiaci.0364. Epub 2018 Dec 18. PMID: 30561364

MATHIAS C, PRADO GF, MASCARENHAS E, UGALDE PA, ZIMMER GELATTI AC, CARVALHO ES, FARONI LD, OLIVEIRA R, CORDEIRO DE LIMA VC, DE CASTRO G JR; Grupo Brasileiro de Oncologia Torácica. Lung Cancer in Brazil. **J Thorac Oncol.**, v. 15, n. 2, p.170-175, feb. 2020. DOI: 10.1016/j.jtho.2019.07.028. PMID: 32127184

MATOS, E. P.; REISEN, V. A.; SERPA, F. S.; PREZOTTI FILHO, P. R.; LEITE, M. F. S. Análise espaço-temporal do efeito da poluição do ar na saúde de crianças. **Cad. Saúde Pública**, v. 35, n.10, 2019.

MIRANDA, D. C. **Prevalência de asma e sintomas respiratórios no município de Vitória (ES):** comparação entre duas áreas com diferentes fontes de poluição atmosférica identificados através de Biomonitoramento. 2008. 128 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

MKOMA, S. L.; ROCHA, G. O. DA, DOMINGOS, J. S. S.; SANTOS, J. V. S.; CARDOSO, M. P.; SILVA, R. L. DA,; ANDRADE, J. B. DE. Atmospheric particle dry deposition of major ions to the South Atlantic coastal area observed at Baia de Todos os Santos, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, n. 86, p. 37-55, 2014. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24676156>

MONKS, P. S.; GRANIER, C.; FUZZI, S.; STOHL, A.; WILLIAMS, M. L.; AKIMOTO, H.; ... VON GLASOW, R. Atmospheric composition change – global and regional air quality. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 33, p. 5268-5350, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.021>

MOORE E, CHATZIDIAKOU L, KUKU MO, *et al.* Global Associations between Air Pollutants and Chronic Obstructive Pulmonary Disease Hospitalizations. A Systematic Review. **Ann Am Thorac Soc.**, v. 13, n. 10, p. 1814-1827, 2016. DOI:10.1513/AnnalsATS.201601-064OC

NÄÄV, Å.; ERLANDSSON, L.; ISAXON, C.; ÅSANDER FROSTNER, E.; EHINGER, J.; SPORRE, M. K.; HANSSON, S. R. Urban PM2.5 Induces Cellular Toxicity, Hormone Dysregulation, Oxidative Damage, Inflammation, and Mitochondrial Interference in the HRT8 Trophoblast Cell Line. **Frontiers in Endocrinology**, n. 11, p. 75, 2020. <https://doi.org/10.3389/fendo.2020.00075>

NAGAPPAN, A.; PARK, S. B.; LEE, S. J.; MOON, Y. Mechanistic Implications of Biomass-Derived Particulate Matter for Immunity and Immune Disorders. **Toxics**, v. 9, n. 2, p. 18, jan. 202. DOI: 10.3390/toxics9020018. PMID: 33498426; PMCID: PMC7909393

NASCIMENTO, A. P.; SANTOS, J. M.; MILL, J. G.; SOUZA, J. B.; REIS JÚNIOR, N. C.; REISEN, V. A. Association between the concentration of fine particles in the atmosphere and acute respiratory diseases in children. **Rev. Saúde Pública**, v. 51, n. 0, 2017.

NASCIMENTO, A. P.; SANTOS, J. M.; MILL, J. G.; ALBUQUERQUE, T. T. A.; REIS JÚNIOR, N. C.; REISEN, V. A.; PAGEL, E. C. Association Between the incidence of acute respiratory diseases in children and ambient concentrations of SO₂, PM10 and chemical elements in fine particles. **Environmental Research**, n. 188, p. 109619, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109619>

OLSSON, D.; JOHANSSON, C.; FORSBERG, B. Associations between Vehicle Exhaust Particles and Ozone at Home Address and Birth Weight. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 11, p. 3836, 2020. <https://doi.org/10.3390/ijerph17113836>

ORONA NS, ASTORT F, MAGLIONE GA, SALDIVA PH, YAKISICH JS, TASAT DR. Direct and indirect air particle cytotoxicity in human alveolar epithelial cells. **Toxicol In Vitro.**, v. 28, n. 5, p. 796-802, ago. 2014. DOI: 10.1016/j.tiv.2014.02.011. Epub 2014 Feb 28. PMID: 24590061

OSTRO, B.; SPADARO, J. V.; GUMY, S.; MUDU, P.; AWE, Y.; FORASTIERE, F.; PETERS, A. Assessing the recent estimates of the global burden of disease for ambient air pollution: Methodological changes and implications for low- and middle-income countries. **Environmental Research**, n. 166, p. 713-725, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.03.001>

PARK, S. S.; VIJAYAN, A.; MARA, S. L.; HERNER, J. D. Investigating the real-world emission characteristics of light-duty gasoline vehicles and their relationship to local socioeconomic conditions in three communities in Los Angeles, California. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 66, n. 10, p. 1031-1044, 2016. <https://doi.org/10.1080/10962247.2016.1197166>

PEREZ-PADILLA R, MENEZES AMB. Chronic Obstructive Pulmonary Disease in Latin America. **Ann Glob Health.**, v. 85, n. 1, p. 7, jan. 2019. DOI: 10.5334/aogh.2418. PMID: 30741508; PMCID: PMC7052319

PERRONE MG, GUALTIERI M, CONSONNI V, FERRERO L, SANGIORGI G, LONGHIN E, BALLABIO D, BOLZACCHINI E, CAMATINI M. Particle size, chemical composition, seasons of the year and urban, rural or remote site origins as determinants of biological effects of particulate matter on pulmonary cells. **Environ Pollut.**, n. 176, p. 215-27, maio 2013. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.01.012. Epub 2013 Feb 26. PMID: 23434772

PIROZZI CS, MENDOZA DL, XU Y, ZHANG Y, SCHOLAND MB, BAUGHMAN RP. Short-Term Particulate Air Pollution Exposure is Associated with Increased Severity of Respiratory and Quality of Life Symptoms in Patients with Fibrotic Sarcoidosis. **Int J Environ Res Public Health.**, v. 15, n. 6, 1077, maio 2018. DOI: 10.3390/ijerph15061077. PMID: 29861437; PMCID: PMC6025101

QUEIROZ, R; ANDRADE FILHO, M. C; ZANDONADE, E. **Projeto Ilhas**. Fundação Espírito Santense de Tecnologia, 2003.

QUEIROZ, R. **Projeto Models**. Fundação Espírito Santense de Tecnologia, 2006.

RODRÍGUEZ-COTTO, R. I.; ORTIZ-MARTÍNEZ, M. G.; RIVERA-RAMÍREZ, E.; MATEUS, V. L.; AMARAL, B. S.; JIMÉNEZ-VÉLEZ, B. D.; GIODA, A. Particle pollution in Rio de Janeiro, Brazil: increase and decrease of pro-inflammatory cytokines IL-6 and IL-8 in human lung cells. **Environmental Pollution** (Barking, Essex, 1987), n. 194, p. 112-120, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.07.010>

RONCHI, F. **Poluição atmosférica e saúde humana na cidade de Vitória (ES)**. 114 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo, 2002.

ROSARIO FILHO, SATORIS. **Scala World Allergic rhinitis aggravated by air pollutants in Latin America**: A systematic review Allergy Organization Journal, n. 14, p. 100574, 2021. <http://doi.org/10.1016/j.waojou.2021.100574>

SALDIVA, P. H. N; BRAGA, A. L. F; PEREIRA, L. A. A; ANDRÉ, P. A. **Proposição de medidas de avaliação dos impactos da poluição do ar na saúde Humana na Região da Grande Vitória**. Universidade de São Paulo, 2007.

SANTOS, J.M.; REIS, N.C.; GALVÃO, E.S. *et al.* 17). Source apportionment of settleable particles in an impacted urban and industrialized region in Brazil. **Environ Sci Pollut Res**, n. 24, 22026-22039, 20. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9677-y>

SAMOLI E, PENG R, RAMSAY T, PIPIKOU M, TOULOUMI G, DOMINICI F, BURNETT R, COHEN A, KREWSKI D, SAMET J, KATSOUYANNI K. Acute effects of ambient particulate matter on mortality in Europe and North America: results from the APHENA study. **Environ Health Perspect**, v.116, n. 11, p. 1480-6, 2008. DOI: 10.1289/ehp.11345. Epub 2008 Jun 26. PMID: 19057700; PMCID: PMC2592267

SCHRAUFNAGEL DE, BALMES JR, COWL CT, DE MATTEIS S, JUNG SH, MORTIMER K, PEREZ-PADILLA R, RICE MB, RIOJAS-RODRIGUEZ H, SOOD A, THURSTON GD, TO T, VANKER A, WUEBBLES DJ. Air Pollution and Noncommunicable Diseases: A Review by the Forum of International Respiratory Societies' Environmental Committee, Part 1: The Damaging Effects of Air Pollution. **Chest.**, v. 155, n. 2, p. 409-416, fev. 2019. DOI: 10.1016/j.chest.2018.10.042. Epub 2018 Nov 9. PMID: 30419235; PMCID: PMC6904855

SHEN, H.; LIU, Y.; ZHAO, M.; LI, J.; ZHANG, Y.; YANG, J.; ... WANG, W. Significance of carbonyl compounds to photochemical ozone formation in a coastal city (Shantou) in eastern China. **Science of The Total Environment**, n. 764, p. 144031, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144031>

SHIRAIWA, M.; UEDA, K.; POZZER, A.; LAMMEL, G.; KAMPF, C. J.; FUSHIMI, A.; ... SATO, K. Aerosol Health Effects from Molecular to Global Scales. **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 23, p. 13545-13567, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04417>

ŚLIWCZYŃSKI A, WOŹNICA J, ZDROLIK M, WIŚNICKI B, KUBAJEK J, TURŻAŃSKA-WIECZOREK O, GOZDOWSKI D, WIERZBA W, FRANEK E. Impact of air pollution on hospital admissions with a focus on respiratory diseases: a time-series multi-city analysis. **Environ Sci Pollut Res Int.**, v. 26, n. 17, p. 16998-17009, 2019. DOI: 10.1007/s11356-019-04781-3. Epub 2019 Mar 30. Erratum in: Environ Sci Pollut Res Int. 2020 Jun;27(17):22139. PMID: 30929168; PMCID: PMC6546668

SOROOSHIAN, A.; CROSBIE, E.; MAUDLIN, L. C.; YOUN, J.; WANG, Z.; SHINGLER, T.; ... WOODS, R. K. Surface and airborne measurements of organosulfur and methanesulfonate over the western United States and coastal areas. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 120, n. 16, p. 8535-8548, 2015. <https://doi.org/10.1002/2015JD023822>

SOROOSHIAN, A.; WANG, Z.; COGGON, M. M.; Jonsson, H. H.; Ervens, B. Observations of Sharp Oxalate Reductions in Stratocumulus Clouds at Variable Altitudes: Organic Acid and Metal Measurements During the 2011 E-PEACE Campaign. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 14, p. 7747-7756, 2013. <https://doi.org/10.1021/es4012383>

SORTE, S.; RODRIGUES, V.; BORREGO, C.; MONTEIRO, A. Impact of harbour activities on local air quality: A review. **Environmental Pollution**, n. 257, p. 113542, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113542>

SOUZA, J. B; REISEN, V. A.; SANTOS, J. M.; FRANCO, G. C. Componentes principais e modelagem linear generalizada na associação entre atendimento hospitalar e poluição do ar. **Rev Saúde Pública**, v. 48, n. 3, p. 451-458, 2014.

THANDRA KC, BARSOUK A, SAGINALA K, ALURU JS, BARSOUK A. Epidemiology of lung cancer. **Contemp Oncol (Pozn.)**, v. 25, n. 1, p. 45-52 2021. DOI: 10.5114/wo.2021.103829. Epub 2021 Feb 23. PMID: 33911981; PMCID: PMC8063897

THE GLOBAL Strategy for Diagnosis, Management and Prevention of COPD (updated 2020), the Pocket Guide (updated 2020) and the complete list of references examined by the Committee is available on the GOLD. website: www.goldcopd.org.

THOMSON, E. M.; BREZNAN, D.; KARTHIKEYAN, S.; MACKINNON-ROY, C.; VUONG, N. Q.; DABEK-ZLOTORZYNSKA, E.; ... VINCENT, R. Contrasting biological potency of particulate matter collected at sites impacted by distinct industrial sources. **Particle and Fibre Toxicology**, v. 13, n. 1, p. 65, 2016. <https://doi.org/10.1186/s12989-016-0176-y>

UNITED NATIONS. **In World Urbanization Prospects: The 2014 Revision**, (ST/ESA/SER.A/366). 2015. <https://population.un.org/wup/Publications/Files/WUP2014-Report.pdf>

US EPA. Timeline of Particulate Matter (PM) National Ambient Air Quality Standards (NAAQS). 2021, from Particulate Matter (PM) Pollution | US EPA 2021. <https://www.epa.gov/pm-pollution/timeline-particulate-matter-pm-national-ambient-air-quality-standards-naaqs>

VIEIRA, SE. The health burden of pollution: the impact of prenatal exposure to air pollutants. **Int J Chron Obstruct Pulmon Dis.**, v. 10, n. 10, p. 1111-21, jun. 2015. DOI: 10.2147/COPD.S40214. PMID: 26089661; PMCID: PMC4468952

VINEIS P, FECHT D. Environment, cancer and inequalities-The urgent need for prevention. **Eur J Cancer**, v. 103, p. 317-326, nov. 2018. DOI: 10.1016/j.ejca.2018.04.018. Epub 2018 Jun 11. PMID: 29903684

VOGELMEIER CF, CRINER GJ, MARTINEZ FJ. *et al.* Global strategy for the diagnosis, management, and prevention of chronic obstructive lung disease 2017 report: GOLD executive summary. **AmJRespirCritCare Med**, n. 195, p. 557-82, 2017.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **WHO definition of Health**. In 1946. <http://www.who.int/about/definition/en/print.html>

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air quality guidelines for Europe**. Retrieved from WHO Regional Office for Europe, European Series, No. 91 website:, 2000. <http://www.euro.who.int/en/publications/abstracts/air-quality-guidelines-for-europe>

WORLD HEALTH ORGANIZATION. WHO | **Air quality guidelines** - global update 2005. In Air quality guidelines. Retrieved from World Health Organization website. http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/outdoorair_aqg/en/

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **WHO Expert Consultation**: Available evidence for the future update of the WHO Global Air Quality Guidelines (AQGs). 2015. <https://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/air-quality/publications/2016/who-expert-consultation-available-evidence-for-the-future-update-of-the-who-global-air-quality-guidelines-aqgs-2016>

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Household (indoor) air pollution and health**. Retrieved April 5, 2021, from 2018. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/household-air-pollution-and-health>

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Household (indoor) air pollution and health**. Retrieved MAY 16, 2021, retrived from website. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/household-air-pollution-and-health>

ZHENG, X.Y.; DING, H.; JIANG, L.N.; CHEN, S.W.; ZHENG, J.P.; QIU, M.; ZHOU, Y.X.; CHEN, Q.; GUAN, W.J. Association between Air Pollutants and Asthma Emergency Room Visits and Hospital Admissions in Time Series Studies: A Systematic Review and Meta-Analysis. **PLoS One**, v. 10, n. 9, set. 2015: e0138146. DOI: 10.1371/journal.pone.0138146. PMID: 26382947; PMCID: PMC4575194

Capítulo 2

IDENTIFICAÇÃO DE MARCADORES ESPECÍFICOS PARA O MATERIAL PARTICULADO RICO EM FERRO EM REGIÕES URBANAS E INDUSTRIALIZADAS

Elson Silva Galvão, Jane Meri Santos, Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando
e Neyval Costa Reis Junior

2.1 INTRODUÇÃO

A poluição do ar em centros urbanos, especialmente os industrializados e com alta densidade urbana, tem agravado os problemas ambientais e sociais associados com as emissões atmosféricas de atividades econômicas desses setores. A dependência dos setores industriais quase que exclusivamente em tecnologias de fim de tubo para o controle das emissões atmosféricas, assim como a falta de planejamento urbano, envolvendo principalmente os setores de transporte, tem resultado na deterioração da qualidade do ar em centros urbanos, provocando o agravamento dos casos de saúde por doenças cardiorrespiratórias, além de incômodo ao bem-estar social.

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), no ano de 2016, aproximadamente 4,2 milhões de mortes no mundo foram atribuídas à poluição do ar em ambientes externos, correspondendo à aproximadamente 8% de todas as mortes no mundo (WHO, 2018). É importante ressaltar que, dentro desse contexto, não estão inclusas as mortes por má qualidade do ar em ambientes internos, como prédios, escritórios, ambientes de trabalho, etc. Somente nas Américas (norte, central e sul), a OMS estima que a poluição do ar foi responsável por aproximadamente 260 mil mortes no ano de 2016, e que as maiores taxas de mortalidade estiveram concentradas em países com baixo produto interno bruto (PIB), como Bolívia, Guiana e Suriname.

Evidências apontam forte correlação entre a poluição do ar e doenças como asma, bronquites, infarto do miocárdio, câncer de pulmão, acidentes vasculares cerebrais e danos ao sistema nervoso central, tendo como indivíduos mais suscetíveis aqueles com alguma predisposição, idosos e crianças (BEELEN *et al.*, 2014; BRUNEKREEF; HOLGATE, 2002; DOCKERY; POPE, 1994; HOLGATE *et al.*, 1999; MARTINELLI *et al.*, 2013). Segundo a OMS, em 2016, das mortes provocadas pela poluição do ar, doenças agudas do trato respiratório inferior contabilizaram 36% do total, enquanto doenças isquêmicas do coração corresponderam a 38%, câncer de pulmão, a 6%, e AVC, a 20% das mortes.

Tais números alertam sobre a importância desse problema e evidenciam a necessidade de maior controle da poluição do ar, como forma de mitigar os efeitos desta sobre a saúde e o bem-estar da população. Vale ressaltar que uma das metas contidas no terceiro dos 17 Objetivos para o Desenvolvimento Sustentável da ONU (Objetivo 3: Boa saúde e bem-estar) é a redução substancial até 2030 das mortes e doenças causadas pela poluição do ar.

A poluição do ar pode originar tanto de fontes naturais, como vulcões, spray marinho, pólen de árvores, erosão do solo, quanto de fontes antropogênicas, como queimadas, extração mineral, queima de combustíveis fósseis (veículos e indústrias), desgaste de freio e pneus, processos industriais, etc. (MATTHIAS, 2004; VALLERO, 2014). Portanto, a mitigação dos problemas associados à poluição do ar inicia-se com uma adequada identificação e quantificação da parcela de contribuição de cada fonte presente em uma região sobre a poluição do ar local.

O gerenciamento da qualidade do ar deve considerar o estabelecimento e acompanhamento dos padrões de qualidade do ar (nacional, estadual ou municipal), assim como a adoção de pla-

nos integrados de mitigação e controle das emissões de poluentes na atmosfera. Tal gerenciamento pode ser acompanhado por meio de: (i) monitoramento da qualidade do ar; (ii) inventários de emissões de poluentes atmosféricos; (iii) modelos de predição da dispersão de poluentes na atmosfera; e (iv) modelos receptores, que são ferramentas que permitem conhecer a origem dos poluentes, e dessa forma inferir a parcela de contribuição de cada uma das principais atividades econômicas potencialmente responsáveis pela emissão desses poluentes na atmosfera.

2.2 OS MODELOS RECEPTORES E O GERENCIAMENTO DA QUALIDADE DO AR

Modelos receptores têm sido amplamente utilizados no mundo como ferramenta de suporte aos programas de gestão e controle da qualidade do ar. Os primeiros estudos utilizando esses modelos datam dos anos 1960, com os trabalhos de Blifford e Meeker (1967), nos quais utilizaram o modelo Análise de Fatores e o modelo Eígenvector para avaliar as principais fontes responsáveis pela contribuição de partículas sedimentáveis monitoradas pela rede nacional de amostragem do ar dos Estados Unidos entre 1957 e 1961. Na década de 1990, alguns estudos mostraram a importância desses modelos na gestão da qualidade do ar. Em 1996, na cidade de Taiwan (China), os pesquisadores Chan e colaboradores (1996), utilizando o modelo receptor integrado Monte Carlo via Cadeia de Markov, conseguiram identificar que as principais fontes de COV e NO₂ na cidade eram predominantemente os veículos de passageiros, enquanto as contribuições de CO e hidrocarbonetos totais estavam majoritariamente associadas às emissões por motocicletas. Contudo, apenas a partir da década de 2010 é que a aplicação desses modelos em estudos de contribuição de fontes de poluentes atmosféricos se intensificou.

Em 2011, Karna and John (2011) identificaram que as atividades antropogênicas na cidade de Corpus Christi, no Texas (EUA), eram responsáveis por mais de 60% da contribuição de MP_{2,5} na atmosfera local. Em 2014, utilizando o modelo Fatorização de Matriz Positiva (FMP), Aydin e colaboradores (2014) indicaram as usinas de aço e ferro instaladas na região como as principais fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e de bifenilos policlorados (BPC), sugerindo às autoridades locais que não permitissem a instalação de novos empreendimentos desse mesmo tipo na região.

Por meio do modelo Balanço Químico de Massas, Santos e colaboradores (2017) conduziram um estudo na Região da Grande Vitória (ES), fortemente industrializada, e constataram que, dependendo do local de amostragem, as partículas sedimentáveis sofriam maior contribuição de fontes específicas, principalmente associadas com veículos e industriais. Ainda na mesma região de estudo, Galvão e colaboradores (2019), utilizando o modelo FMP, identificaram as principais fontes industriais locais como as responsáveis por aproximadamente 70% das

contribuições de MP_{10} e $MP_{2,5}$, enquanto as emissões veiculares eram responsáveis por aproximadamente 25%.

Existe uma ampla lista de modelos receptores que podem ser utilizados nos estudos de contribuição de fontes de poluição do ar. Entre os principais estão o modelo de Balanço Químico de Massas (BQM) (HARRISON; SMITH, 1992; OLSON *et al.*, 2008; VILLALOBOS *et al.*, 2017), a Análise de Componentes Principais (ACP) (GOTELLI; ELLISON, 2011; HO *et al.*, 2006; SHI *et al.*, 2009), o UNMIX (HU *et al.*, 2006; JAIN *et al.*, 2018; MURILLO *et al.*, 2012), e a Fatorização de Matriz Positiva (LEE *et al.*, 1999; PAATERO; HOPKE, 2009; PAATERO; TAPPER, 1994). Uma extensiva e completa revisão sobre os princípios, fundamentos e aplicações dos modelos receptores pode ser encontrada nos trabalhos de Hopke (2003, 2009) e Watson *et al.* (2002, 2008).

Cada um desses modelos possui seus pontos fortes e limitações, e a escolha do modelo mais apropriado para um estudo de caso depende de diversos fatores. Por exemplo, o modelo BQM é um modelo robusto que permite a identificação e o aporte das fontes de material particulado, porém os perfis químicos das fontes devem ser conhecidos a priori, o que frequentemente não é acessível. O modelo FMP é atualmente o modelo mais versátil e utilizado no mundo, entretanto, assim como o BQM, o FMP é um modelo sensível à colinearidade dos dados, a qual é provocada pela similaridade dos perfis químicos das fontes (HABRE *et al.*, 2011; TIAN *et al.*, 2013; SHI *et al.*, 2014). A Tabela 1 apresenta um resumo das características mais relevantes dos modelos BQM e FMP.

Uma das principais limitações dos modelos receptores é a susceptibilidade desses modelos aos efeitos da colinearidade dos dados, o que implica perda de sensibilidade devido ao maior erro e viés causado pela deterioração dos coeficientes de correlação de Pearson (HABRE *et al.*, 2011; TIAN *et al.*, 2013; SHI *et al.*, 2014). Contudo, tais efeitos podem ser minimizados utilizando certas abordagens, como o uso de marcadores químicos específicos, objetivando melhorar a separação e interpretação dos fatores gerados por esses modelos.

De acordo com Hopke (2016), a melhor forma de identificar as fontes majoritárias do material particulado por meio de modelos receptores é a aquisição de perfis químicos confiáveis das fontes. Entretanto, a aquisição desses perfis de fontes demanda um grande esforço, e nem sempre as companhias responsáveis pelas atividades industriais têm interesse em fornecê-los para as pesquisas. Provavelmente, esse seja o maior motivo para o aumento do uso e aplicação do modelo FMP na distribuição de fontes de material particulado nos últimos dez anos. Isso porque o FMP não necessita dos perfis de fontes, mas apenas da caracterização química do material particulado recolhido no receptor. Para Watson *et al.* (2002, 2008), a caracterização química elementar e especiação das frações orgânicas, assim com a adaptação de novos métodos analíticos no estudo do material particulado, podem gerar melhores resultados na distribuição de fontes utilizando modelos receptores.

Tabela 2.1 - Principais vantagens e desvantagens dos modelos BQM e FMP

Vantagens	Desvantagens	Fonte
· Identifica e quantifica as contribuições das fontes	· As contribuições devem ser não negativas	Watson <i>et al.</i> (2002)
· FMP é o modelo mais utilizado atualmente	· Para uso do BQM o número de espécies químicas deve ser maior que o de fontes	Huang <i>et al.</i> (1999)
· Fornecem melhor resolução do que o modelo ACP	· O BQM demanda de conhecimento prévio dos perfis químicos das fontes	Hopke (2003)
· Complementam os modelos de dispersão e modelos químicos	· Principalmente aplicados a poluentes primários	Watson <i>et al.</i> (2008)
· Gratuitos	· Sensíveis à colinearidade dos dados	Guo <i>et al.</i> (2009)
	· FMP é sensível ao tamanho do conjunto de dados	Shi <i>et al.</i> (2014)
		Hopke (2016)
		Men <i>et al.</i> (2019)

Fonte: Adaptado de Galvão *et al.*, 2020.

Diversas técnicas analíticas para a caracterização química do material particulado são reportadas na literatura, e a escolha da técnica mais adequada depende de diversos fatores, incluindo o tipo de composto ou grupo funcional que se deseja identificar, da necessidade ou não de preservar as amostras para outras finalidades, se o objetivo é a quantificação ou apenas a qualificação, além dos limites de quantificação inerentes a cada uma das técnicas. Na próxima seção serão apresentadas algumas técnicas de amostragem e de análise do material particulado, assim como a importância de cada uma dessas técnicas na identificação de marcadores químicos confiáveis e específicos.

2.3 TÉCNICAS DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE APLICADAS À CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO

O processo analítico do material particulado (MP) inicia com a amostragem e preservação das amostras antes da caracterização física e química das partículas. Importante destacar que ao longo deste capítulo trataremos o material particulado pelo seu acrônimo (MP). A coleta, ou amostragem, do MP é um passo crucial que pode definir o sucesso ou fracasso de um experimento, pois nessa etapa se concentram grande risco de contaminação e perda de analitos por má acondicionamento e/ou preparação das amostras. Também nessa etapa, o uso de filtros e membranas com composição química inadequada para caracterização do MP por determinada técnica analítica pode induzir erros analíticos ou falta de acurácia.

2.3.1 Métodos de coleta e preparação de amostras

A coleta do MP pode ser realizada com o emprego de métodos “*online*” (em tempo real) e métodos “*offline*” (desligados). Os métodos *online* possuem a vantagem de agirem simultaneamente, e em tempo real, como amostradores e analisadores, o que minimiza os riscos de contaminação das amostras por manuseio. Além disso, esse tipo de amostrador/analisador apresenta boa resolução temporal, com medições na ordem de uma hora de intervalo de tempo. A alta resolução temporal desses equipamentos gera informações importantes a respeito da variabilidade da composição química do MP, que pode ser associada à direção e intensidade do vento no mesmo período, o que poderá dar uma boa indicação da localização de fontes dominantes do MP em um dado local. Contudo, esse tipo de método ainda é pouco utilizado devido a sua especificidade e custo relativamente alto, principalmente quando comparado às técnicas *offline*.

Os métodos de amostragem *offline* têm resolução temporal menor que os métodos *online*. Em geral, as amostragens são realizadas em períodos de 24 horas, porém os instrumentos *offline* possuem a vantagem de possuírem um custo menor, possibilitando sua instalação em mais de um local, simultaneamente, o que garante melhor resolução espacial. Além disso, as amostragens realizadas com o uso de métodos *offline* permitem ao usuário transportar o filtro com o MP para um laboratório e realizar análises químicas por meio de diferentes técnicas, vantagem esta que os instrumentos *online* não apresentam.

Vale ressaltar que não devemos pensar nesses métodos, *online* e *offline*, como ferramentas mutuamente excludentes, mas complementares entre si. A escolha entre os métodos de coleta de MP deve levar em consideração o conhecimento prévio da composição física e química das partículas, e dos recursos técnicos e financeiros disponíveis.

Os métodos e instrumentos *offline* consistem na sucção do ar atmosférico a uma determinada vazão, por um certo período de tempo, na qual as partículas contidas no ar ficam retidas num meio filtrante. A escolha do meio filtrante apropriado para o objetivo do projeto é parte fundamental para a caracterização química do MP. Existem no mercado diversos filtros e membranas, cada uma com características específicas que definem sua aplicação, tais como estabilidade física e mecânica, capacidade de carga, concentrações de branco e composição química (CHOW; WATSON, 1998). Dentre essas características, provavelmente a composição química do meio filtrante seja a mais importante, e que pode comprometer a confiabilidade dos resultados se a escolha for inapropriada.

Os filtros de teflon possuem baixos níveis de branco e são bastante utilizados para análise de metais no MP por fluorescência de raios-X (FRX) ou por plasma acoplado indutivamente (ICP). Entretanto, devido a sua composição orgânica, não devem ser utilizados para análise de carbono. Os filtros de quartzo são ideais para análise de carbono (orgânico e elementar), porém, por causa do alto teor de sílica (SiO_2), não devem ser utilizados para análise de metais. Os fil-

tos e membranas de policarbonato são muito bons para análises cristalográficas por difração de raios-X (DRX), enquanto os filtros de celulose são indicados para análises morfológica de partículas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Nessa perspectiva, a escolha do meio filtrante deve ser realizada com base no tipo de espécies químicas que se deseja identificar e sua compatibilidade com a composição dos filtros que, por sua vez, dependem do tipo de técnica analítica a ser empregada. Além disso, cada meio filtrante requer uma preparação adequada previamente às análises, que depende da técnica analítica a ser utilizada. Uma descrição detalhada a respeito dos métodos de preparação de amostras de MP para análises químicas pode ser encontrada no trabalho publicado por Galvão *et al.* (2018).

2.3.2 Principais técnicas analíticas na caracterização do material particulado

Atualmente, as principais técnicas empregadas na caracterização da fração elementar do MP são baseadas na espectrometria atômica de raios-X. Entre elas destacam-se a espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), a espectrometria de massas por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), a fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF), a fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF), e a espectrometria por absorção atômica em chama (FAAS), entre outras (GALVÃO *et al.*, 2018a).

As técnicas baseadas em espectrometria atômica (ICP-MS, ICP-OES, FAAS, etc.) foram utilizadas em cerca de 60% dos trabalhos sobre caracterização da fração elementar do MP nos últimos vinte anos, enquanto as técnicas com base nos raios-X, lideradas principalmente pela técnica EDXRF foram empregadas em cerca de 35% dos casos (GALVÃO *et al.*, 2018a). Apesar de a técnica ICP-MS ser a mais utilizada atualmente, a aplicação da técnica EDXRF tem sido mais frequente a cada ano devido à simplicidade e ao baixo custo de operação, além de ser uma técnica não destrutiva da amostra, preservando-a para futuras réplicas ou uso da mesma amostra para análises por outras técnicas, diferentemente das técnicas por espectrometria atômica que necessitam de digestão das partículas, destruindo a amostra.

A fração carbonácea do material particulado pode conter tanto carbono orgânico (OC) como carbono elementar (EC), além de espécies carbonatadas como Na_2CO_3 , CaCO_3 , etc. A análise de cada um desses três grupos envolve técnicas analíticas específicas para a identificação e quantificação das espécies presentes nesses grupos. A cromatografia gasosa (CG) acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) é uma técnica amplamente empregada na separação e identificação de espécies orgânicas voláteis adsorvidas no MP, principalmente no MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$.

De acordo com Ladji *et al.* (2014), 95% dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos estão presentes no $\text{MP}_{2,5}$ e, portanto, especial atenção deve ser dada a essa classe de tamanho de partículas. A cromatografia líquida também pode ser aplicada para a caracterização das espécies orgânicas no MP. Ambas as técnicas requerem a extração dos compostos e são, portanto, destrutivas,

o que demanda certo conhecimento e experiência dos usuários a fim de não desperdiçar amostras e comprometer uma campanha. As análises de carbono elementar são frequentemente realizadas por analisadores termo-ópticos (TOC) em faixa de temperatura entre 400 °C e 600 °C. Esses analisadores também fornecem a fração total de carbono orgânico, porém não são capazes de identificar as espécies individuais contidas nessa fração, sendo esse um papel aplicado à cromatografia líquida ou gasosa.

Assim como a cromatografia, as técnicas termo-ópticas são destrutivas. A fração carbonatada do MP pode ser caracterizada por cromatografia iônica, que em sua essência é uma cromatografia líquida aplicada à identificação de cátions e ânions. A cromatografia iônica também pode ser utilizada para a identificação e quantificação de outros íons importantes na constituição do MP (especialmente o MP_{2,5}), que são a amônia (NH₃), os nitratos, (NO₃⁻) e os sulfatos (SO₄²⁻).

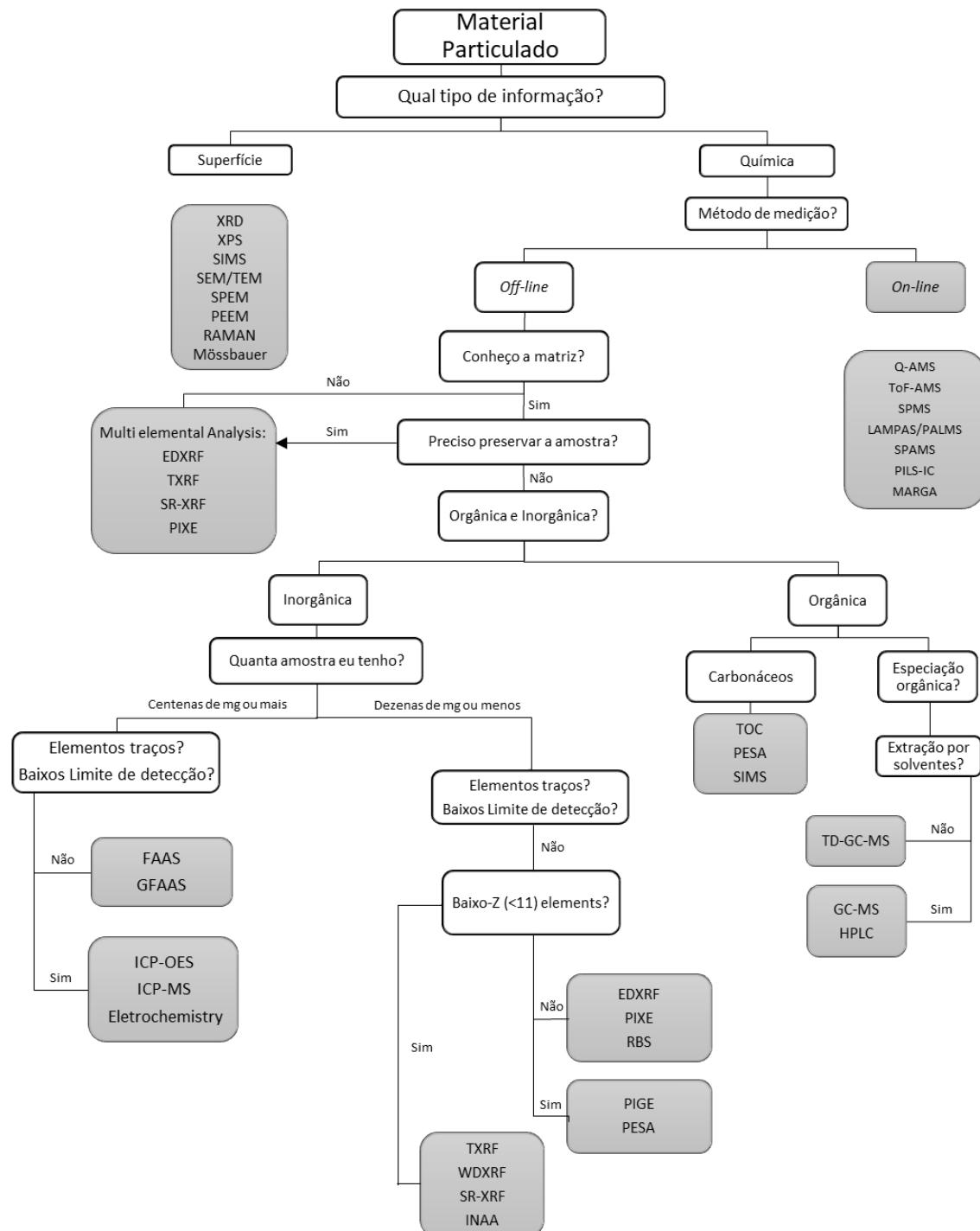
As técnicas de análise de superfície são capazes de fornecer a estrutura química da camada superficial das partículas na ordem de alguns nanômetros a poucos micrometros. Dentre tais técnicas destacam-se a difração de raios-X (DRX) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A difração de raios-X é capaz de prover informações sobre a composição mineralógica do MP, enquanto a microscopia eletrônica de varredura pode identificar a morfologia das partículas associada à composição química específica em cada uma das partículas individuais numa amostra. Associada à caracterização multielementar (EDXRF ou ICP), a DRX é capaz de identificar compostos alotrópicos, amorfos e nanoestruturados, indicando sua possível fonte de origem, natural ou antropogênica.

A escolha da técnica, ou do conjunto de técnicas mais apropriado para a caracterização do MP, depende também do acesso e disponibilidade aos equipamentos analíticos, dos custos associados com os métodos de coleta e preparação mais adequados a cada técnica, além dos custos de aquisição dos equipamentos e sua manutenção. Entretanto, a experiência, treinamento e suporte técnico adequado na operação dos equipamentos talvez sejam um dos parâmetros mais importantes.

O estudo realizado por Galvão *et al.* (2018) apresenta um guia técnico em forma de um mapa analítico que ajuda a conduzir aqueles que desejam realizar a caracterização química do MP à escolha da técnica analítica mais apropriada considerando certos aspectos. Uma adaptação do guia proposto por Galvão *et al.* (2018) é apresentada na Figura 2.1. Nesse mesmo trabalho, Galvão *et al.* (2018) exibem uma detalhada revisão da literatura a respeito das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização do MP, incluindo diversas outras técnicas não citadas neste capítulo.

O uso de diferentes técnicas analíticas na caracterização do MP permite a identificação de diferentes espécies e compostos, alguns com características singulares, que os usuários de modelos receptores podem utilizar como marcadores específicos de fontes, melhorando a separação, identificação e quantificação das contribuições das fontes de origem desse material.

Figura 2.1 - Mapa guia de técnicas analíticas aplicadas à caracterização do material particulado



Fonte: Adaptado de Galvão *et al.* (2018).

2.4 A IMPORTÂNCIA DOS MARCADORES QUÍMICOS NA CONTRIBUIÇÃO DE FONTES DE MATERIAL PARTICULADO

A relevância de marcadores químicos específicos na melhoria de resultados dos modelos receptores se torna mais evidente quando as fontes de poluição do ar de uma região apresentam perfis químicos similares, ou estão instaladas próximas umas às outras e, portanto, estão sob a influência de um mesmo campo de vento. Tais condições podem provocar efeitos de colinearidade dos dados, e a deterioração dos resultados obtidos, tanto em relação à separação de fontes quanto à quantificação das contribuições de cada fonte.

A Região da Grande Vitória (RGV), no estado do Espírito Santo, é uma área afetada por forte urbanização e industrialização, que inclui, entre outras atividades, duas empresas de grande porte, sendo uma do ramo de mineração e produção de pelotas de ferro e outra do segmento siderúrgico, ambas localizadas no Complexo de Tubarão. A proximidade entre essas empresas, além da similaridade das atividades metalúrgicas, ocasiona forte correlação espacial e temporal entre as emissões de MP delas. De acordo com o Inventário de Emissões Atmosféricas da RGV, publicado em 2019, além dessas duas empresas, a RGV ainda apresenta cerca de 105 empresas/atividades com potencial impacto poluidor do ar da região (IEMA/ECOSOFT, 2019).

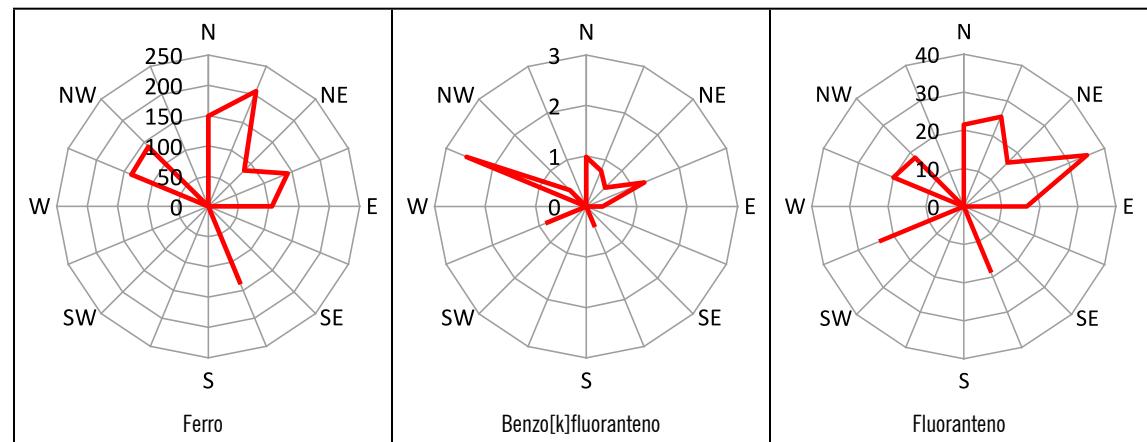
Diante dos problemas de similaridade dos perfis químicos das principais fontes de MP na RGV, o uso conjunto de marcadores químicos orgânicos, inorgânicos e mineralógicos pode produzir melhores resultados na separação e identificação das principais fontes de MP na região por meio de modelos receptores como o FMP. A utilização de marcadores específicos (orgânicos, inorgânicos e mineralógicos) como dados de entrada do modelo FMP, assim como uma análise da associação desses marcadores com os padrões de vento local, permite melhor identificação de fontes predominantes para cada marcador, diminuindo assim a subjetividade e generalização dos resultados quando usados apenas marcadores elementares (inorgânicos), em que podem apresentar perfis associados a mais de uma fonte de origem. Por exemplo, o ferro (Fe) é empregado tanto como marcador de atividades industriais do setor metalúrgico (GUO *et al.*, 2017; TECER *et al.*, 2012), quanto veicular (ACHAD *et al.*, 2014; THORPE; HARRISON, 2008). A utilização apenas de marcadores orgânicos pode não gerar bons resultados também. Por exemplo, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) como o benzo[k]fluoranteno (BkF) e o fluoranteno (Flt) são espécies orgânicas atribuídas tanto a fontes veiculares (WU *et al.*, 2014), quanto a fontes industriais como produção de coque (ZHOU *et al.*, 2014) e plantas de sinterização (GUO *et al.*, 2017). Entretanto, o uso conjunto de marcadores inorgânicos e orgânicos simultaneamente pode aumentar a especificidade de cada perfil de fonte, diminuindo os problemas de similaridade entre os perfis químicos.

A Figura 2.2 apresenta as rosas dos poluentes (Ferro, BkF e Flt) adaptadas do trabalho de Galvão *et al.* (2019), onde mostra maiores concentrações dessas espécies associadas com direções distintas, evidenciando fontes distintas. Amostras de MP foram coletadas na estação de monitora-

mento da qualidade do ar da RGV na Praia do Suá e analisadas por EDXRF e GC-MS para a caracterização de metais e das espécies orgânicas, respectivamente. A Figura 2.2 mostra contribuições de Fe associadas predominantemente a ventos sul-sudeste (S-SE) e noroeste (NW), porém maiores concentrações estão associadas aos ventos soprando de norte-nordeste (N-NE), destacando o complexo industrial de Tubarão, localizado a nordeste da estação de monitoramento, como fonte predominante de ferro na região.

Apesar de as espécies BkF e Flt serem reportadas na literatura como marcadores de fontes industriais e veiculares, as rosas dos ventos mostram maiores concentrações associadas a direções distintas e, portanto, devem apresentar fontes dominantes específicas. O BkF apresenta maior concentração associada a ventos oeste-noroeste (W-NW), onde estão localizadas as principais vias de tráfego veicular da região, enquanto o Flt apresenta concentrações mais elevadas associadas a ventos nordeste (NE) soprando da região do complexo industrial. Dessa forma, a interpretação dos perfis de fontes gerados pelos modelos receptores se torna menos subjetiva, podendo o usuário interpretar de forma objetiva a quais fontes tais perfis estão fortemente associados.

Figura 2.2 - Rosa dos poluentes na região da Enseada do Suá, RGV, ES66



Concentrações em ng m^{-3} .

Fonte: Adaptado de Galvão *et al.* (2019).

A utilização conjunta de marcadores orgânicos e inorgânicos, e nos casos mais complexos, a associação desses marcadores com os ventos predominantes, propiciam a identificação das contribuições de fontes de forma mais acurada, mesmo aquelas com alta similaridade dos perfis químicos.

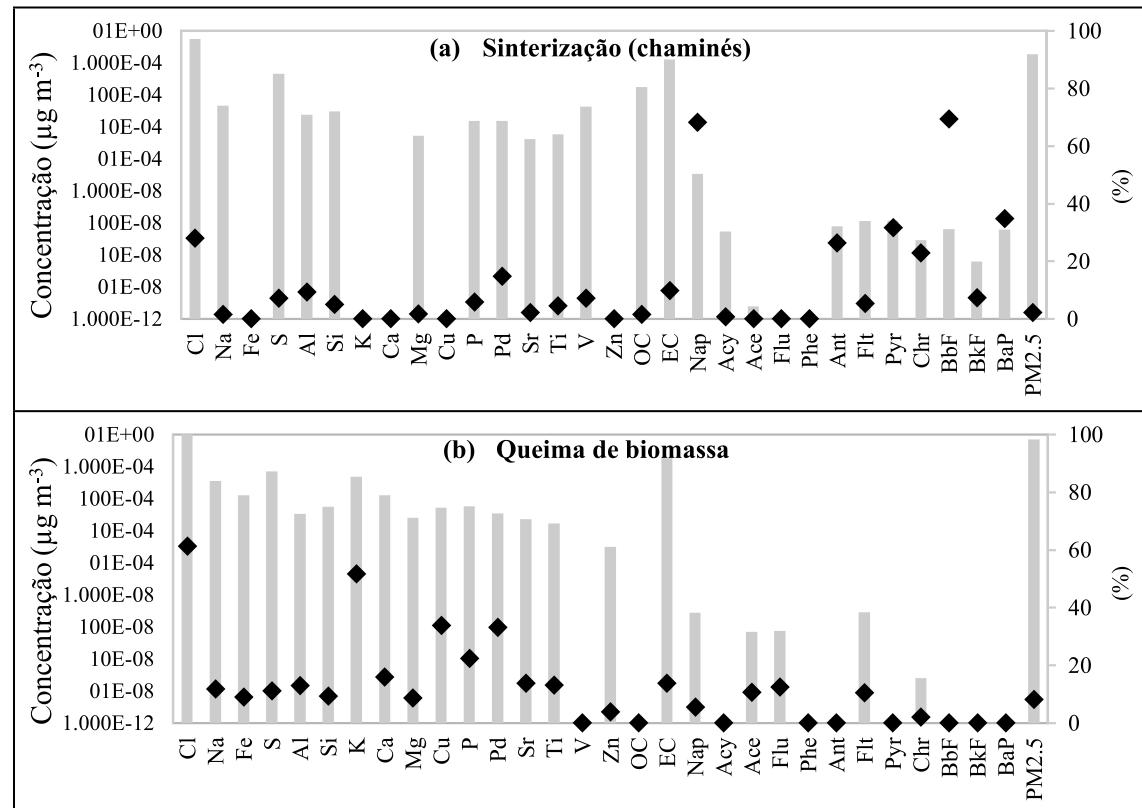
A Figura 2.3, adaptada do trabalho de Galvão *et al.* (2019), mostra que mesmo fontes com alto grau de similaridade dos perfis químicos podem ser facilmente separadas se interpretadas

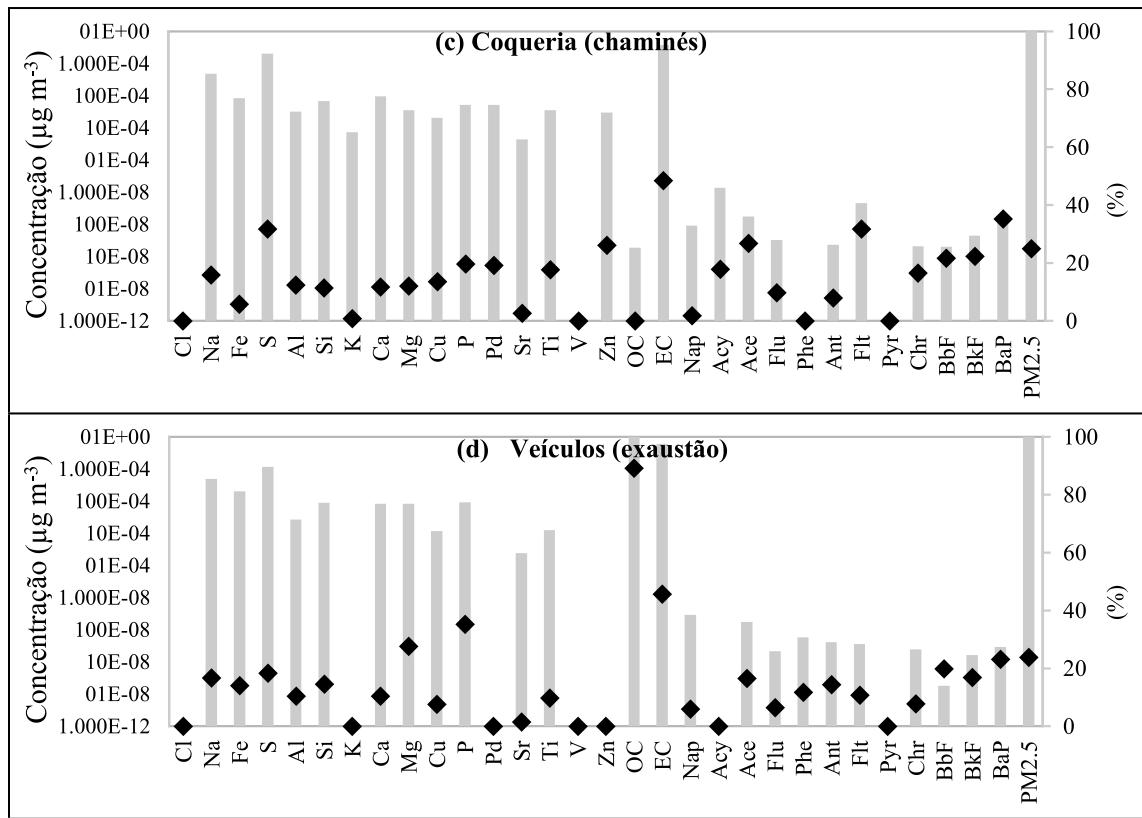
com o auxílio de marcadores inorgânicos e orgânicos simultaneamente. As Figuras 2.3 (a, b) demonstram que fontes similares como sinterização e queima de biomassa, que possuem como principal marcador inorgânico o cloro (Cl), podem ser separadas com a caracterização de HPAs como o naftaleno (Nap) e o benzo[b]fluoranteno (BbF), pois tais marcadores se apresentam fortemente nos perfis de sinterização, mas são virtualmente ausentes nos perfis de queima de biomassa.

De forma análoga, as Figuras 2.3 (c, d) indicam que fontes associadas à queima de combustíveis fósseis, como fornos de coqueira e exaustão veicular, que possuem como um dos principais marcadores o carbono elementar (EC), podem ser apropriadamente separadas se analisados outros elementos como o fósforo (P) marcador de emissões veiculares, e o enxofre (S), fluoranteno (Flt) e benzo[a]pireno (BaP), marcadores associados às emissões por forno de coque.

O uso conjunto de marcadores químicos e direção do vento possibilitou boa separação das fontes do MP_{2,5} na região da Enseada do Suá e da Ilha do Boi, mostrando inclusive que existem diferenças na distribuição de fontes do MP_{2,5} mesmo sendo esses locais tão próximos geograficamente.

Figura 2.3 - Perfis de fontes gerados pelo modelo FMP com dados de entrada de análises das espécies orgânicas e inorgânicas por EDXRF e GC-MS



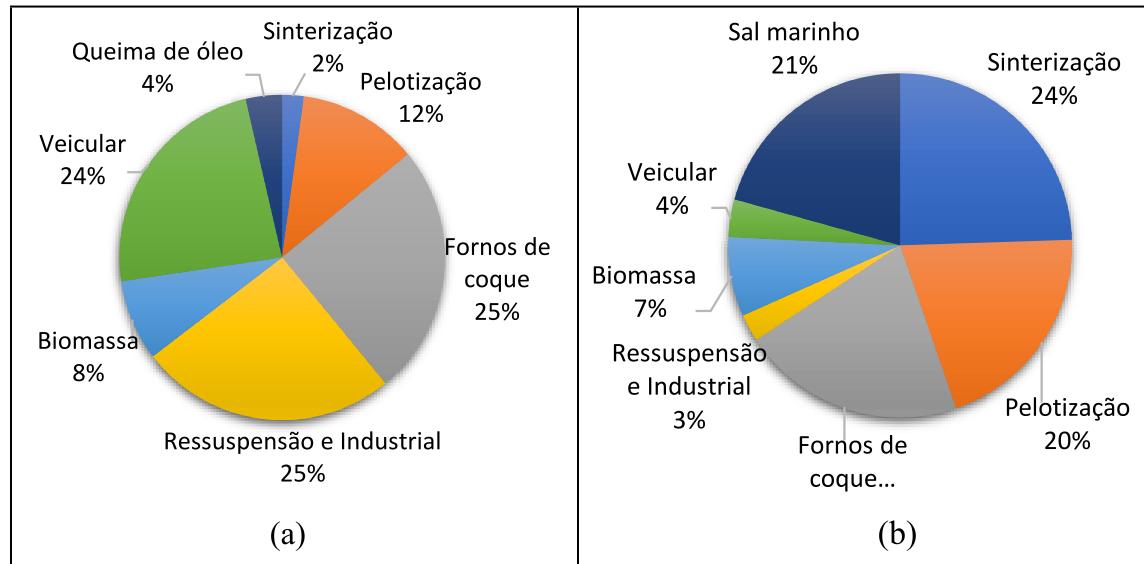


Fonte: Adaptado de Galvão *et al.* (2019).

Conforme demonstrado nas Figuras 2.4 (a, b), as atividades industriais na RGV são responsáveis por 65% do MP_{2,5} na Ilha do Boi, enquanto na Enseada do Suá elas contribuem com aproximadamente 40% do MP_{2,5}. O tráfego veicular é uma fonte importante de MP_{2,5} na Enseada, colaborando com 24%, enquanto na Ilha do Boi essas contribuições representam apenas 3%. Características individuais de cada localidade, como prédios, tráfego, padrão de vento, entre outras, podem ser a provável causa dessas diferenças.

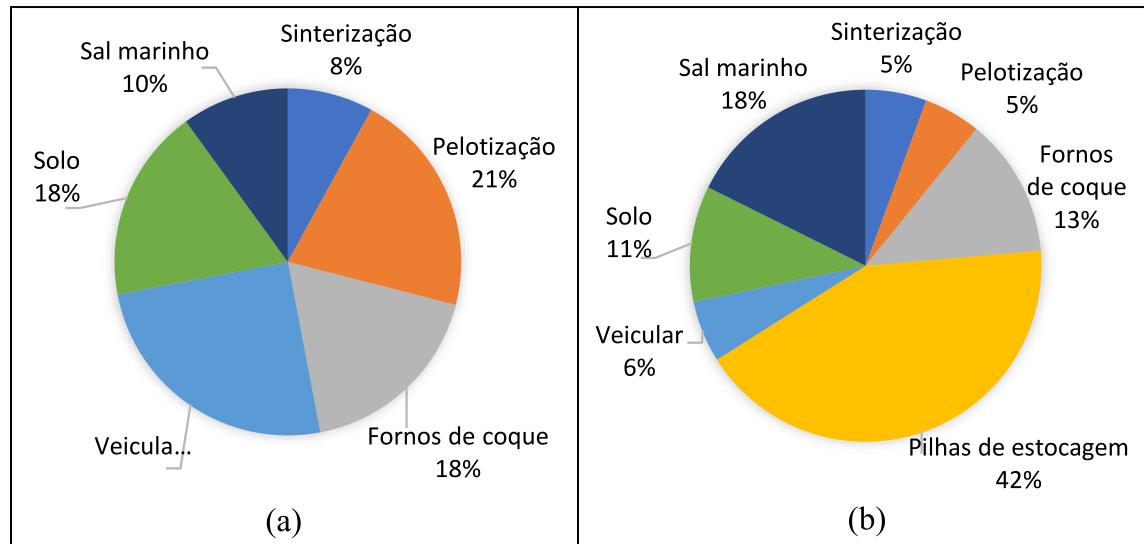
As Figuras 2.5 (a, b) revelam que na Enseada do Suá as indústrias contribuem com 47% do MP₁₀, e na Ilha do Boi correspondem com 65% do MP₁₀, sendo 42% somente de pilhas de estocagem. As fontes veiculares contribuem mais na Enseada do Suá (25%) do que na Ilha do Boi (6%), reflexo de maior fluxo veicular na Enseada.

Figuras 2.4 - Contribuição das fontes de MP_{2,5} gerado pelo modelo FMP para (a) Enseada do Suá e (b) Ilha do Boi



Fonte: Adaptado de Galvão *et al.* (2019).

Figuras 2.5 - Contribuição das fontes de MP₁₀ gerado pelo modelo FMP para (a) Enseada do Suá e (b) Ilha do Boi



Fonte: Adaptado de Galvão *et al.* (2019).

As pilhas de estocagem do complexo industrial são constituídas de depósitos de minério de ferro, pelotas de ferro e sínter, entre outras misturas ricas em ferro. Contudo, o modelo FMP não foi capaz de identificar e separar adequadamente as contribuições de pilhas por tipo de material devido à forte similaridade dos perfis químicos ricos em ferro, com valores superiores a 40% em ferro. Entretanto, mesmo com perfis químicos semelhantes, materiais como sínter e pelotas de ferro são produtos aglomerados de minério de ferro submetidos a altas temperaturas, além da adição de outros materiais, como fundentes. Portanto, tais materiais sofrem alterações em sua estrutura cristalina durante o processamento destes e, portanto, podem indicar marcadores cristalinos que ajudem na separação de fontes com perfis químicos similares.

2.5 DETERMINAÇÃO DE MARCADORES CRISTALINOS NO MATERIAL PARTICULADO POR DIFRAÇÃO RESSONANTE DE RAIOS-X POR LUZ SINCROTRON

Um dos fundamentos dos modelos receptores é o uso da correlação interelementar da composição química do MP para separar e quantificar os perfis de fontes e suas contribuições. Caso os perfis químicos das fontes de MP sejam conhecidos a priori, tais modelos são capazes de fornecer resultados acurados. Entretanto, a indisponibilidade e dificuldade em obter perfis químicos do MP diretamente das fontes forçam os usuários dos modelos receptores a adotarem perfis de fontes genéricas (ex.: Speciate ou Specieurope) ou modelos que não necessitem desses perfis de fontes, por exemplo, os modelos FMP e PCA.

Diversos estudos mostram que o uso de marcadores químicos baseados apenas na composição elementar é, em certos casos, incapaz de ligar tais marcadores à uma única fonte, mas são frequentemente associados a grupos de fontes, o que prejudica a sensibilidade dos modelos receptores e sua resposta quanto à separação das fontes e da quantificação das contribuições relativas dessas fontes com acurácia. Uma vez que o MP é gerado sob diferentes condições de temperatura, pressão e atmosfera (oxidante ou redutora), e que cada uma dessas condições está associada à processos específicos, então, essas condições podem produzir alterações nas fases cristalinas do MP, resultando em características muito individuais que podem ser utilizadas como marcadores específicos desses processos.

Amostras de PTS, PM₁₀ e PM_{2,5} foram coletadas na cidade de Vitória - ES, e analisadas por difração de raios-X por luz sincrotron (RSr-XRD) por Galvão *et al.* (2018b). As amostras de MP foram analisadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (UVX-LNLS) em Campinas - SP, sendo esse laboratório responsável pela operação da única fonte de luz sincrotron da América Latina.

Galvão *et al.* (2018b) encontraram fases cristalinas distintas no MP, as quais não apresentaram qualquer sobreposição dos picos majoritários de difração com quaisquer outras espécies e,

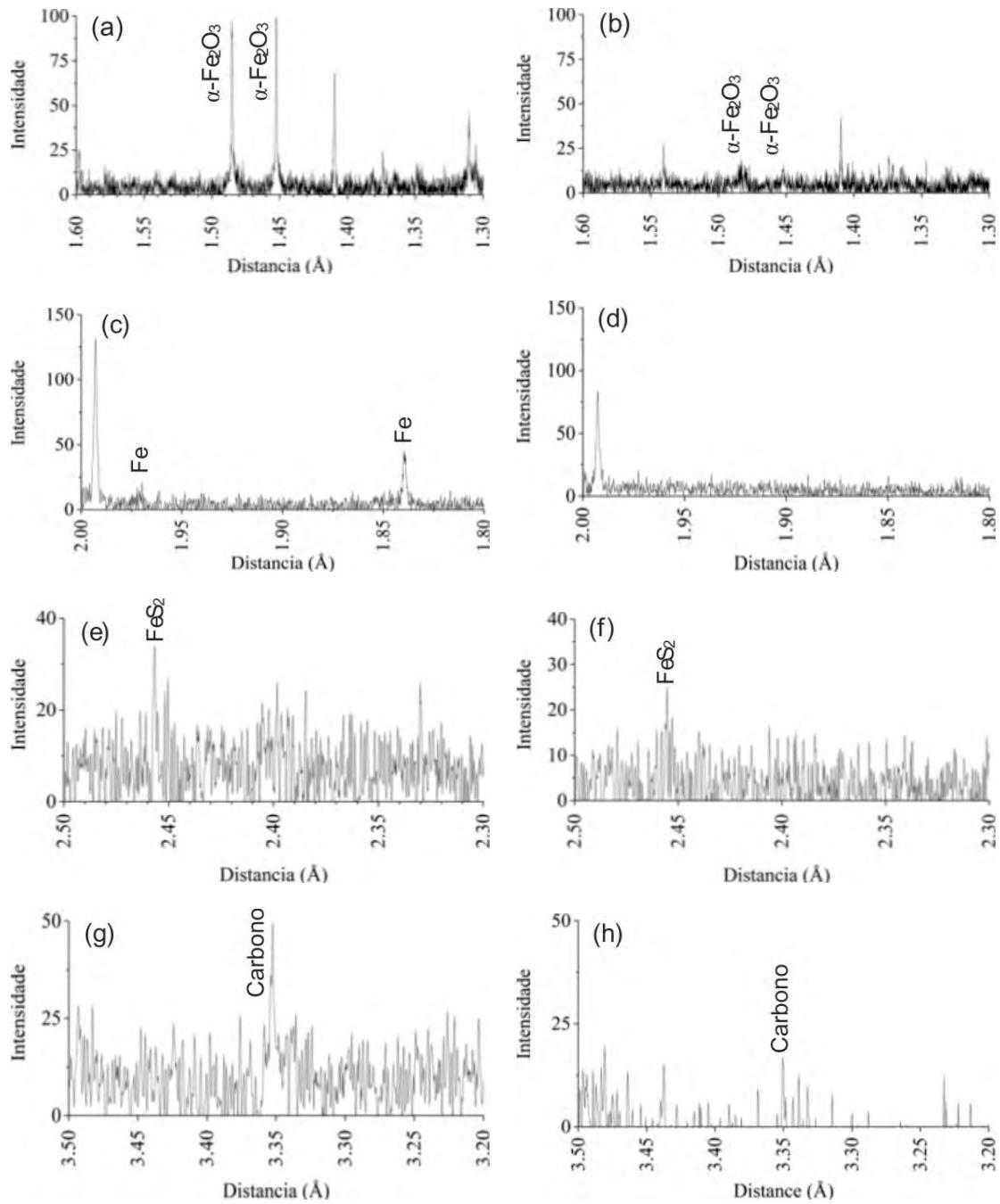
portanto, puderam ser atribuídas como marcadores exclusivos. Entre tais fases cristalinas estão a hematita (α -Fe₂O₃), o ferro metálico (Fe), a pirita (FeS₂), e o carbono elementar (EC). Os autores também observaram que essas fases cristalinas apresentavam assinaturas distintas de acordo com a direção predominante dos ventos durante o período de coleta do MP.

As difrações de raios-X das amostras de MP mostram a hematita (α -Fe₂O₃) com picos mais intensos quando o vento predominante no período de coleta das amostras era proveniente do quadrante norte-nordeste, direção onde se localiza o Complexo Industrial de Tubarão. Nas amostras coletadas na Enseada do Suá, os picos de α -Fe₂O₃, quando associados a ventos do quadrante norte (Figura 2.6a), apresentam intensidades até cinco vezes superiores àquelas registradas em amostras associadas a ventos do quadrante sul-sudeste, direção oposta ao complexo industrial (Figura 2.6b). Na região da Ilha do Boi, tais picos apresentaram intensidades até três vezes maiores do que aquelas registradas em amostras associadas a ventos soprando predominantemente da direção sul. A hematita é componente majoritário dos minérios de ferro. Vale lembrar que grandes quantidades de minério de ferro são manuseadas e processadas diariamente pelas empresas de ferro e aço alocadas no Complexo Industrial de Tubarão.

O ferro metálico apresenta comportamento semelhante a α -Fe₂O₃, registrando picos mais intensos em amostras associadas a ventos de nordeste (Figura 2.6c), e ausentes em amostras associadas a ventos do quadrante sul (Figura 2.6d), direção contrária à localização do complexo industrial, indicando como prováveis fontes dessa fase cristalina as indústrias localizadas no Complexo de Tubarão. Importante ressaltar que o ferro metálico não foi encontrado em amostras coletadas na região da Ilha do Boi, mas apenas em amostras coletadas na região da Enseada do Suá. O ferro metálico é produto da redução do sínter e pelotas de ferro em altos-fornos siderúrgicos e da produção de aço. Importante ressaltar que uma planta siderúrgica do complexo industrial da região possui capacidade de produção de 7,5 milhões de toneladas de aço por ano.

A pirita (FeS₂) é outra fase mineralógica que apresenta maiores concentrações em amostras associadas a ventos predominantes de norte e nordeste. FeS₂ apresenta picos até 40% mais intensos em amostras associadas a ventos de norte (Figura 2.6e) do que aquelas associadas a ventos sul-sudeste (Figura 2.6f), indicando como prováveis fontes aquelas localizadas a norte da Enseada do Suá e Ilha do Boi. A pirita é um componente do carvão mineral, o que sugere os depósitos de carvão das empresas de ferro e aço da região como principais fontes de FeS₂ na RGV. O Porto de Praia Mole, localizado no Complexo Industrial de Tubarão, movimenta por ano aproximadamente 11 milhões de toneladas de carvão, sendo esse montante distribuído entre as duas empresas desse complexo.

Figura 2.6 - Espectros de difração ressonante de raios-X por luz sincrotron de fases cristalinas presentes no PTS e suas características em relação às direções predominantes do vento: (a) norte; (b) sul-sudeste; (c) nordeste; (d) sul; (e) norte; (f) sul-sudeste; (g) sul-sudeste; (h) leste-nordeste.



Fonte: Adaptado de Galvão *et al.*, 2018b.

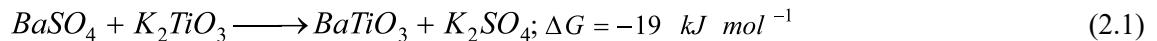
As análises de difração por luz sincrotron ainda revelaram duas fases distintas de carbono elementar nas amostras de MP coletadas na RGV. Entre tais fases se encontram uma fase cristalina com picos majoritários em 2,83 Å (Angstrom) e em 2,7 Å, além de outra fase de grafite pseudomorfo (sistema romboédrico) com pico majoritário em 3,35 Å. Cada uma dessas fases apresenta predominância com ventos de direções específicas, o que permitiu a inferência de fontes dominantes para cada uma das fases. A fase de carbono elementar com pico majoritário em 3,35 Å está predominante associada a ventos de regiões fortemente afetadas pelo tráfego veicular (Figura 2.6g), sendo menos intenso em amostras associadas a ventos de direções contrárias às principais vias de tráfego da região (Figura 2.6h), sugerindo tal fase como um marcador das emissões veiculares. A fase de carbono com picos majoritários em 2,83 Å e 2,7 Å estão predominantemente associadas com emissões advindas da direção do complexo industrial e, portanto, parecem ser resultantes das emissões dos processos de combustão das unidades do complexo industrial, principalmente dos fornos de coque.

2.6 ESPÉCIES QUÍMICAS INCOMUNS NO MP₁₀ E MP_{2,5} COMO MARCADORES DE FONTES

A técnica de difração ressonante por sincrotron (RSr-XRD) apresenta a vantagem de ajuste da energia da fonte sincrotron para comprimentos de onda próximos à borda de absorção de energia dos elementos que se deseja estudar, melhorando a difração de raios-X em um determinado espectro, uma vantagem que proporciona espectros com excelente resolução, possibilitando a identificação de picos discretos, algumas vezes não detectados por analisadores convencionais. No trabalho de Galvão *et al.* (2020a), foram identificadas por meio da técnica RSr-XRD algumas espécies incomuns presentes em amostras de MP₁₀ e MP_{2,5}, permitindo a associação dessas espécies às suas fontes de origem. Apesar de essas espécies não terem sido reportadas na literatura até então, o estudo dos mecanismos de reação química e suas respectivas entalpias de formação e energia livre de Gibbs possibilitaram a inferência de fontes potenciais dessas espécies no MP, habilitando-as como marcadores exclusivos de suas respectivas fontes. Entre tais espécies estão o titanato de bário (BaTiO₃), a maghemita (γ -Fe₂O₃), o ferrato de potássio (K₂Fe₂O₄), o perclorato de amônia (NH₃OClO₄) e a piracmonita [(NH₄)₃Fe(SO₄)₃].

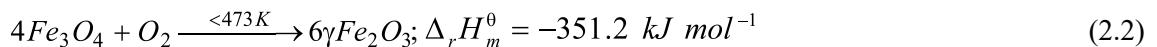
O bário (Ba) é um elemento utilizado como aditivo do diesel veicular (KITTELSON *et al.*, 1978; SRIMURUGANANDAM; NAGENDRA, 2012) e na fabricação de freios automotivos (THORPE; HARRISON, 2008; Viana *et al.*, 2008). Portanto, o bário pode ser proveniente de atividades diferentes, mesmo que a fonte seja a mesma (veículos). Enquanto as emissões do bário volatilizado pelo processo de combustão e exaustão veicular tendem a ir diretamente para a atmosfera, o bário emitido pelo desgaste de freios tende a se depositar nas vias, enriquecendo as emissões por ressuspensão. Daí a importância da separação das contribuições dessas distintas ati-

vidades, pois para cada caso uma estratégia de controle e mitigação específica deve ser adotada. Tal separação pode ser obtida pelo uso do BaTiO₃ como marcador de desgaste de freios. Durante a produção de discos de freio dois compostos são utilizados para melhorar as propriedades mecânicas dos discos, o sulfato de bário (BaSO₄) como estabilizador de temperatura (LAGUNA-CAMACHO *et al.*, 2015) e o titanato de potássio (K₂TiO₃). Quando acionados, os discos de freios atingem temperatura e pressão de até 815 °C e 28 bar, respectivamente. Sob tais condições, esses compostos podem formar uma solução sólida de BaTiO₃, conforme a equação 2.1 proposta por Galvão *et al.*, (2020a).

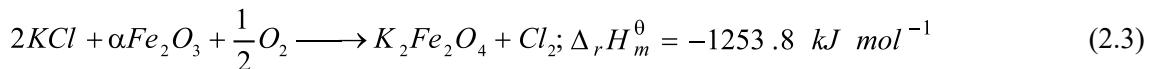


Importante destacar que o BaTiO₃ foi identificado apenas no MP₁₀, o que sugere ação mecânica de desgaste de freio como fonte geradora dessa espécie, habilitando-a como marcador exclusivo de emissões veiculares não exaustivas.

A maghemita (γ -Fe₂O₃) é um mineral encontrado na natureza (SHOKROLLAHI, 2017), entretanto sua presença pode estar associada com a conversão de óxidos de ferro (α -Fe₂O₃, Fe₃O₄) durante processos sob temperaturas entre 200 °C e 400 °C (CLOUT; MANUEL, 2003). A Equação 2.2 e a entalpia de reação para formação de maghemita, propostas por Galvão *et al.* (2020a), sugerem a usina de sinterização e as usinas de pelotização do Complexo Industrial de Tubarão como as fontes majoritárias de γ -Fe₂O₃ na RGV.



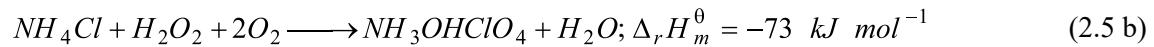
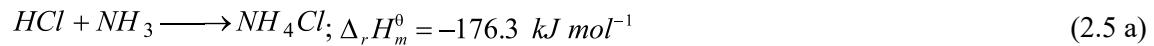
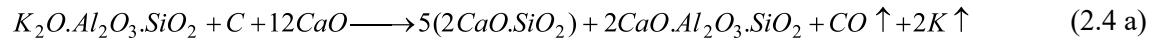
O ferrato de potássio (K₂Fe₂O₄) é um produto da reação entre álcalis como o cloreto de potássio (KCl) com α -Fe₂O₃, conforme reação e entalpia de reação proposta por Cha e Spiegel (2006) e Galvão *et al.* (2020a), e mostrado na Equação 2.3.



Considerando que ambos os reagentes na Equação 2.3, o KCl e α -Fe₂O₃, são materiais inseridos na produção de sínter, e a espontaneidade da reação dado o valor da entalpia de reação do K₂Fe₂O₄, é razoável inferir que tal fase cristalina pode ser utilizada como marcador desse tipo de atividade.

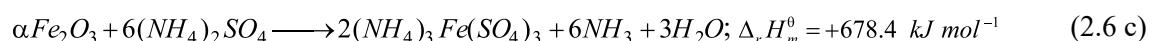
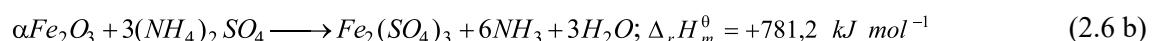
O perclorato de amônia (NH₃OHClO₄) é resultado de um intrincado conjunto de reações na presença de álcalis e cloreto de amônia, sob altas temperaturas em alguns processos industriais como a sinterização. Matérias-primas contendo certos silicatos presentes nos minérios de ferro e coprodutos reutilizados no processo são decompostos durante o processamento desses materiais formando álcalis como o KCl e NaCl (Equações 2.4 a,b,c,d), que sob altas temperaturas formam

HCl e Cl₂, que na presença de NH₃ geram NH₄Cl, produto base para a formação do NH₃OHClO₄, conforme descrito nas Equações 2.5 a e b.



As entalpias de reação das Equações 2.5 a e b mostram espontaneidade e, portanto, tais condições poderiam ocorrer no ambiente. Contudo, significativa quantidade em mol de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é necessária para a oxidação do NH₄Cl (Equação 2.5b), o que sugere que tal condição não é satisfeita no ar ambiente, uma vez que estudos mostram que as concentrações de H₂O₂ no ambiente são típicamente encontradas na ordem de poucas partes por trilhão em volume (pptv), enquanto os processos industriais são reconhecidos por significativa produção e emissão de hidroperoxilas (HO₂[•]), a qual sofre dismutação e conversão em H₂O₂ (VIONE *et al.*, 2003). Dessa forma, os processos de sinterização se apresentam como fonte predominante desse marcador químico no MP da região.

A formação da piracmonita, (NH₄)₃Fe(SO₄)₃ inicia com a decomposição da pirita (FeS₂), um composto encontrado na composição química do carvão mineral. Sob altas temperaturas, a pirita se decompõe em Fe metálico (Eq. 2.6 a), que por sua vez, em atmosferas oxidantes, forma α-Fe₂O₃. A reação da hematita como SO₂ presente nos gases de combustão forma algumas fases cristalinas de sulfatos, como o FeSO₄ ou o Fe₂(SO₄)₃ (Eq. 2.6 b), dependendo da estequiometria. Considerando que os fornos de coqueria também são uma fonte significativa de amônia (NH₃), a produção de sulfato de amônia, (NH₄)₂SO₄, é esperada e, portanto, a geração de (NH₄)₃Fe(SO₄)₃ pelos fornos de coqueria é fundamentada pela Equação 2.6 c.



Apesar do extensivo uso de marcadores químicos elementares pela literatura especializada nos estudos de contribuição de fontes por meio de modelos receptores, a aplicação dos marcadores elementares é limitada devido à generalidade da maioria desses marcadores, frequentemente atribuídos a diversas fontes similares. Dessa forma, a identificação, quantificação e estudo dos mecanismos de reação de fases cristalinas se apresenta como uma poderosa ferramenta na identificação de marcadores químicos exclusivos de fontes, mesmo aquelas com alto grau de similaridade, pois os marcadores cristalinos incorporam características não somente da interação interestamental dos componentes de matérias-primas utilizadas nos processos, mas também características dos processos, como efeitos da temperatura, pressão e atmosfera oxirreductora.

Especialmente nos casos em que os pesquisadores não possuem dados representativos das fontes locais, a identificação de marcadores cristalinos nas amostras coletadas no receptor pode fornecer informações importantes que esclareçam a origem dessas partículas e, assim, identificar e conhecer as principais fontes de poluição do ar local para um adequado gerenciamento da qualidade do ar.

REFERÊNCIAS

- ACHAD, M.; LÓPEZ, M.L.; CEPPI, S.; PALANCAR, G.G.; TIRAO, G.; TOSELLI, B.M. Assessment of fine and sub-micrometer aerosols at an urban environment of Argentina. *Atmos. Environ.*, n. 92, p. 522-532, 2014. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2014.05.001>
- AYDIN, Y.M.; KARA, M.; DUMANOGLU, Y.; ODABASI, M.; ELBIR, T. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in ambient air of an industrial region in Turkey. *Atmos. Environ.*, n. 97, p. 271-285, 2014. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2014.08.032>
- BEELEN, R.; RAASCHOU-NIELSEN, O.; STAFOGGIA, M.; ANDERSEN, Z.J.; WEINMAYR, G.; HOFFMANN, B.; WOLF, K.; SAMOLI, E.; FISCHER, P.; NIEUWENHUIJSEN, M.; VINEIS, P.; XUN, W.W.; KATSOUYANNI, K.; DIMAKOPOULOU, K.; OUDIN, A.; FORSBERG, B.; MODIG, L.; HAVULINNA, A.S.; LANKI, T.; TURUNEN, A.; OFTEDAL, B.; NYSTAD, W.; NAFSTAD, P.; DE FAIRE, U.; PEDERSEN, N.L.; ÖSTENSON, C.-G.; FRATIGLIONI, L.; PENELL, J.; KOREK, M.; PERSHAGEN, G.; ERIKSEN, K.T.; OVERVAD, K.; ELLERMANN, T.; EEFTEENS, M.; PEETERS, P.H.; MELIEFSTE, K.; WANG, M.; BUENO-DE-MESQUITA, B.; SUGIRI, D.; KRÄMER, U.; HEINRICH, J.; DE HOOGH, K.; KEY, T.; PETERS, A.; HAMPEL, R.; CONCIN, H.; NAGEL, G.; INEICHEN, A.; SCHAFFNER, E.; PROBST-HENSCH, N.; KÜNZLI, N.; SCHINDLER, C.; SCHIKOWSKI, T.; ADAM, M.; PHULERIA, H.; VILIER, A.; CLAVEL-CHAPELON, F.; DECLERCQ, C.; GRIONI, S.; KROGH, V.; TSAI, M.-Y.;

RICCERI, F.; SACERDOTE, C.; GALASSI, C.; MIGLIORE, E.; RANZI, A.; CESARONI, G.; BADALONI, C.; FORASTIERE, F.; TAMAYO, I.; AMIANO, P.; DORRONSORO, M.; KATSOULIS, M.; TRICHOPOULOU, A.; BRUNEKREEF, B.; HOEK, G. Effects of long-term exposure to air pollution on natural-cause mortality: an analysis of 22 European cohorts within the multicentre ESCAPE project. *Lancet*, n. 383, p. 785-795, 2014. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(13\)62158-3](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(13)62158-3)

BLIFFORD, I.H.; MEEKER, G.O. A factor analysis model of large scale pollution. *Atmos. Environ.*, n. 1, p. 147-157, 1967. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(67\)90042-X](https://doi.org/10.1016/0004-6981(67)90042-X)

BRUNEKREEF, B.; HOLGATE, S.T. Air pollution and health. *Lancet*, n. 360, p. 1233-1242, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(02\)11274-8](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(02)11274-8)

CHA, S.C.; SPIEGEL, M. Local reactions of KCl particles with iron, nickel and chromium surfaces. *Mater. Corros.*, n. 57, p. 159-164, 2006. <https://doi.org/10.1002/maco.200503903>

CHANG-CHUAN CHAN, CHIU-KUEI NIEN, JING-SHIANG HWANG. Receptor modeling of VOCs, CO, NO_x, and THC in Taipei. *Atmos. Environ.*, n. 30, p. 25-33, 1996. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00261-V](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00261-V)

CHOW, J.C.; WATSON, J.G. **Guideline on Speciated Particulate Monitoring**; Prepared for U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, by Desert Research Institute. Reno, NV. NV. 1998.

CLOUT, J.M.; MANUEL, J. Fundamental investigations of differences in bonding mechanisms in iron ore sinter formed from magnetite concentrates and hematite ores. *Powder Technol.*, n. 130, p. 393-399, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(02\)00241-3](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(02)00241-3)

DOCKERY, D.W.; POPE, C.A. Acute Respiratory Effects of Particulate Air Pollution. *Annu. Rev. Public Health*, n. 15, p. 107-132, 1994. <https://doi.org/10.1146/annurev.pu.15.050194.000543>

GALVÃO, E.S.; D'AZEREDO ORLANDO, M.T.; SANTOS, J.M.; LIMA, A.T. Uncommon chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ and its potential use as industrial and vehicular markers for source apportionment studies. *Chemosphere*, p. 124953, 2020a. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.124953>

GALVÃO, E.S.; REIS, N.C.; LIMA, A.T.; STUETZ, R.M.; D'AZEREDO ORLANDO, M.T.; SANTOS, J.M. Use of inorganic and organic markers associated with their directionality for the

apportionment of highly correlated sources of particulate matter. **Sci. Total Environ.**, n. 651, p. 1332-1343, 2019. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.263](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.263)

GALVÃO, E.S.; REIS, N.C.; SANTOS, J.M. The role of receptor models as tools for air quality management: a case study of an industrialized urban region. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, n. 27, p. 35918-35929, 2020b. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07848-8>

GALVÃO, E.S.; SANTOS, J.M.; LIMA, A.T.; REIS, N.C.; ORLANDO, M.T.D.; STUETZ, R.M. Trends in analytical techniques applied to particulate matter characterization: A critical review of fundaments and applications. **Chemosphere**, n. 199, 2018a. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.034>

GALVÃO, E.S.; SANTOS, J.M.; LIMA, A.T.; REIS, N.C.; STUETZ, R.M.; ORLANDO, M.T.D. Resonant Synchrotron X-ray Diffraction determines markers for iron-rich atmospheric particulate matter in urban region. **Chemosphere**, n. 212, p. 418-428, 2018b. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.111>

GOTELLI, N.J.; ELLISON, A.M. **Princípios de estatística em ecologia**. Porto Alegre: Artmed, 2011.

GUO, H.; DING, A.J.J.; SO, K.L.L.; AYOKO, G.; LI, Y.S.S.; HUNG, W.T.T. Receptor modeling of source apportionment of Hong Kong aerosols and the implication of urban and regional contribution. **Atmos. Environ.**, n. 43, p. 1159-1169, 2009. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.04.046>

GUO, Y.; GAO, X.; ZHU, T.; LUO, L.; ZHENG, Y. Chemical profiles of PM emitted from the iron and steel industry in northern China. **Atmos. Environ.**, n. 150, p. 187-197, 2017. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2016.11.055>

HABRE, R.; COULL, B.; KOUTRAKIS, P. Impact of source collinearity in simulated PM2.5 data on the PMF receptor model solution. **Atmos. Environ.**, n. 45, p. 6938-6946, 2011. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.09.034>

HARRISON, R.M.; SMITH, D.J.T. THE CHEMICAL COMPOSITION OF ATMOSPHERIC AEROSOLS: WHAT CAN IT TELL US? **J. Aerosol Sci.**, n. 23, p. 863-856, 1992.

HO, K.F.; CAO, J.J.; LEE, S.C.; CHAN, C.K. Source apportionment of PM2.5 in urban area of Hong Kong. **J. Hazard. Mater.**, n. 138, p. 73-85, 2006. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.05.047>

HOLGATE, S.; SAMET, J.; KOREN, H.; MAYNARD, R. **Air Pollution and Health**. Academic Press, New York, 1999.

HOPKE, P.K. Review of receptor modeling methods for source apportionment. **J. Air Waste Manage. Assoc.**, n. 66, p. 237-259, 2016. <https://doi.org/10.1080/10962247.2016.1140693>

HOPKE, P.K. Chapter 1 Theory and Application of Atmospheric Source Apportionment, in: Legge, A.H.B.T.-D. in E.S. (Ed.). **Air Quality and Ecological Impacts: Relating Sources to Effects**. Elsevier, p. 1-33, 2009. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1474-8177\(08\)00201-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1474-8177(08)00201-5)

HOPKE, P.K. Recent developments in receptor modeling. **J. Chemom.**, n. 17, p. 255-265, 2003. <https://doi.org/10.1002/cem.796>

HU, S.; MCDONALD, R.; MARTUZEVICIUS, D.; BISWAS, P.; GRINSHPUN, S.A.; KELLEY, A.; REPONEN, T.; LOCKEY, J.; LEMASTERS, G. UNMIX modeling of ambient PM2.5 near an interstate highway in Cincinnati, OH, USA. **Atmos. Environ.**, n. 40, p. 378-395, 2006. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.02.038>

HUANG, S.; RAHN, K.A.; ARIMOTO, R. Testing and optimizing two factor-analysis techniques on aerosol at Narragansett, Rhode Island. **Atmos. Environ.**, n. 33, p. 2169-2185, 1999. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00324-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00324-0)

IEMA/ECOSOFT, 2019. **Inventory of atmospheric emissions of Great Vitória Region**.

JAIN, S.; SHARMA, S.K.; MANDAL, T.K.; SAXENA, M. Source apportionment of PM10 in Delhi, India using PCA/APCS, UNMIX and PMF. **Particuology**, n. 37, p. 107-118, 2018. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.partic.2017.05.009>

KARNAE, S.; JOHN, K. Source apportionment of fine particulate matter measured in an industrialized coastal urban area of South Texas. **Atmos. Environ.**, n. 45, p. 3769-3776, 2011. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2011.04.040>

KITTELSON, D.B.; DOLAN, D.F.; DIVER, R.B.; AUFDERHEIDE, E. **Diesel Exhaust Particle Size Distributions - Fuel and Additive Effects**, 1978. <https://doi.org/10.4271/780787>

LADJI, R.; YASSAA, N.; BALDUCCI, C.; CECINATO, A. Particle size distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) in urban and industrial aerosol of Algiers, Algeria. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, n. 21, p. 1819-1832, 2014. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2074-2>

LAGUNA-CAMACHO, J.R.; JUÁREZ-MORALES, G.; CALDERÓN-RAMÓN, C.; VELÁZQUEZ-MARTÍNEZ, V.; HERNÁNDEZ-ROMERO, I.; MÉNDEZ-MÉNDEZ, J. V. VITE-TORRES, M. A study of the wear mechanisms of disk and shoe brake pads. **Eng. Fail. Anal.**, n. 56, p. 348-359, 2015. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2015.01.004](https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2015.01.004)

LEE, E.; CHAN, C.K.; PAATERO, P. Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong. **Atmos. Environ.**, n. 33, p. 3201-3212, 1999. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00113-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00113-2)

MARTINELLI, N.; OLIVIERI, O.; GIRELLI, D. Air particulate matter and cardiovascular disease: A narrative review. **Eur. J. Intern. Med.**, n. 24, p. 295-302, 2013. <https://doi.org/10.1016/J.EJIM.2013.04.001>

MATTHIAS, A.D. MONITORING NEAR-SURFACE AIR QUALITY. **Environ. Monit. Charact.**, p. 163-181, 2004. <https://doi.org/10.1016/B978-012064477-3/50012-6>

MEN, C.; LIU, R.; WANG, Q.; GUO, L.; MIAO, Y.; SHEN, Z. Uncertainty analysis in source apportionment of heavy metals in road dust based on positive matrix factorization model and geographic information system. **Sci. Total Environ.**, n. 652, p. 27-39, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.212>

MURILLO, J.H.; RAMOS, A.C.; GARCÍA, F.Á.; JIMÉNEZ, S.B.; CÁRDENAS, B.; MIZOHTA, A. Chemical composition of PM2.5 particles in Salamanca, Guanajuato Mexico: Source apportionment with receptor models. **Atmos. Res.**, n. 107, p. 31-41, 2012. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.12.010](https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.12.010)

OLSON, D.A.; TURLINGTON, J.; DUVALL, R.M.; MCDOW, S.R.; STEVENS, C.D.; WILLIAMS, R. Indoor and outdoor concentrations of organic and inorganic molecular markers: Source apportionment of PM2.5 using low-volume samples. **Atmos. Environ.**, n. 42, p. 1742-1751, 2008. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.11.035>

PAATERO, P.; HOPKE, P.K. Rotational tools for factor analytic models. **J. Chemom.**, n. 23, p. 91-100, 2009. <https://doi.org/10.1002/cem.1197>

PAATERO, P.; TAPPER, U. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. **Environmetrics**, n. 5, p. 111-126, 1994. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/env.3170050203>

SANTOS, J.M.; REIS, N.C.; GALVÃO, E.S.; SILVEIRA, A.; GOULART, E.V.; LIMA, A.T. Source apportionment of settleable particles in an impacted urban and industrialized region in Brazil. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, n. 24, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9677-y>

SHI, G.-L.; FENG, Y.-C.; ZENG, F.; LI, X.; ZHANG, Y.-F.; WANG, Y.-Q.; ZHU, T. Use of a Nonnegative Constrained Principal Component Regression Chemical Mass Balance Model to Study the Contributions of Nearly Collinear Sources. **Environ. Sci. Technol.**, n. 43, p. 8867-8873, 2009. <https://doi.org/10.1021/es902785c>

SHI, G.-L.; LIU, G.-R.; PENG, X.; WANG, Y.-N.; TIAN, Y.-Z.; WANG, W.; FENG, Y.-C. A Comparison of Multiple Combined Models for Source Apportionment, Including the PCA/MLR-CMB, Unmix-CMB and PMF-CMB Models. **Aerosol Air Qual. Res.**, n. 14, p. 2040-2050, 2014. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2014.01.0024>

SHOKROLLAHI, H. A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite. **J. Magn. Magn. Mater.**, n. 426, p. 74-81, 2017. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.11.033>

SRIMURUGANANDAM, B.; SHIVA NAGENDRA, S.M.M. Source characterization of PM10 and PM2.5 mass using a chemical mass balance model at urban roadside. **Sci. Total Environ.**, n. 433, p. 8-19, 20v. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.082>

TECER, L.H.; TUNCEL, G.; KARACA, F.; ALAGHA, O.; SÜREN, P.; ZARARSIZ, A.; KIRMAZ, R. Metallic composition and source apportionment of fine and coarse particles using positive matrix factorization in the southern Black Sea atmosphere. **Atmos. Res.**, n. 118, p. 153-169, 2012. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2012.06.016>

THORPE, A.; HARRISON, R.M. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. **Sci. Total Environ.**, n. 400, p. 270-282, 2008. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2008.06.007>

TIAN, Y.-Z.; LIU, G.-R.; ZHANG, C.-Y.; WU, J.-Y.; ZENG, F.; SHI, G.-L.; FENG, Y.-C. Effects of collinearity, unknown source and removed factors on the NCPCRCMB receptor model solution. **Atmos. Environ.**, n. 81, p. 76-83, 2013. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.08.052>

VALLERO, D. **Fundamentals of Air Pollution**, 5th ed. Academic Press, 2014.

VIANA, M.; KUHLBUSCH, T.A.J.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; HARRISON, R.M.; HOPKE, P.K.; WINIWARTER, W.; VALLIUS, M.; SZIDAT, S.; PRÉVÔT, A.S.H.; HUEGLIN, C.; BLOEMEN, H.; WÅHLIN, P.; VECCHI, R.; MIRANDA, A.I.; KASPER-GIEBL, A.; MAENHAUT, W.; HITZENBERGER, R. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *J. Aerosol Sci.*, n. 39, p. 827-849, 2008. <https://doi.org/10.1016/J.JAEROSCI.2008.05.007>

VILLALOBOS, A.M.; BARRAZA, F.; JORQUERA, H.; SCHAUER, J.J. Wood burning pollution in southern Chile: PM_{2.5} source apportionment using CMB and molecular markers. *Environ. Pollut.*, n. 225, p. 514-523, 2017. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.02.069>

VIONE, D.; MAURINO, V.; MINERO, C.; PELIZZETTI, E. The atmospheric chemistry of hydrogen peroxide: a review. *Ann. Chim.*, n. 93, p. 477-488, 2003.

WATSON, J.G.; CHEN, L.-W.A.; CHOW, J.C.; DORAISWAMY, P.; LOWENTHAL, D.H. Source Apportionment: Findings from the U.S. Supersites Program. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, n. 58, p. 265-288, 2008. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.58.2.265>

WATSON, J.G.; ZHU, T.; CHOW, J.C.; ENGELBRECHT, J.; FUJITA, E.M.; WILSON, W.E. Receptor modeling application framework for particle source apportionment. *Chemosphere*, n. 49, p. 1093-1136, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00243-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00243-6)

WHO, 2018. **Burden of disease from Ambient Air Pollution for 2016**. Geneva, Switzerland.

WU, Y.; YANG, L.; ZHENG, X.; ZHANG, S.; SONG, S.; LI, J.; HAO, J. Characterization and source apportionment of particulate PAHs in the roadside environment in Beijing. *Sci. Total Environ.*, n. 470-471, p. 76-83, 2014. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2013.09.066>

ZHOU, L.; DONG, L.; HUANG, Y.; SHI, S.; ZHANG, L.; ZHANG, X.; YANG, W.; LI, L. Spatial distribution and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Camphor (*Cinnamomum camphora*) tree bark from Southern Jiangsu, China. *Chemosphere*, n. 107, p. 297-303, 2014. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2013.12.070>

Capítulo 3

DISSOCIAÇÃO EM MEIO AQUOSO E INTERNALIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PRESENTES NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO EM CÉLULAS DE PULMÃO HUMANO

Iara da Costa Souza, Mariana Morozesk, Iasmini Nicoli Galter, Enzo Zini Moreira Silva,
Lívia Dorsch Rocha, Ian Drumond Duarte, Priscila Rodrigues de Siqueira,
Marisa Narciso Fernandes e Silvia Tamie Matsumoto

3.1 INTRODUÇÃO

A poluição do ar é um problema ambiental que resulta em milhões de mortes no mundo liberando contaminantes em todos os compartimentos ambientais (água, solo e ar) (ANDREÃO; ALBUQUERQUE; KUMAR, 2018; PEIXOTO; DE OLIVEIRA GALVÃO; BATISTUZZO DE MEDEIROS, 2017). Indústrias siderúrgicas são reconhecidas fontes de poluição ambiental, pois liberam inúmeros contaminantes como o material particulado atmosférico (MP), gases e vapores. A maioria dos resíduos de PM dessas indústrias contém ferro, carbono e silício (YAN *et al.*, 2010), assim como chumbo, alumínio, zinco, manganês, cromo, cádmio, cobre, níquel, titânio, vanádio e outros metais vestigiais (LIMA; PEDROZO, 2001).

A poluição do ar causada pela emissão de PM tem representado um dos principais problemas ambientais (GOZZI *et al.*, 2017; MOROZESK *et al.*, 2021, SÁNCHEZ-PIÑERO *et al.*, 2021). Frações de PM com diâmetro de 10 µm ou menos (PM₁₀) podem ser potencialmente prejudiciais à saúde humana (WHO, 2016; WHO, 2005). No sistema respiratório, as PM₁₀ são depositadas principalmente nas vias aéreas superiores e na região traqueobrônquica (DA COSTA; OLIVEIRA *et al.*, 2019). Esse depósito está relacionado à aerodinâmica da partícula e aprisionamento nas vias aéreas devido aos cílios nas células epiteliais e ao muco produzido pelas células caliciformes (DE SOUZA CARVALHO; DAUM; LEHR, 2014; LIPPmann; YEATES; ALBERT, 1980). Partículas menores (PM_{2.5}) podem ainda atingir as vias aéreas inferiores incluindo os alvéolos pulmonares que são responsáveis pelas trocas gasosas, afetando diretamente as funções pulmonares (PEIXOTO; DE OLIVEIRA GALVÃO; BATISTUZZO DE MEDEIROS, 2017; VELALI *et al.*, 2016).

Devido aos efeitos diretos no sistema respiratório, o MP pode causar problemas de saúde, incluindo alergias, infecções pulmonares, doenças cardiovasculares, câncer e até mortes prematuras (DA COSTA; OLIVEIRA *et al.*, 2019; WHO, 2018; WHO, 2016). A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) considera que contaminantes provenientes de ligas metálicas e produção de aço são carcinogênicos para humanos e que altos índices de PM₁₀ estão associados com o desenvolvimento do câncer (ALEXANDRINA *et al.*, 2019; MOHAMMED; KARANI; MITCHELL, 2017; WHO, 2005).

Entre os danos pulmonares provocados pela fumaça e partículas de aço, a siderose ou “pulmão do soldador” é uma das doenças mais comuns. Além disso, de 30% a 40% dos trabalhadores siderúrgicos apresentam doenças ocupacionais como febre dos fumos ou gripe de aço causadas pela exposição aos metais liberados (LIMA; PEDROZO, 2001). Nas células, o MP promove efeitos tóxicos, como danos ao DNA e em altas concentrações, danos celulares que resultam em autofagia, apoptose ou necrose celular. Esses processos potencialmente podem dar origem a doenças como bronquite, asma, enfisema e arteriosclerose (PEIXOTO; DE OLIVEIRA GALVÃO; BATISTUZZO DE MEDEIROS, 2017; ROOS; THOMAS; KAINA, 2016).

Os diferentes tamanhos de MP lançados na atmosfera durante a fundição dependem do tipo de liga produzido, do minério e do processo industrial baseado em altas temperaturas de fusão e utilização de diversos aditivos (BADILLO-CASTAÑEDA *et al.*, 2015). O MP liberado na fumaça pode ser grosso, fino, ultrafino e nanopartículas (dimensão $\leq 100\text{nm}$) e apresenta grande potencial de atingir o sistema respiratório (ARICK *et al.*, 2015).

Os MPs liberados pelas indústrias de ferro e aço podem se dissociar em nanopartículas (NPs) na presença de água, conforme relatado por Souza *et al.*, 2021a e Morozeski *et al.*, 2021. Dessa forma, o processo de dissociação de MPs em NPs pode facilitar a internalização nos organismos, especialmente células pulmonares. Além disso, Souza *et al.* (2019) relataram que o MP coletado ao redor do município de Vitória, no estado do Espírito Santo, Brasil, é formado por partículas aglomeradas de aproximadamente $100\text{ }\mu\text{m}$ e muitas delas são compostas por nanopartículas de titânio com 17 a 193 nm. Uma vez dissociadas em água, essas NPs são incorporadas em diferentes tecidos, como observado em robalos (*Centropomus parallelus*), que é um peixe estuarino típico da região estudada.

Diante da problemática supracitada, envolvendo a poluição aérea com materiais particulados e nanopartículas, bem como a possibilidade de dissociação destes em outros meios como o aquático, a realização de estudos integrados com indicadores abióticos e bióticos é de suma importância para o entendimento dos potenciais impactos causados pelos contaminantes. Sendo assim, este capítulo objetiva compreender como os MPs e NPs podem provocar a poluição aquática, caracterizar essas partículas e avaliar se ocorre bioacumulação e se causam citotoxicidade e genotoxicidade em células de pulmão humano.

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Área de estudo e amostragem

As partículas sedimentáveis (PS) foram coletadas na Ilha do Boi e na Enseada do Suá, na cidade de Vitória, e no município de Vila Velha (Centro) no estado do Espírito Santo, Brasil.

Em relação às áreas estudadas, a Ilha do Boi possui tráfego local restrito e, consequentemente, pouca contaminação por fontes móveis relativas ao tráfego rodoviário. Em contraponto, ao longo de todo o ano essa região recebe maior impacto direto do PS lançado pelo Complexo de Tubarão, proveniente principalmente da siderurgia, sendo abril e novembro os meses que possuem maior deposição desses contaminantes (SANTOS *et al.*, 2017).

A região da Enseada do Suá também possui influência da indústria siderúrgica, por estar localizada próxima ao porto siderúrgico, entretanto a principal fonte de contaminação de PS na área é a indústria de pelotização de minério de ferro (60% do total). Além disso, a Enseada do Suá está próxima de grandes vias de tráfego rodoviário (SANTOS *et al.*, 2017). Por outro lado, Vila Velha

é a área analisada que se localiza mais distante das indústrias de mineração e siderurgia, possuindo maior influência de fontes veiculares e de construção civil.

Na Ilha do Boi, a coleta do MP foi realizada a uma distância de 14 km do Complexo de Tubarão, uma importante área de indústrias siderúrgicas. Foram realizadas amostragens gravimétricas do ar pela ONG JUNTOS SOS Ambiental, em abril de 2018, por meio de contêineres dispostos a 20m do solo na ilha (Vitória, Brasil). As amostras foram coletadas por 30 dias consecutivos, com taxas de amostragem de 5g a 8g por metro quadrado por mês em uma área de 5000 m².

Além da coleta independente realizada na Ilha do Boi, também foram realizados experimentos com amostras coletadas em novembro de 2018, nas três áreas do estado do Espírito Santo citadas anteriormente (Vitória, Ilha do Boi e Enseada do Suá e Vila Velha, no Centro), pelo Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (IEMA), órgão governamental do estado do Espírito Santo. As amostras foram coletadas conforme a metodologia descrita no relatório técnico anual (IEMA, 2019) em recipiente contendo sulfato de cobre como fungicida (10 mg kg⁻¹).

3.2.2 Caracterização do material particulado atmosférico

Após as etapas de amostragem, o PS foi fracionado em oito tamanhos diferentes: 425-250 µm, 250-150 µm, 150-75 µm, 75-45 µm, 45-32 µm, 32-22 µm, 22-10 µm e \leq 10 µm (conhecido como MP₁₀). Os seis primeiros tamanhos foram separados por um peneirador teste (EML DIGITAL PLUS, Haver & Boecker, Alemanha), e os dois últimos foram obtidos com uma peneira de precisão (Advanced Sonic Sifter, Advantech Manufacturing, EUA). A partir de 1 kg de PS coletado foi obtido, em média, 1g de MP₁₀.

3.2.2.1 Análises de raio-X, e análises de microscopia eletrônica de transmissão e varredura (STEM)

As análises de raio-X foram utilizadas para determinar a fase de cada fração do PS, para isso, 1 cm² de MP foi fixado em lâmina de vidro e analisado com escaneamento de 5° a 90° por 2 min⁻¹ usando um analisador Rigaku Geiger-Flex com energia do cobre alvo de 30kV e 40mA.

Para a microscopia eletrônica de varredura, o PS foi colado em fita de carbono dupla-face e fita de cobre dupla-face em pinos de alumínio e pulverizado com platina para microanálises. O microscópio eletrônico de transmissão e varredura (MAGELLAN 400 FEG 100, FEI Technologies Inc., EUA) foi equipado com detector de retrodispersão de elétrons (BSE) e elétrons secundários (SE) e utilizado para medir e identificar a morfologia das partículas presentes em cada fração do PS. Adicionalmente, a técnica de espectroscopia de energia dispersiva por elétrons (EDS) foi utilizada para identificar os elementos químicos presentes na composição química das amostras (\leq 5% do total).

3.2.2.2 Análise química

Para a realização das análises químicas, cada fração do MP (0.1 g de peso seco) foi digerida com 3 mL de ácido nítrico, 500 μ L de ácido nitroclorídrico (ultrapuro, sub-ebulição) e 500 μ L de peróxido de hidrogênio (Suprapur, 30% analítica, Merck) e, filtrado por filtro de nitrocelulose com porosidade de 0.45 μ m (Millipore, São Paulo) de acordo com a EPA (1994). Adicionalmente, foram preparados controles com os reagentes utilizados na digestão seguindo os mesmos procedimentos. Todas as amostras digeridas foram armazenadas a 4 °C até a análise.

Vinte e sete elementos foram mensurados em triplicata (B, Al, V, Cr, Mn, Fe⁵⁶, F57, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ag, Cd, Sn, Ba, La, Se, Ta, W, Hg²⁰¹, Hg²⁰², Pb, Bi), em ICP-MS, de acordo com Usepa (2009), utilizando espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, Agilent 7500ex, Agilent Technology EUA), equipado com amostrador automático ASX 10 (CETAC Technologies, Omaha, NE). A repetibilidade das medidas do ICP-MS foi geralmente $\geq 97\%$.

3.2.2.3 Caracterização do PS em solução

O PS foi caracterizado em relação ao tamanho das partículas, potencial de aglomeração e cargas superficiais. A caracterização foi realizada a partir da preparação de uma solução concentrada em água ultrapura ($100 \mu\text{g mL}^{-1}$) com e sem banho ultrassônico por 30 minutos (40 kHz de frequência, Q335D, QUIMIS, Brasil) para cada fração do PS em cinco concentrações (0.5, 1, 2.5, 10, 40 $\mu\text{g mL}^{-1}$). Após as etapas de banho ultrassônico, as amostras de cada solução foram diluídas em água ultrapura nas concentrações de 10 e 40 $\mu\text{g mL}^{-1}$. O tamanho hidrodinâmico e o potencial zeta do MP foi medido usando um espectrofotômetro de dispersão de luz (DLS, Dynamic Light Scattering, Zetasizer Nano ZS90, Malvern Panalytical Instruments, Westborough, MA, EUA). Além disso, foi realizada a técnica de *NanoSight* para análise de rastreamento de partículas (NTA, NS300, Malvern Panalytical Instruments, Westborough, MA, EUA) utilizando a metodologia de espalhamento de luz e movimento browniano para mensurar a distribuição do tamanho das partículas nas amostras em suspensão.

3.2.3 Culturas de células humanas e exposição

3.2.3.1 Exposição

Fibroblastos de pulmão humano (CCD-19 adulto e MRC-5 fetal) e células epiteliais brônquicas (16HBE adulto) foram cultivados em condições estéreis em meio de cultura padrão contendo meio de Eagle modificado por Dulbecco suplementado com 10% de soro fetal bovino (SFB), L-glutamina (Gibco), aminoácidos não essenciais, piruvato de sódio, bicarbonato de sódio, gli-

cose e antibióticos (penicilina e estreptomicina) com atmosfera umidificada de 5% CO₂ e temperatura de 37 °C.

Após o cultivo, as células foram transferidas para frascos de cultivo e foram realizadas as seguintes exposições do MP coletado, diluído em água ultrapura e meio de cultivo, referentes a cada área:

- Experimento 1: exposição de PMAS MP₁₀ da Ilha do Boi nas concentrações de 2,5, 5, 10, 20 e 40 µg mL⁻¹ durante 24 horas em células MRC-5;

- Experimento 2: exposição de PS total e MP₁₀ da Ilha do Boi e PMAS total da Enseada do Suá e Vila Velha na concentração de 40 µg mL⁻¹ durante 24 horas em células CCD19 e 16HBE.

Decorridos os tempos de exposição, as células foram retiradas dos frascos e analisadas conforme metodologias de citotoxicidade, genotoxicidade, bioacumulação e microscopia eletrônica, descritas abaixo.

3.2.3.2 Ensaios citotóxicos e genotóxicos

Dois ensaios de citotoxicidade, ensaio de retenção de vermelho neutro (NRR) e ensaio de cristal violeta (CV), foram utilizados para identificar as doses não letais e determinar as concentrações adequadas para o ensaio de bioacumulação e internalização. Em ambos os ensaios, as células seguiram as condições de exposição descritas no experimento 1 em placas de 96 poços.

No ensaio do vermelho neutro (Sigma), as células foram semeadas em DMEM contendo 10% de SFB e incubadas até aproximadamente 60% de confluência. Resumidamente, as células foram incubadas com 100 µL por poço de uma solução de vermelho neutro (40 µg mL⁻¹ em meio de cultivo) à temperatura de 37 °C durante 3 horas. Após a incubação, a solução do reagente foi removida por transferência suave sobre papel absorvente e as células foram lavadas duas vezes com PBS para remover qualquer excesso de corante. Em seguida, as células foram fixadas levemente por 2 min com paraformaldeído. Na sequência, o fixador foi removido e o vermelho neutro associado às células foi diluído com 200 ml de ácido acético glacial e etanol em um agitador em temperatura ambiente por 30 min. A absorbância por poço foi medida a 540 nm em um fotômetro de microplaca.

Para avaliação da citotoxicidade do PS pelo método do Cristal Violeta, após o tratamento de exposição, 100 µL de etanol 70% foram aplicados em cada poço por 10 minutos. Em seguida, o etanol foi removido com cuidado, as células foram lavadas com PBS e 40 µL de solução de violeta de cristal (0,5%) foram adicionados por 20 minutos, em temperatura ambiente. Posteriormente, a solução de violeta cristal foi removida e as células foram cuidadosamente lavadas com água ultrapura. Por fim, foram adicionados 100 µL de ácido acético (10%) em cada poço por 30 minutos, o conteúdo foi homogeneizado em agitador de placas e lido em leitor de microplacas em 590 nm.

Durante os experimentos, foram realizados testes com ensaios de viabilidade MTT e Alamar Blue. Em ambos os ensaios verificamos que os ensaios não se adequam para a análise do PS, pois provocam interferência nos reagentes e prejudicam os controles, modificando a absorbância emitida.

Para análise da genotoxicidade do PS foi realizado o teste do cometa em condições alcalinas. Neste teste foram utilizadas apenas as células MRC-5 visando a capacidade dos metais presentes no PMAS de induzir quebras na fita de DNA e aumento dos sítios alcalinos lábeis. Para este ensaio, as células foram semeadas em frasco de 25 cm² e expostas ao PS MP₁₀ da Ilha do Boi nas concentrações de 0,313, 0,625, 1,25, 2,5, 5, 10 e 20 µg mL⁻¹ durante 24 horas. Após o tratamento, as células foram lavadas com PBS e tripsinizadas para retirada dos frascos. Em seguida, as células foram centrifugadas e os pellets utilizados para montagem das lâminas, seguindo o protocolo descrito por Singh *et al.* (1988) com modificações (MOROZESK *et al.*, 2020). As avaliações dos cometas foram realizadas em microscópio de fluorescência (aumento 40x), acoplado com filtro de excitação 510-560 nm e filtro de barreira de 590 nm. Foram analisados cem nucleotídeos por tratamento usando quatro classes de cometas, conforme descrito por Collins *et al.* (2008).

3.2.3.3 Técnicas de visualização de nanopartículas internalizadas

Para a visualização das nanopartículas presentes no PS foram utilizadas duas técnicas de microscopia: microscopia eletrônica de varredura e transmissão (STEM e HRTEM) e NanoSIMS. Para a realização dessas análises, após a exposição aos diferentes tratamentos com PS, as células foram tripsinizadas, peletizadas e lavadas duas vezes com PBS. As amostras foram fixadas em glutaraldeído 5% em meio de cultura por 24 horas, seguido de glutaraldeído 2,5% em tampão fosfato 0,1 M (pH 7,3) por 24 horas. Em seguida, as células foram lavadas em PBS, centrifugadas a 3000 rpm (125 g) por 7 min, ressuspensas em 20 µL de agarose de baixa temperatura (1%) por 4h em temperatura ambiente e pós-fixadas em tetróxido de ósmio (OsO₄) a 1% em água ultrapura.

Após as etapas de fixação, as células foram desidratadas por meio de séries crescentes de etanol, acetona e/ou óxido de propileno e incorporadas em resina LR White e/ou resina Spurr (EMS, Low Viscosity Embedding Media, EUA). Seções ultrafinas (90 nm) foram preparadas em grades de ouro cobertas de carbono utilizando um ultramicrotomo (Leica), analisadas em um microscópio STEM para aferir qualidade dos cortes e posteriormente em um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (FEI HRTEM). Em cada tratamento, cinco seções aleatórias das amostras fixadas foram analisadas e, em cada seção, cinco campos aleatórios de microscópio foram analisados.

As partículas metálicas em cada amostra foram identificadas por meio de um detector STEM-HAADF acoplado ao microscópio HRTEM. Essa caracterização ocorre por meio da dife-

rença de contraste químico, em que as partículas mais leves têm um raio atômico maior, resultando em um alto ângulo de difração e uma coloração mais escura. Em contraponto, partículas com um peso atômico maior, como os metais pesados, são identificadas como mais claras durante a visualização. Após a identificação visual das partículas de interesse, foi utilizado o detector EDS acoplado ao HRTEM visando confirmar a composição das partículas metálicas.

Adicionalmente às técnicas citadas, a nanodifração foi utilizada para análise de tamanho de partícula próximo ou inferior a 100 nm, permitindo a identificação da estrutura cristalográfica (estado de oxidação e morfologia das partículas). Essa técnica foi realizada visando encontrar eixos com zona de alta simetria em nanopartículas por meio do suporte HRTEM double tilt. Os padrões de nanodifração foram indexados (comparando os dados obtidos com o padrão teórico) foram feitos utilizando o software Jems (Software de Microscopia Eletrônica, P.Stade Imann, Suíça) e ICSD FIZ (Karlsruhe, Alemanha). Para esta análise, foram indexados pelo menos dois eixos de zona de alta simetria, pertencentes à mesma nanopartícula. Adicionalmente, para determinar o estado de oxidação dessas nanopartículas metálicas também foi utilizada a análise de espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS).

A análise NanoSIMS foi realizada no Cameca NanoSIMS 50L visando observar partículas iônicas e amorfas, que não são possíveis de identificar com HRTEM. Nesta metodologia, secções finas (1 μm) foram montadas em “wafers” de silício. Foram medidos mais de 100 campos de visão e mais de 100 células individuais foram encontradas e analisadas. Padrões de metal foram empregados para todas as espécies de íons de interesse para confirmar a calibração do instrumento.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Composição química do material particulado atmosférico

3.3.1.1 Análises de raio-X (composição geral) e de microscopia eletrônica de transmissão e varredura (STEM)

As análises de raio-X das frações do material particulado demonstraram que a sua principal composição é por hematita e quartzo. As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MEV) das frações de PS revelaram que cada fração era constituída por um aglomerado de nanopartículas. Com a microscopia eletrônica de varredura (SEM), com nanoampliação de tamanho, foi possível determinar que todos os PS variando de 1 a 425 μm foram formados por aglomerados de nanopartículas aproximadamente de 14,2 a 69 nm (dimensões menores) e 100 a 467 nm (dimensões maiores). Além disso, as análises de SEM mostram que todas as frações de PS continham aglomerados de NaCl entre nanopartículas de metal.

3.3.1.2 Caracterização do material particulado em solução por NTA e DLS

Resultados da caracterização de partículas pelas análises por NTA e DLS, que avalia a dispersão de PS em água, corroboram com os resultados de SEM, demonstrando que o diâmetro hidrodinâmico de todos os tamanhos de fração de PS estavam em nanoscala, variando de 100 a 250 nm. Os resultados do NTA, que determina as concentrações de partículas, indicaram que a maioria das partículas estavam na faixa de 94-181 nm, com poucas partículas maiores que 200 nm. Os valores do índice de polidispersidade (IPd) (0,4 a 0,8) demonstraram que os aglomerados/agregados de NP estavam em suspensão e os potenciais Zeta, em que valores maiores de +30 mV e abaixo de -30 mV indicam estabilidade de partículas em sistemas aquosos (WEINER; TS-CHARNUTER; FAIRHURST, 1993), estavam entre -19,2 mV e -29,8 mV. É importante notar que a técnica DLS com sistemas polidispersos resultou em um sinal que subestima a proporção de partículas pequenas na suspensão, uma vez que partículas grandes espalham mais luz do que partículas menores (HOU *et al.*, 2019). Assim, os resultados do NTA complementam a análise do DLS, demonstrando a presença de pequenas e grandes partículas aglomeradas, conforme observado pelos resultados do MEV.

3.3.1.3 Análises químicas por ICP-MS

A análise química por ICP-MS demonstrou a presença de 19 metais nas amostras coletadas, incluindo vários contaminantes metálicos emergentes, como Bi, Ti, Zr, Y, La, Nb, Ba, Sn, Sr e Ce. O ferro foi o elemento com a maior concentração em todas as frações de PS, consistindo aproximadamente a 80-90% da análise total de metais por ICP-MS, seguido pelo alumínio, que variou de 7,5 a 14% e, em proporções menores, manganês e titânio. Não houve um padrão de concentração e distribuição de metais entre os oito tamanhos de fração analisados.

3.3.2 Integração das propriedades do material particulado e seu impacto nos ambientes aquáticos

A hematita, um dos principais componentes do PS, é um mineral da classe dos óxidos, apresentando em sua composição cerca de 70% de Fe, típico da mineração de ferro no Brasil e principal material utilizado nas indústrias metalúrgicas. A hematita é utilizada na produção de pellets de ferro, matéria-prima para a indústria do aço que também agrupa outros metais (por exemplo, Cr, Cu e Ti) para a produção de diferentes ligas, dependendo da demanda do mercado. Além disso, o quartzo é um mineral comumente encontrado em amostras de PS.

Santos *et al.* (2017) relataram que a principal contribuição da PS na Ilha do Boi resultou das atividades metalúrgicas, incluindo os estoques de minério, os estoques de pelotas de ferro e os principais fornos. Ressalta-se que as indústrias de minério de ferro e aço eram instaladas em

zonas costeiras e/ou estuários devido ao fácil acesso aos portos para exportação de seus produtos. Essas áreas apresentam pulverização marítima (formação de aerossol) e alta umidade, o que pode contribuir para a aglomeração de nanopartículas metálicas. Nossos resultados sugerem que, uma vez liberadas nesta atmosfera úmida, as nanopartículas metálicas formam conglomerados com sal, sílica (poeira) e metais pesados, produzindo assim um conglomerado complexo que é observado como PS em macroescala. No entanto, este conglomerado, ao entrar em contato com a água, pode se dissociar em diferentes partículas com diversos tamanhos e composições.

Além disso, vale ressaltar que a presença de contaminantes metálicos emergentes no PS é uma preocupação ambiental, uma vez que ainda não são avaliados em programas de monitoramento, principalmente por falta de limites regulatórios. Esses contaminantes emergentes são utilizados em novas ligas de metal para atender à demanda crescente do mercado eletrônico, ligas leves e aço anticorrosivo (FIGUEIREDO *et al.*, 2018; FILELLA; RODRÍGUEZ-MURILLO, 2017; HU *et al.*, 2017; OMODARA *et al.*, 2019). Assim, esses raros elementos se dispersam na atmosfera, contaminando não só o ar, mas também se instalando no meio aquático. O MP disperso em água (normalmente denominada matéria particulada em suspensão ou sólido) pode ser incorporado passivamente na biota aquática local (SOUZA *et al.*, 2018, SOUZA *et al.*, 2019). Em geral, partículas maiores são transportadas no ar por fluência de superfície ($> 2000 \mu\text{m}$) e ressuspensas (60-2000 μm), sendo responsáveis pela maior parte do movimento de massa em escala local (STOUT; ZOBECK, 1996; RAVI *et al.*, 2011). Por outro lado, partículas menores ($\leq 60 \mu\text{m}$) são transportadas como uma suspensão atmosférica e são responsáveis pelo transporte de longo alcance em escalas regionais, continentais e globais (CHADWICK *et al.*, 1999; PROSPERO *et al.*, 2002).

Cada país aplica regulamentos específicos para ambientes externos e internos, com o objetivo de minimizar e prevenir problemas de saúde. Os limites de MP recomendados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) têm um máximo de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ em 24h para MP_{10} , mas, com base em um monitoramento anual, a média diária não pode exceder $20 \mu\text{g m}^{-3}$ no mesmo período. Para os particulados finos ($\text{MP}_{2,5}$), o valor máximo recomendado chega a $25 \mu\text{g m}^{-3}$ em 24h com média diária de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ no mesmo período (WHO, 2005; BOURDREL *et al.*, 2017). A análise regulatória de qualidade do ar geralmente quantifica MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$ filtrados do ar ao longo de 24h e capturados em uma membrana com tamanho de poro apropriado; a diferença entre a massa da membrana antes e depois do processo de amostragem é considerada como a quantidade total de MP no ar (CERECEDA-BALIC *et al.*, 2017).

Atualmente, o foco principal das regulamentações que usam $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} é a saúde humana, considerando que partículas grandes não podem atingir o interior do sistema respiratório. Porém, para entender a contaminação dos ambientes aquáticos circunvizinhos, onde o MP se instala, o uso das concentrações de $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} não seria suficiente, principalmente porque essas frações de MP representam apenas 0,1% da PS liberada na atmosfera. Assim, é necessária uma análise mais aprofundada da composição global da PS, incluindo a presença de conglomerados.

De fato, tamanhos maiores que o MP₁₀ recebem pouca atenção e geralmente não têm limites de emissão determinados ou limites flexíveis por regulamentos governamentais (OMS, 2005). Após a sedimentação, todas as frações de MP maiores foram suscetíveis a serem dispersas em água, produzindo partículas menores, o que sugere que os regulamentos atuais de proteção da qualidade do ar devem ser revisados considerando a sedimentação de PS em ecossistemas aquáticos. Além disso, o MP tem uma composição química complexa, dependendo de suas fontes e outras interações com o ambiente circundante (BOURDREL *et al.*, 2017).

O MP consiste em uma contaminação crônica e difusa na qual apenas uma fonte pode espalhar partículas para uma grande área (TIWARY; WILLIAMS; COLLS, 2018). Durante períodos de chuva o material particulado pode ser disperso e dissociado em nanopartículas e infiltrar-se no subsolo e afetar lençóis freáticos até atingir rios, lagos e oceanos. Portanto, para excluir a possibilidade de superexposição a partículas em nanoscalas, em áreas em que o MP pode contaminar recursos hidrológicos, testes adicionais devem ser incorporados em análises ambientais relacionadas à dispersão de MP no sistema aquoso, incluindo medições de tamanho, por exemplo, NanoSight para Rastreio de nanopartículas (NTA). Assim, esses processos podem elucidar os efeitos das emissões de MP para a biota aquática.

Estudos realizados por Souza *et al.* (2018 e 2019) nas mesmas áreas estuarinas brasileiras, com isótopos estáveis de carbono, nitrogênio, estrôncio e chumbo, além da nanocristalografia de titânio reforçam a necessidade de uma análise mais precisa dos efeitos do MP na biota. Isso conclui que os metais presentes no PS foram uma importante fonte de contaminação dos ecossistemas estuarinos aquáticos circundantes (SOUZA *et al.*, 2018, 2019, 2021b, 2021c). Além disso, foi demonstrado que esses metais foram bioacumulados e transferidos dos níveis inferiores para os superiores da cadeia trófica.

Portanto, nossos resultados revelam que o PS coletado era composto por diferentes tipos de partículas, formando aglomerados com diferentes tamanhos, estabilidades, fases e composição química. Uma vez em solução aquosa, os aglomerados podem ser dispersos em água, liberando partículas menores, até nanopartículas, e provavelmente elementos dissolvidos, que se tornam fonte de contaminação dos ecossistemas aquáticos. Até o momento, a caracterização ultramorfológica, composição química e as propriedades físicas em meio aquoso apoiam a hipótese de que o material particulado sedimentável representa uma ameaça iminente ao ambiente aquático.

Assim, apesar da exposição de animais aéreos e humanos à poluição atmosférica, uma segunda via de contaminação poderia ser avaliada na regulação das emissões atmosféricas de MP, considerando que o sistema aquático pode ser o receptor direto ou indireto de PS. Além disso, nanopartículas presentes no PS podem ser incorporadas à biota aquática, e posteriormente transferidas para humanos pelo consumo alimentar (SOUZA *et al.*, 2021b e 2021c; XING *et al.*, 2017). Nesse sentido, outras pesquisas relacionando a poluição atmosférica e a poluição aquática são necessárias, uma vez que poucos estudos enfocaram essa via de contaminação que causa efeitos letários a diversos organismos, populações e comunidades.

3.3.3 Internalização de nanopartículas em células de pulmão humano

Atualmente, os mecanismos pelos quais o MP penetra nas paredes das membranas pulmonares e sua distribuição dentro dos compartimentos do tecido são pouco abordados em estudos (GEISER *et al.*, 2005; PEIXOTO; DE OLIVEIRA GALVÃO; BATISTUZZO DE MEDEIROS, 2017). Neste estudo foram utilizadas três linhagens diferentes de células pulmonares normais humanas, 16HBE (epitelial brônquico) e CCD19 e MRC-5 (fibroblastos), buscando esclarecer o mecanismo de internalização do PS em cada tecido.

A internalização do MP pode ocorrer no citoplasma da célula, bem como no interior do seu núcleo. As partículas se internalizam nas células via endocitose (macropinocitose, endocitose mediada por clatrina e caveolina) e/ou fagocitose, podendo a internalização por endocitose ser influenciada por características como tamanho da partícula, a forma e a natureza da carga (carga superficial) (EVANS *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2019).

A captação das partículas de MP pode ser acompanhada por protrusões e invaginações da membrana plasmática característica da macropinocitose e, também, por invaginações tubulares características da clatrina e endocitose caveolina-independente estendendo-se para dentro da célula. Foi verificado que a internalização é diferenciada conforme o tamanho das partículas. Em geral, partículas grandes (maiores que 1 μm de diâmetro) são internalizadas por fagocitose, enquanto pequenas partículas (cerca de 120 nm) são internalizadas por macropinocitose (endocitose mediada por clatrina), e em partículas menores (≤ 90 nm), a endocitose é mediada por caveolinas (WANG *et al.*, 2019; ZHENG *et al.*, 2018).

O processo de internalização de partículas por endocitose foi descrito por Evans *et al.* (2011), que observaram os diferentes momentos, demonstrando que em 3h foram observadas nanopartículas ao longo do citoplasma, em 6h ocorreu a formação de aglomerados de partículas, ocasionalmente, ligados à membrana, em 12h aglomerados foram vistos perto de vesículas envolvidas por múltiplas membranas e, em 24h, estes aglomerados pareciam estar, principalmente, ligados à membrana. É importante destacar que os autores Evans *et al.* (2011) trabalharam com esferas de polímero de aproximadamente 100 nm e que amostras ambientais possuem partículas com diferentes tamanhos, formatos e composição.

Foi observado que partículas do MP podem chegar até o núcleo das células com ou sem invaginações da membrana. O núcleo é considerado o principal local no que diz respeito à função e viabilidade celular e, devido à sua importância, existem vários mecanismos e barreiras para evitar a entrada de partículas, como a membrana plasmática, a desintoxicação de endossomos e lisossomos no citoplasma e o envelope nuclear (WANG *et al.*, 2019). Zou *et al.* (2016) relataram partículas MP_{2,5} urbanas sendo internalizadas em células tumorais epiteliais (A549) presas às membranas externas do núcleo. Sabe-se que a presença de partículas no núcleo pode levar à alteração genotóxica e mutagênica e, ainda, causar a interrupção da divisão celular aumentando as chances do desenvolvimento de câncer (BINHI, 2008; CLEAVER *et al.*, 2014).

Para compreender o processo de internalização no núcleo, várias técnicas podem ser utilizadas, como o EELS, EDS e nanocristalografia. Essas técnicas podem oferecer mais informações a respeito da partícula, como a composição, se é um mineral com padrão cristalográfico ou amorfo, e o estado de oxidação do metal. Souza *et al.* (2019), por exemplo, encontraram rutilo no MP e o mesmo padrão cristalográfico no rutilo internalizado em vários órgãos do peixe nativo coletado no estuário da baía de Vitória, demonstrando que essas partículas de óxidos de titânio têm potencial para se internalizar nas células pulmonares e atingir o núcleo levando a diversos danos.

3.3.4 Diferenças ambientais encontradas em cada ponto de amostra

Apesar de coletadas seguindo padrões internacionais, as amostras utilizadas neste estudo podem apresentar a presença de partículas que foram ressuspensas do solo. Todavia, de acordo com estudos anteriores de Santos *et al.* (2017) e Machado *et al.* (2018), a influência da indústria é superior a 50% dos MP coletados na Ilha do Boi e na Enseada do Suá, chegando a 90% em alguns meses (janeiro e fevereiro). Visando confirmar a influência da indústria, novos estudos precisam ser realizados com amostras diretamente das emissões, porém a autorização para esta amostragem ainda não é permitida no momento pelo governo estadual brasileiro. Assim, para minimizar a ressuspensão do solo nas amostras, neste estudo a amostragem independente do PS da Ilha do Boi foi realizada a 20 metros do térreo.

Segundo Santos *et al.* (2017) e Machado *et al.* (2018) o material particulado de Vila Velha é principalmente influenciado por veículos e construção civil, que historicamente é reconhecido por causar o desenvolvimento de silicose e asbestose (fibrose pulmonar) em pulmões humanos. As partículas de sílica têm sido relatadas há muito tempo como compostos tóxicos em estudos de poluição do ar (HOU *et al.*, 2019; BEIJER *et al.*, 2019; ZHAO *et al.*, 2020) levando a doenças granulomatosas e fibróticas nos pulmões humanos. Após a entrada da sílica nos pulmões, os macrófagos iniciam a desintoxicação das partículas e são lisados pela sílica devido ao seu formato de agulha, que libera uma variedade de substâncias quimiotáticas e tóxicas resultando na produção de colágeno levando à fibrose (STEENLAND; STAYNER, 1997).

Apesar de as partículas de titânio serem classificadas como biologicamente inertes e não nocivas (KAHRU; DUBOURGUIER, 2010), o Ti é um metal não essencial, que poderia causar interferência no metabolismo mesmo em baixa concentração e bioacumular em diversos organismos (SOUZA *et al.*, 2019; DO CARMO *et al.*, 2018; BAKER; TYLER; GALLOWAY, 2014). No trabalho de Chan *et al.* (2009) foram observados internalização de Ti^{4+} no núcleo e acúmulo em células dendríticas de monócitos humanos quando expostas a soluções de íons Ti^{4+} . Sabe-se que o titânio tem uma forte afinidade de ligação para proteínas fosforiladas, e sua presença no núcleo pode sugerir sua ligação a fosfolipídios, RNA e DNA. Assim, esse metal pode estar envolvido em

alterações da função celular que podem modificar a regulação gênica, a sinalização intracelular e os processos metabólicos das células.

A determinação da composição do MP em diferentes fontes é extremamente importante para os padrões de emissão de traços que contribuem para a compreensão dos efeitos na saúde (PEIXOTO; DE OLIVEIRA GALVÃO; BATISTUZZO DE MEDEIROS, 2017). Neste estudo, três locais diferentes foram escolhidos para demonstrar a diferente composição, tamanho e forma de cada material particulado sedimentável coletado. Na área costeira do Espírito Santo, o PS é a principal preocupação ambiental (SANTOS *et al.*, 2017; MACHADO *et al.*, 2018; SOUZA *et al.*, 2018 e 2019) e, apesar de outros estudos focarem nos MP_{2,5} e MP₁₀, nesta pesquisa foi utilizado o PS, que como reportado por Souza *et al.* (2021a), tem potencial também para ser internalizado em células pulmonares, podendo induzir diversos danos.

3.3.5 Processo de morte celular por material particulado

O MP pode promover efeitos tóxicos e genotóxicos, porém, ante a um excesso de danos nas células são ativados processos de morte celular para livrar o organismo de contaminantes e células com excesso de alterações e danos (PEIXOTO; DE OLIVEIRA GALVÃO; BATISTUZZO DE MEDEIROS, 2017). As principais formas de morte celular associadas à toxicidade por MP são apoptose, autofagia e necrose. Possivelmente, a formação de grandes vesículas de membrana devido à internalização de muitas diferentes partículas leva a um dano significativo nas células resultando na ativação dos diferentes processos de morte celular.

É comumente difundido que o excesso de estresse oxidativo nas células leva a danos ao DNA e à parada do ciclo celular, ativando enzimas de reparo do DNA para recuperar a função celular. Porém, se não for possível reparar a célula, um processo apoptótico é ativado (PEIXOTO; DE OLIVEIRA GALVÃO; BATISTUZZO DE MEDEIROS, 2017; BRADY; ATTARDI, 2010). Na inviabilização ou inibição da via apoptótica associada a uma atividade oxidativa intensa, ativa-se a via da autofagia. Adicionalmente, quando as células são incapazes de ativar a maquinaria apoptótica, uma via de necrose também pode ocorrer (PEIXOTO; DE OLIVEIRA GALVÃO; BATISTUZZO DE MEDEIROS, 2017; ULLMAN *et al.*, 2008).

Neste estudo foi evidenciado que diferentes NPs ambientais presentes no PS podem ser internalizados e acumulados pelas células pulmonares. O presente trabalho integrou dados de toxicologia humana com biomonitoramento ambiental utilizando sistemas *in vitro* e equipamentos precisos. Devido a estas peculiaridades, é incomum ou quase raro encontrar dados sobre internalização e biodisponibilidade em nível subcelular. Nessa perspectiva, percebe-se a necessidade de realização de trabalhos experimentais adicionais no futuro para avaliar a toxicidade de internalização do MP e seus possíveis danos nas células pulmonares.

3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo demonstra potencial de internalização do PS em linhagens de células pulmonares normais expostas a esse material proveniente de locais sob a influência da indústria do aço e da pelotização do minério de ferro. Levanta também questões sobre a exposição crônica e passiva ao PS em locais impactados por indústrias de ferro, que devem ser respondidas e, assim, subsidiar futuras decisões governamentais em relação à qualidade ambiental e à saúde humana, uma vez que a internalização do PS nas células pulmonares pode causar problemas de saúde no sistema respiratório e demais órgãos, incluindo alergias, infecções pulmonares, doenças cardiovasculares, câncer e até mortes prematuras.

Os resultados referentes à dissociação em nanopartículas (SOUZA *et al.*, 2021a) e internalização do PS em células de pulmão humano (SOUZA *et al.*, 2022) foram publicados em revistas internacionais após a revisão de pares. Além dos dois artigos acima mencionados, mais um artigo em fase de revisão pelos coautores internacionais será disponibilizado após revisão de pares e efetiva publicação em revista internacional.

3.5 FINANCIAMENTO

Além dos recursos do projeto MAX 600, este estudo recebeu apporte financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP Proc. 2019/08491-0), Fundação de Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES), da Agência Nacional de Promoción Científica y Técnica e Secretaría de Ciencia y Tecnología Universidad Nacional de Córdoba. I.C. Souza recebeu bolsa de pós-doutorado (FAPESP, Proc. 2016/025257-2 e 2017/03165-1); M. Morozesk recebeu bolsa de pós-doutorado da FAPES e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico; I.N. Galter recebeu bolsa de doutorado da FAPES/CAPES; E. Z. recebeu bolsa de iniciação científica da FAPES; L.D. Rocha recebeu bolsa de pós-doutorado da FEST; P. Siqueira recebeu bolsa de doutorado da CAPES.

REFERÊNCIAS

ALEXANDRINA, E. C. *et al.* Analysis and visualization of multidimensional time series: Particulate matter (PM10) from São Carlos-SP (Brazil). **Atmospheric Pollution Research**, v. 10, n. 4, p. 1299-1311, jul. 2019.

ARICK, D. Q. *et al.* Effects of nanoparticles on the mechanical functioning of the lung. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 225, p. 218-228, nov. 2015.

BADILLO-CASTAÑEDA, C. T. *et al.* Heavy metal content in PM 2.5 air samples collected in the metropolitan area of Monterrey, México. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, v. 21, n. 8, p. 2022-2035, 17 nov. 2015.

BAKER, T. J.; TYLER, C. R.; GALLOWAY, T. S. Impacts of metal and metal oxide nanoparticles on marine organisms. **Environmental Pollution**, v. 186, p. 257-271, mar. 2014.

BEIJER, E. *et al.* Sarcoidosis in a patient clinically diagnosed with silicosis; is silica associated sarcoidosis a new phenotype? **Respiratory Medicine Case Reports**, v. 28, p. 100906, 2019.

BINHI, V. Do naturally occurring magnetic nanoparticles in the human body mediate increased risk of childhood leukaemia with EMF exposure? **International Journal of Radiation Biology**, v. 84, n. 7, p. 569-579, jan. 2008.

BONDY, S. C.; CAMPBELL, A. Aluminum and neurodegenerative diseases. In: **Advances in Neurotoxicology**. [s.l.] Elsevier, 2017. v. 1. p. 131-156.

BOURDREL, T. *et al.* Cardiovascular effects of air pollution. **Archives of Cardiovascular Diseases**, v. 110, n. 11, p. 634-642, nov. 2017.

BRADY, C. A.; ATTARDI, L. D. p53 at a glance. **Journal of Cell Science**, v. 123, n. 15, p. 2527-2532, 1 ago. 2010.

BROUGH, D.; JOUHARA, H. The aluminium industry: A review on state-of-the-art technologies, environmental impacts and possibilities for waste heat recovery. **International Journal of Thermofluids**, v. 1-2, p. 100007, fev. 2020.

CERECEDA-BALIC, F. *et al.* Emission factors for PM2.5, CO, CO₂, NO_x, SO₂ and particle size distributions from the combustion of wood species using a new controlled combustion chamber 3CE. **Science of The Total Environment**, v. 584-585, p. 901-910, abr. 2017.

CHADWICK, O. A. *et al.* Changing sources of nutrients during four million years of ecosystem development. **Nature**, v. 397, n. 6719, p. 491-497, fev. 1999.

CHAN, E. P. *et al.* Effects of titanium(iv) ions on human monocyte-derived dendritic cells. **Metalomics**, v. 1, n. 2, p. 166, 2009.

CLEAVER, A. L. *et al.* Long-term exposure of mesothelial cells to SV40 and asbestos leads to malignant transformation and chemotherapy resistance. **Carcinogenesis**, v. 35, n. 2, p. 407-414, 1 fev. 2014.

COLLINS, A. R. *et al.* The comet assay: topical issues. **Mutagenesis**, v. 23, n. 3, p. 143-151, 17 fev. 2008.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 03, de 22 de agosto de 1990**. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR 1990. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>. Acesso em: 7 fev. 2021.

DA COSTA E OLIVEIRA, J. R. *et al.* Ultrafine particles and children's health: Literature review. **Paediatric Respiratory Reviews**, v. 32, p. 73-81, nov. 2019.

DE OLIVEIRA GALVÃO, M. F. *et al.* Genotoxicity and DNA damage signaling in response to complex mixtures of PAHs in biomass burning particulate matter from cashew nut roasting. **Environmental Pollution**, v. 256, p. 113381, jan. 2020.

DE SOUZA CARVALHO, C.; DAUM, N.; LEHR, C.-M. Carrier interactions with the biological barriers of the lung: Advanced in vitro models and challenges for pulmonary drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 75, p. 129-140, ago. 2014.

DO CARMO, T. L. L. *et al.* Reactive oxygen species and other biochemical and morphological biomarkers in the gills and kidneys of the Neotropical freshwater fish, *Prochilodus lineatus*, exposed to titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 23, p. 22963-22976, ago. 2018.

EVANS, C. W. *et al.* Multimodal analysis of PEI-mediated endocytosis of nanoparticles in neural cells. **ACS Nano**, v. 5, n. 11, p. 8640-8648, 22 nov. 2011.

FEOKTISTOVA, M.; GESERICK, P.; LEVERKUS, M. Crystal violet assay for determining viability of cultured cells. **Cold Spring Harbor Protocols**, v. 2016, n. 4, p. pdb.prot087379, abr. 2016.

FIGUEIREDO, C. *et al.* Accumulation, elimination and neuro-oxidative damage under lanthanum exposure in glass eels (*Anguilla anguilla*). **Chemosphere**, v. 206, p. 414-423, set. 2018.

FILELLA, M.; RODRÍGUEZ-MURILLO, J. C. Less-studied TCE: are their environmental concentrations increasing due to their use in new technologies? **Chemosphere**, v. 182, p. 605-616, set. 2017.

GEISER, M. *et al.* Ultrafine particles cross cellular membranes by nonphagocytic mechanisms in lungs and in cultured cells. **Environmental Health Perspectives**, v. 113, n. 11, p. 1555-1560, nov. 2005.

GOZZI, F. *et al.* Current Status of Particulate Matter Pollution in Europe and Future Perspectives: a Review. **Journal of Materials and Environmental Sciences**, p. 9, 2017.

HOU, X. *et al.* Lipid Uptake by alveolar macrophages drives fibrotic responses to silica dust. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 399, dez. 2019.

HU, P. *et al.* Electrochemical corrosion behavior of platinum-coated lanthanum doped titanium-zirconium-molybdenum alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 706, p. 305-311, jun. 2017.

INSTITUTO DE MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS (IEMA) - **Relatórios de Qualidade do Ar**. Disponível em: <https://iema.es.gov.br/qualidadedoar/relatorios>.

KAHRU, A.; DUBOURGUIER, H.-C. From ecotoxicology to nanoecotoxicology. **Toxicology**, v. 269, n. 2-3, p. 105-119, 10 mar. 2010.

LIMA, I.V.; PEDROZO, M.F.M. Brasil, Governo do Estado da Bahia, 2001. Ecotoxicologia do ferro e seus compostos. **Volume 4 de Cadernos de Referência Ambiental**. CRA 112p.

LIPPmann, M.; YEATES, D. B.; ALBERT, R. E. Deposition, retention, and clearance of inhaled particles. **Occupational and Environmental Medicine**, v. 37, n. 4, p. 337-362, 1 nov. 1980.

LYNCH, K. M.; MCIVER, F. A. Pneumoconiosis from exposure to kaolin dust kaolinosis. **The American Journal of Pathology**, v. 30, n. 6, p. 1117-1127, dez. 1954.

MACHADO, M. *et al.* A new methodology to derive settleable particulate matter guidelines to assist policy-makers on reducing public nuisance. **Atmospheric Environment**, v. 182, p. 242-251, jun. 2018.

MOHAMMED, G.; KARANI, G.; MITCHELL, D. Trace elemental composition in PM10 and PM2.5 collected in Cardiff, Wales. **Energy Procedia**, v. 111, p. 540-547, mar. 2017.

MOROZESK, M. *et al.* Interactions of oxidized multiwalled carbon nanotube with cadmium on zebrafish cell line: The influence of two co-exposure protocols on in vitro toxicity tests. **Aquatic Toxicology**, v. 200, p. 136-147, jul. 2018.

MOROZESK M, *et al.* Air pollution by particulate matter of an iron mining city: characterization, cell uptake and cytotoxicity effects of nanoparticles in human lung cells. **Environmental Advances**, v. 6, p. 100125, dez. 2021.

MOROZESK, M. *et al.* **Air pollution by particulate matter of an iron mining city:** characterization, cell uptake and cytotoxicity effects of nanoparticles in human lung cells. 2021. Unpushid data.

OMODARA, L. *et al.* Recycling and substitution of light rare earth elements, cerium, lanthanum, neodymium, and praseodymium from end-of-life applications - A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 236, p. 117573, nov. 2019.

PEIXOTO, M. S.; DE OLIVEIRA GALVÃO, M. F.; BATISTUZZO DE MEDEIROS, S. R. Cell death pathways of particulate matter toxicity. **Chemosphere**, v. 188, p. 32-48, dez. 2017.

PIETROPAOLI, A. P. *et al.* Pulmonary function, diffusing capacity, and inflammation in healthy and asthmatic subjects exposed to ultrafine particles. **Inhalation Toxicology**, v. 16, n. sup1, p. 59-72, jan. 2004.

PROSPERO, J. M. Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the NIMBUS 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. **Reviews of Geophysics**, v. 40, n. 1, p. 1002, 2002.

QUEROL, X. *et al.* Mineral composition of atmospheric particulates around a large coal-fired power station. **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 21, p. 3557-3572, nov. 1996.

RAVI, S. *et al.* Aeolian processes and the biosphere. **Reviews of Geophysics**, v. 49, n. 3, p. RG3001, 3 ago. 2011.

REPETTO, G.; DEL PESO, A.; ZURITA, J. L. Neutral red uptake assay for the estimation of cell viability/cytotoxicity. **Nature Protocols**, v. 3, n. 7, p. 1125-1131, jun. 2008.

ROOS, W. P.; THOMAS, A. D.; KAINA, B. DNA damage and the balance between survival and death in cancer biology. **Nature Reviews Cancer**, v. 16, n. 1, p. 20-33, jan. 2016.

SÁNCHEZ-PIÑERO, J. *et al.* Inhalation bioaccessibility estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric particulate matter (PM10): Influence of PM10 composition and health risk assessment. **Chemosphere**, v. 263, p. 127847, jan. 2021.

SANTOS, J. M. *et al.* Source apportionment of settleable particles in an impacted urban and industrialized region in Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 27, p. 22026-22039, set. 2017.

SENTHILKUMAR, S. *et al.* Characterization and genotoxicity evaluation of particulate matter collected from industrial atmosphere in Tamil Nadu State, India. **Journal of Hazardous Materials**, v. 274, p. 392-398, jun. 2014.

SINGH, N. P. *et al.* A simple technique for quantitation of low levels of DNA damage in individual cells. **Experimental Cell Research**, v. 175, n. 1, p. 184-191, mar. 1988.

SOUZA, I. DA C. *et al.* Interrogating pollution sources in a mangrove food web using multiple stable isotopes. **Science of The Total Environment**, v. 640-641, p. 501-511, nov. 2018.

SOUZA, I. DA C. *et al.* Nanoparticle transport and sequestration: Intracellular titanium dioxide nanoparticles in a neotropical fish. **Science of The Total Environment**, v. 658, p. 798-808, mar. 2019.

SOUZA, I. DA C. *et al.* Atmospheric particulate matter from an industrial area as a source of metal nanoparticle contamination in aquatic ecosystems. **Science of The Total Environment**, v. 753, p. 141976, jan. 2021a.

SOUZA, I. DA C. *et al.* Trophic transfer of emerging metallic contaminants in a neotropical mangrove ecosystem food web. **Journal of Hazardous Materials**, v. 408, p. 124424, abr 2021b.

SOUZA, I. DA C. *et al.* Different trophodynamics between two proximate estuaries with differing degrees of pollution. **Science of The Total Environment**, v. 770, p. 144651, maio 2021c.

SOUZA, I. DA C. *et al.* Metallic nanoparticle contamination from environmental atmospheric particulate matter in the last slab of the trophic chain: Nanocrystallography, subcellular localization and toxicity effects. **Science of The Total Environment**, v. 814, p. 152685, mar. 2022.

STEENLAND, K.; STAYNER, L. Silica, asbestos, man-made mineral fibers, and cancer. **Cancer Causes and Control**, v. 8, n. 3, p. 491-503, 1997.

STOUT, J. E.; ZOBECK, T. M. The wolfforth field experiment: a wind erosion study. **Soil Science**, v. 161, n. 9, p. 616-632, set. 1996.

TIWARY, A.; WILLIAMS, I.; COLLS, J. Air pollution: measurement, modelling and mitigation. [s.l.] CRC Press, 2018. v. 1

TORRES-ÁVILA, J. F. *et al.* Systems chemo-biology analysis of DNA damage response and cell cycle effects induced by coal exposure. **Genetics and Molecular Biology**, v. 43, n. 3, p. e20190134, 2020.

ULLMAN, E. *et al.* Autophagy promotes necrosis in apoptosis-deficient cells in response to ER stress. **Cell Death & Differentiation**, v. 15, n. 2, p. 422-425, fev. 2008.

VELALI, E. *et al.* Cytotoxicity and genotoxicity induced in vitro by solvent-extractable organic matter of size-segregated urban particulate matter. **Environmental Pollution**, v. 218, p. 1350-1362, nov. 2016.

WALTON, J. R. Bioavailable Aluminum: Its Effects on Human Health. In: **Encyclopedia of Environmental Health**. [s.l.] Elsevier, 2011. p. 331-342.

WANG, W. *et al.* The impact of nanoparticle shape on cellular internalisation and transport: what do the different analysis methods tell us? **Materials Horizons**, v. 6, n. 8, p. 1538-1547, 2019.

WEINER, B.B.; TSCHARNUTER, W.W.; FAIRHURST, D. Zeta potential: a new approach. **Canadian Mineral Analysts Meeting**, v. 12, 1993.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Health risk of particulate matter from long-range transboundary air pollution**. 2006. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/107691>. Acesso em: 3 ago. 2020.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Ambient air pollution**: a global assessment of exposure and burden of disease. 2016. Disponível em: <https://www.who.int/phe/publications/air-pollution-global-assessment/en/>. Acesso em: 3 ago. 2020.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Mortality and burden of disease from ambient air pollution**. 2018. Disponível em: http://www.who.int/gho/phe/outdoor_air_pollution/burden/en/. Acesso em: 3 ago. 2020.

XING, J. *et al.* Atmospheric wet deposition of dissolved trace elements to Jiaozhou Bay, North China: Fluxes, sources and potential effects on aquatic environments. **Chemosphere**, v. 174, p. 428-436, maio 2017.

YAN, S. *et al.* Emerging Contaminants of environmental concern: source, transport, fate, and treatment. **Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management**, v. 14, n. 1, p. 2-20, 1 jan. 2010.

ZHAO, Y. *et al.* Silica particles disorganize the polarization of pulmonary macrophages in mice. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 193, p. 110364, abr. 2020.

ZHENG, R. *et al.* NLRP3 inflammasome activation and lung fibrosis caused by airborne fine particulate matter. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 163, p. 612-619, nov. 2018.

ZOU, Y. *et al.* Water soluble and insoluble components of urban PM2.5 and their cytotoxic effects on epithelial cells (A549) *in vitro*. **Environmental Pollution**, v. 212, p. 627-635, maio 2016.

Capítulo 4

ESTUDO LONGITUDINAL SOBRE OS EFEITOS DA POLUIÇÃO DO AR NO SISTEMA RESPIRATÓRIO DE CRIANÇAS DO MUNICÍPIO DE VITÓRIA, ES - PROJETO RESPIRAR

Faradiba Sarquis Serpa, Valdério Anselmo Reisen, Higor Cotta,
José Geraldo Mill e Eliana Zandonade

4.1 O PROJETO RESPIRAR

Estudos realizados na Região da Grande Vitória (RGV) nas últimas décadas revelaram a coexistência de alta prevalência de doenças respiratórias em crianças e adolescentes e condições ambientais desfavoráveis, provavelmente devido ao aumento do tráfego veicular e à existência de indústrias com potencial poluidor dentro da malha urbana. Nesse contexto, surgiu o tema central do projeto RespirAR com o objetivo de avaliar os efeitos de poluentes atmosféricos na função pulmonar de crianças e adolescentes de Vitória.

As características e a complexidade da questão demandaram a participação de uma equipe multidisciplinar que formulou e respondeu a hipóteses que puderam contribuir para melhor compreensão dos efeitos dos poluentes atmosféricos no sistema respiratório das crianças e adolescentes na Região da Grande Vitória.

O crescimento econômico e industrial geralmente vem associado a um aumento nas emissões de poluentes atmosféricos e deterioração da qualidade do ar, tornando-se um problema de saúde pública. No Brasil, a população urbana aumentou de 31% em 1940 para 84% em 2010 (IBGE 2015). A migração da população para o ambiente urbano ampliou a exposição aos poluentes atmosféricos, o que pode ter contribuído para a maior prevalência de sintomas respiratórios. Nesse contexto, surgiram evidências de que os poluentes atmosféricos aumentam desfechos relacionados ao sistema respiratório, como doenças alérgicas, como rinite e asma, maior frequência e gravidade de infecções, dentre outros, por exemplo (GAUDERMAN *et al.*, 2000; LINARES *et al.*, 2010; BALDACCI *et al.*, 2015).

O crescimento na prevalência de asma e rinite alérgica não pode ser explicado somente por fatores genéticos, pois coincide com o processo de industrialização e aumento do tráfego veicular (ANDERSON; FAVARATO; ATKINSON, 2013). Portanto, a poluição atmosférica passou a ser considerada como um potencial fator de risco para o desenvolvimento e agravamento dessas doenças, principalmente na população infantil, mais vulnerável aos efeitos dos poluentes devido às características anatômicas das vias respiratórias, à imaturidade do sistema imunológico e à maior exposição por permanecer por mais tempo ao ar livre.

As evidências mais consistentes dos efeitos da poluição atmosférica na saúde derivam de estudos de função pulmonar (GAUDERMAN *et al.*, 2000; ALLEN *et al.*, 2008; LINARES *et al.*, 2010; GEHRING *et al.*, 2013; GUERRA *et al.*, 2013; RICE *et al.*, 2013; LI *et al.*; 2014; CHEN *et al.*, 2018). O estresse oxidativo produzido pelos poluentes causa inflamação nas vias aéreas e nos pulmões, comprometendo a respiração a curto e longo prazo (ANDERSON; FAVARATO; ATKINSON, 2013).

Na RGV, concomitantemente ao aumento da frota veicular, existe um complexo industrial e portuário dentro da malha urbana, o que tem estimulado a realização de vários estudos visando estabelecer associações entre poluição do ar e doenças respiratórias. Entretanto, até o momento, os desfechos mais usados têm sido o grau de incômodo, hospitalizações e atendimentos de urgência

(RONCHI, 2002; CASTRO *et al.*, 2007; MIRANDA, 2008; SOUZA *et al.*, 2014; NASCIMENTO *et al.*, 2014; MELO, 2015; FREITAS *et al.*, 2016).

Froes Asmus *et al.* (2016) analisaram 17 estudos de séries temporais realizados em áreas urbanas do sudeste do Brasil. Os autores observaram risco aumentado para sibilância, asma e pneumonia em crianças e adolescentes que residiam em áreas com altas concentrações de NO₂ e O₃ e redução na medida de pico de fluxo expiratório (PFE) em crianças expostas ao MP₁₀, MP_{2,5} e *black carbon* (fuligem). Os estudos realizados no Rio de Janeiro e em São Paulo evidenciaram diminuição da função pulmonar relacionada à exposição do MP₁₀ e NO₂, embora estivessem dentro dos padrões da legislação vigente na maior parte do tempo. Em estudo na Grande Vitória, Souza *et al.* (2014) avaliaram o número de hospitalizações por doenças respiratórias no período de 2005 a 2010 e observaram que o aumento de 10,49 µg/m³ nos níveis de MP₁₀ aumentava o risco relativo em 3%, mesmo considerando o MP₁₀ dentro dos limites recomendados pela legislação vigente na época, a Conama 03, de 1990. Atualmente, a legislação pertinente é a Conama 491, de 2018.

No município de Vitória, Miranda (2008) constatou associação significativa entre prevalência de sintomas de asma e rinite e local de moradia próximo à área industrial. Castro *et al.* (2007) observaram que a distribuição espacial dos casos de doenças respiratórias em menores de 6 anos estava relacionada aos níveis de MP₁₀ e condições socioambientais precárias. Ronchi (2002) também constatou associação positiva entre a concentração de poluentes e o número de hospitalizações de crianças por causas respiratórias.

Entretanto, a maioria dos estudos feitos até aqui utilizaram dados secundários dos Sistemas de Informação em Saúde (SNIS). Esses dados apresentam a vantagem de ampla cobertura populacional, baixo custo de coleta e facilidade de seguimento longitudinal. Porém, as limitações decorrem da falta da padronização na coleta, das dificuldades de se manter padrões estáveis de registros ao longo do tempo e em diferentes locais, assim como a falta de informações importantes para as análises de associação (COELI, 2010). Esses entraves mostraram a necessidade de se realizarem estudos com dados primários de saúde coletados diretamente em pacientes, com o objetivo de se quantificar com maior precisão os efeitos da poluição atmosférica sobre o sistema respiratório.

Nesse contexto, surgiu a proposta do projeto RespirAR, que foi avaliar, de forma temporal e longitudinal, os efeitos do MP₁₀, MP_{2,5} e SO₂ sobre a função pulmonar de crianças e adolescentes residentes na região da Enseada do Suá, município de Vitória, onde a concentração desses poluentes pudesse ser medida com maior grau de confiabilidade e precisão.

4.2 MÉTODO DE ESTUDO PARA REALIZAÇÃO DO PROJETO RESPIRAR

O projeto consistiu em estudo longitudinal com coleta de dados entre junho de 2016 e setembro de 2017. Foram incluídos crianças e adolescentes de 7 a 18 anos, cadastrados no programa Estratégia de Saúde da Família (ESF) e residentes no entorno (< 2 km) da estação de monitora-

mento da qualidade do ar da Enseada do Suá, dentro da área de abrangência da Unidade de Saúde (US) Praia do Suá.

4.2.1 Área de estudo

A área de estudo foi a região de abrangência da US Praia do Suá, no entorno da estação de monitoramento Enseada do Suá. Os critérios de seleção da região foram:

- i. Localização a menos de 2 km da estação de monitoramento da qualidade do ar Enseada do Suá.
- ii. A Estação Enseada do Suá é a principal da rede de monitoramento instalada, pois está localizada em um ponto estratégico da Grande Vitória, sendo diretamente influenciada pelas emissões industriais da Ponta de Tubarão e pelas emissões por tráfego veicular em seu entorno (IEMA 2017).
- iii. A estação de monitoramento da Enseada do Suá é a única do município que, na época da pesquisa, media todos os poluentes monitorados pela RAMQAr, incluindo o MP_{2,5} (IEMA 2017).
- iv. Na região da Enseada do Suá, é grande o incômodo gerado pela presença constante de material particulado, conforme estudo reportado por Melo (2015).

4.2.2 Amostras de crianças e adolescentes

O tamanho da amostra foi calculado para uma prevalência esperada de 30% de doenças respiratórias na população-alvo, com erro amostral de 5% e nível de significância de 5%. Considerou-se ainda o efeito de desenho igual a 1,5 (EPIDAT, versão 3.0).

4.2.3 Coleta dos dados

A coleta de dados foi realizada em duas fases. A primeira teve como objetivo caracterizar a população elegível quanto à presença de sintomas sugestivos de doença respiratória crônica (asma e rinite). Os agentes comunitários de saúde levaram convites aos pais ou responsáveis para uma reunião na US. Na reunião, eles receberam informações sobre a pesquisa e o Termo de Consentimento Livre e Esclarecido (TCLE) para que avaliassem a possibilidade de seus filhos participarem. Após concordarem e assinarem o TCLE, os pais das crianças e adolescentes receberam o Termo de Assentimento (TA) a ser assinado pelo participante da pesquisa. Os pais/responsáveis das crianças preencheram os questionários de asma e rinite do *International Study of Asthma and Allergy in Childhood* (ISAAC) validado para o português (SOLÉ *et al.*, 2001; VANNA *et al.*, 2001). Os adolescentes preencheram os próprios questionários no domicílio.

Após a análise dos dados, foram calculadas as prevalências de sintomas de asma e rinite na população elegível. As crianças e adolescentes foram divididos em três grupos: Grupo 1, sem

doença respiratória; Grupo 2, com asma ou asma e rinite; e Grupo 3, com rinite. De cada grupo foram sorteados 50 indivíduos que foram convidados a participar da segunda fase da pesquisa. A distribuição geográfica dos participantes está representada na Figura 4.1.

Figura 4.1 - Distribuição geográfica dos participantes da pesquisa



Os pontos pretos correspondem às residências dos participantes da pesquisa e o ponto vermelho à localização da estação da RAMQAr.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Na segunda fase da coleta de dados, as crianças e adolescentes, com e sem doença respiratória, foram avaliados mensalmente quanto à função pulmonar de julho a dezembro de 2017.

Os pais ou responsáveis das crianças e adolescentes sorteados foram convidados a comparecer à US e foram esclarecidos sobre a continuidade do estudo e necessidade de responderem a

um novo questionário, de coletar sangue e comparecer mensalmente à US durante um período de seis meses para realização de exame de função pulmonar. Todos foram entrevistados por um pesquisador responsável para preenchimento do questionário com questões referentes a dados socio-epidemiológicos, do ambiente domiciliar e peridomiciliar e dados clínicos. As crianças e adolescentes foram orientados quanto à necessidade de realizarem o exame de espirometria e o preenchimento de uma ficha com os desfechos clínicos em todas as visitas.

4.2.4 Avaliação inicial e monitoramento

Realizou-se uma avaliação laboratorial por meio de hemograma para mensurar o número de eosinófilos periféricos, dosagem de IgE total e IgE específicas para ácaros (*Blomia tropicallis*, *Dermatophagoides pteronyssinus*, *Blatella germanica* e pó doméstico), fungos mix e pólens. Os exames foram realizados pelo laboratório da Central Sorológica de Vitória (CSV) com o apoio da empresa Thermo Fisher Scientific, Brasil.

A avaliação da função pulmonar foi efetuada mensalmente por espirometria (espirômetro KokoÒ, software PDS Instrumentation, Inc., Louisville, CO, EUA) (Figura 4.2). O aparelho era calibrado antes de cada turno de espirometrias com seringa acurada e validada pelo Inmetro®. Os exames foram realizados seguindo as recomendações das Diretrizes Brasileiras para Testes de Função Pulmonar (SBPT, 2002) e da *American Thoracic Society* (ATS, 1995). Foram avaliados fluxos e volumes pulmonares de cada exame que atendeu aos critérios de aceitabilidade e reproduzibilidade (SBPT, 2002).



Figura 4.2 - Exame de espirometria realizado em um dos participantes da pesquisa

Fonte: Elaborado pelos autores.

O valor percentual do Volume Expiratório Forçado no Primeiro Segundo-VEF₁ em relação ao valor previsto (VEF₁%) foi o parâmetro utilizado para relacionar a função pulmonar com as concentrações dos poluentes, pois permite avaliar o grau de resistência ao fluxo de ar. O VEF₁ é a quantidade de ar eliminada no primeiro segundo da manobra expiratória forçada e o valor de 80% do previsto é o limite inferior de normalidade (SBPT, 2002).

4.2.5 Monitoramento da qualidade do ar

As concentrações dos poluentes atmosféricos foram obtidas dos registros da estação RA-MQAr, Enseada do Suá. Foram avaliadas as concentrações médias horárias de MP₁₀, MP_{2,5} e SO₂ em micrograma por metro cúbico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

4.2.6 Parâmetros meteorológicos

A temperatura e a umidade relativa do ar foram obtidas da Rede de Monitoramento de Temperatura (REDMET) situada no Aeroporto de Vitória, distante 7,5 km da área do estudo e disponibilizadas pelo Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPTEC). Foram calculadas as médias aritméticas das medidas de umidade relativa do ar, expressa em porcentagem (%) e temperatura (máxima, média e mínima) expressa em graus Celsius (°C).

4.2.7 Modelagem estocástica

Para análise da relação entre função pulmonar, concentração de poluentes, temperatura e umidade, foi empregado um Modelo Linear Misto (MLM) que permitiu analisar dados longitudinais não balanceados e incorporou a dependência e a estrutura de correlação dos erros, propriedades que, em geral, não satisfazem as suposições clássicas dos modelos de regressão linear e de séries temporais multivariadas. O MLM é um modelo de regressão que preenche os critérios necessários para as características descritas para os dados longitudinais em estudo e foi utilizado para avaliar a relação entre a variável resposta que é a porcentagem do VEF₁ e co-variáveis em dados agrupados de acordo com uma ou mais categorias, observados ao longo do tempo e com medidas repetidas (PINHEIRO, 2000; VERBEKE; MOLENBERGHS, 2000). O MLM possibilita que os coeficientes da regressão variem entre os indivíduos e tem sido utilizado em estudos que avaliam o efeito dos poluentes na função pulmonar (BROWN; PRESCOTT, 2006; RICE *et al.*, 2013). Esse modelo permite não só descrever a tendência temporal levando em conta a correlação que existe entre medidas sucessivas, como também estimar a variação na medida basal e a taxa de mudança ao longo do tempo. O modelo assume que o padrão de alteração na resposta individual, avaliado pelo comportamento das variáveis respostas, tem a mes-

ma forma funcional para todos os indivíduos, mas que estes podem apresentar comportamento longitudinal diferente. Isso faz com que cada indivíduo tenha a sua própria curva especificada pelos coeficientes da regressão (VERBEKE; MOLENBERGHS, 2000; BROWN; PRESCOTT, 2006; FAUSTO *et al.*, 2008).

No MLM, as covariáveis (concentração de poluentes) são incluídas individualmente, entretanto, a existência de multicolinearidade pode ocasionar resultados equivocados. Porém, as pessoas são expostas simultaneamente a diversos poluentes e essa combinação pode amplificar ou subestimar os efeitos desses poluentes sobre os desfechos de saúde. Assim, investigar os efeitos da exposição aos diversos poluentes, em conjunto, é útil por duas razões: (i) pode fornecer uma melhor compreensão dos potenciais efeitos individuais e interações entre os poluentes; e (ii) pode facilitar a interpretação dos efeitos, gerando informações que podem melhorar a gestão da qualidade do ar (JANDAROV, 2017).

Nesse contexto, a Análise de Componentes Principais (ACP) permitiu avaliar os efeitos da combinação de diferentes poluentes sobre desfechos em saúde. A ACP é uma técnica estatística de análise múltipla que, além de solucionar a multicolinearidade, reduz a dimensionalidade do espaço matricial dos dados. Avaliar os efeitos dos poluentes na saúde por meio da ACP pode ser mais interpretável e viável do que analisar os efeitos isolados de apenas um poluente (ROBERTS; MARTIN; 2006; SOUZA *et al.*, 2014).

As análises efetuadas foram realizadas no software R 3.4.1 (R Development Core Team, 2014).

4.2.8 Aspectos éticos

O estudo foi aprovado pelo Comitê de Ética e Pesquisa da Escola Superior de Ciências da Santa Casa de Misericórdia de Vitória-ES, CAAE 53176915.8.0000.5065 e pela Secretaria Municipal de Saúde de Vitória, por meio da Escola Técnica do Sistema Único de Saúde (ETSUS).

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Análise descritiva dos dados coletados

Um total de 770 crianças e adolescentes residentes até dois quilômetros da estação de monitoramento Enseada do Suá foram convidados para o estudo. Destes, 581 (75,4%) responderam aos questionários ISAAC. As crianças e adolescentes que responderam ‘sim’ às questões sobre ter apresentado crise de chiado no último ano e sintomas de rinite sem gripe associada no último ano foram considerados prováveis indivíduos com asma e rinite alérgica, respectivamente.

Na faixa etária de 7 a 12 anos, 63 (24%) apresentaram prováveis sintomas de asma e 117 (44%) de rinite alérgica. Ao associarmos sintomas nasais e oculares, 66 (25%) crianças relataram sintomas indicativos de provável rinoconjuntivite alérgica. Na faixa etária de 13 a 18 anos, 63 (20%) adolescentes indicaram provável sintomas de asma e 136 (43%) de provável rinite alérgica. Ao vincularmos sintomas nasais com os oculares, 84 (26%) adolescentes apresentaram sintomas indicativos de provável rinoconjuntivite alérgica.

Considerando toda a amostra, a predominância de sintomas de asma foi de 22% e de rinite, 44%, resultado similar ao observado na análise por faixa etária. Esses resultados são semelhantes aos descritos em estudo prévio realizado em Vitória, no qual foram avaliados 2.452 escolares de 6 e 7 anos e as prevalências de asma e rinite foram 26,5% e 46,7%, respectivamente (SERPA *et al.*, 2014). Esses percentuais corresponderam às mais altas predominâncias observadas em diferentes cidades do Brasil que participaram do estudo ISAAC, o que sugere a possibilidade de existência de algum fator de risco local na região da Grande Vitória.

Das 150 crianças sorteadas nos grupos asma, asma e rinite, e sem doença respiratória, 104 (69%) aceitaram participar das avaliações mensais. Ao longo do estudo 21 foram excluídas por mudança de endereço ou desistência, restando 83 participantes com todas as avaliações feitas entre julho e dezembro/2017. A média de idade do grupo total foi de 11,2 anos, 44 (53%) eram do sexo feminino, 42%, brancos, 32 (38,5%) apresentavam asma, 32 (38,5%), rinite, e 19 (23%) não exibiam doença respiratória. Estavam expostos a tabagismo passivo 27% das crianças e adolescentes e 58% tinham cães, gatos ou pássaros no domicílio. Na Tabela 1 são demonstradas as características demográficas de 83 crianças e adolescentes, nas análises de função respiratória, uma criança foi excluída porque os exames de espirometria não preencherem critérios de aceitabilidade.

Ao compararmos os grupos de crianças e adolescentes com asma, rinite e sem doença quanto às variáveis descritas na Tabela 4.1, observamos que houve diferença estatisticamente significante entre os grupos somente quanto ao tipo de parto. Apenas 26% das crianças sem doença respiratória nasceram de parto cesárea, enquanto nos grupos com asma e/ou rinite, este percentual foi de 35% e 59%, respectivamente. Existem evidências de que crianças nascidas por cesariana têm risco aumentado de desenvolver asma, rinite alérgica e outras doenças do sistema imunológico (RENZ-POLSTER *et al.*, 2005; THAVAGNANAM *et al.*, 2008). Sevelsted *et al.* (2015) analisaram o risco de doença crônica em nascidos por cesariana com base em dados de 35.000 registros de nascimentos da Dinamarca. Observaram que nascer por cesariana aumentou o risco de asma e de outras doenças imunológicas, como artrite juvenil, doença inflamatória intestinal, imunodeficiências e leucemia. As doenças do sistema imunológico resultam da interação entre fatores genéticos e ambientais e, nesse contexto, especula-se que o parto natural proporcionaria diferenças no microbioma do recém-nascido, que contribuiriam para uma menor chance de desenvolver doenças alérgicas, incluindo asma e rinite (BISGAARD *et al.*, 2011).

Tabela 4.1 - Características demográficas da amostra estudada considerando os grupos asma, rinite e sem doença

Variável	Categoria	Total		Rinite		Asma e rinite		Sem doença		p-valor
		n*	%	n	%	n	%	n	%	
Sexo	masculino	39	47	16	50	18	56	5	26	0,107
	feminino	44	53	16	50	14	44	14	74	
Cor/raça	branco	36	43	11	34	17	53	8	42	0,206
	pardo	25	30	10	31	11	34	4	21	
	negro	22	27	11	34	4	13	7	37	
Sempre residiu bairro	não	27	33	10	31	11	34	6	32	0,960
	sim	56	67	22	69	21	66	13	68	
Tipo de parto	normal	47	57	13	41	20	65	14	74	0,041
	cesárea	35	43	19	59	11	35	5	26	
Aleitamento	não	4	5	2	6	1	3	1	5	0,853
	sim	78	95	30	94	30	97	18	95	
Tempo aleitamento (meses)	< 6	16	21	5	17	8	27	3	18	0,585
	6-12	24	31	9	30	11	37	4	24	
	> 12	37	48	16	53	11	37	10	59	
Animais na casa	não	35	42	15	47	12	38	8	42	0,750
	sim	48	58	17	53	20	63	11	58	
Tabagismo passivo	não	61	73	26	81	21	66	14	74	0,367
	sim	22	27	6	19	11	34	5	26	
Fumo gravidez	não	69	83	27	84	27	84	15	79	0,857
	sim	14	17	5	16	5	16	4	21	

p-valor do teste Qui-quadrado; *uma criança foi excluída, finalizando com n de 82

Fonte: Elaborado pelos autores.

Na avaliação das características clínicas e laboratoriais (Tabela 4.2), as dosagens de IgE total e IgEs específicas para os grupos de aeroalérgenos (*Blomia tropicalis*, *Dermatophagoides pteronyssinus*, *Dermatophagoides farinae*) foram significativamente mais elevadas nos grupos com asma e rinite do que no grupo sem doença respiratória. Fatores ambientais podem contribuir com doenças alérgicas respiratórias, por exemplo, exposição a poluentes extradomiciliares e aeroalérgenos e tabagismo passivo. A sensibilização alérgica avaliada por esses exames está fortemente associada à asma (OKSEL; CUSTOVIC, 2018). O número de eosinófilos periféricos é outro biomarcador relacionado às doenças alérgicas. Entretanto, nos indivíduos estudados não foram observadas diferenças entre os grupos.

Tabela 4.2 - Características clínicas e laboratoriais da população estudada considerando os grupos com sintomas de asma, rinite e sem sintoma

Variáveis	Total			Rinite			Asma e rinite			Sem doença			p-valor*
	Média	Mediana	DP	Média	Mediana	DP	Média	Mediana	DP	Média	Mediana	DP	
Idade (anos)	11,2	11,0	2,8	11,2	11,0	2,8	10,6	10,0	2,8	12,3	12,0	2,6	0,099
IgE total (KU/mL)	432,3	176,0	739,8	389,4	147,0	892,3	653,6	423,0	730,4	132,1	99,2	132,4	0,045
IgE barata (Pa)	0,6	0,1	1,9	1,0	0,1	2,9	0,5	0,1	0,9	0,1	0,1	0,1	0,282
IgE Hx2 (Bt, Dpt, Bg)	18,5	0,3	32,2	14,7	0,3	30,4	32,7	16,2	37,5	0,9	0,1	2,2	0,001
IgE Mx2 (Fungos mix)	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,239
IgE Gx2 (Gramíneas)	0,1	0,1	0,3	0,2	0,1	0,5	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,352
Eosinófilos (céls/mm ³)	459,4	439,5	344,4	422,9	460,5	270,4	544,7	476,0	382,3	367,7	248,0	384,5	0,206
Peso ao nascer (kg)	3249,0	3260,0	681,7	3108,0	3225,0	703,7	3362,1	3290,0	561,6	3313,9	3490,0	797,3	0,314
Peso corporal (kg)	43,3	41,0	13,6	45,5	43,0	13,8	40,0	36,5	13,9	45,2	43,0	12,3	0,216
Altura (m)	1,5	1,5	0,1	1,5	1,5	0,1	1,4	1,4	0,2	1,5	1,5	0,1	0,132
IMC	19,4	18,6	3,4	19,9	19,2	3,4	18,9	17,4	3,7	19,5	20,1	2,9	0,521

*p-valor do teste Anova; IgE: imunoglobulina E.; Bt = *Blomia tropicalis*, Dpt = *Dermatofagoides pteronyssinus*, Bg = *Blatela germâника*, Pa = *Periplaneta americana*

Fonte: Elaborado pelos autores.

Na Tabela 4.3 são demonstrados os percentuais médios (mínimos, médios, máximos) do VEF₁% das crianças e adolescentes durante os meses de julho a dezembro de 2017. O valor médio do VEF₁% para o período foi de 93%. Observa-se que ao longo dos meses houve redução no percentual médio de VEF₁%. Nas Tabelas 4.3 e 4.4 também são apresentadas as concentrações

médias (mínimas, médias, máximas) e mediana dos poluentes atmosféricos e dos parâmetros meteorológicos (temperatura e umidade) para todo o período estudado. As concentrações médias (mínimas, médias, máximas) e mediana dos poluentes, temperatura e umidade para o dia anterior ao da realização da espirometria estão resumidas na Tabela 4.5.

As concentrações médias de 24 horas para os poluentes no dia anterior à realização dos exames de espirometria foram de 18,73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o MP₁₀, 10,28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o MP_{2,5} e de 7,02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o SO₂. A concentração média dos poluentes não ultrapassou, na maioria dos dias, os limites da OMS para a média de 24 horas que são de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o MP₁₀, 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o MP_{2,5} e 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o SO₂. (WHO 2006). Apesar de as concentrações médias de 24 horas estarem dentro dos padrões da OMS e da legislação vigente no Brasil, foram registradas concentrações médias horárias altas durante o período, conforme descrito nas Tabelas 4.3 e 4.4.

Tabela 4.3 - Valores médios (mínimo, média, máximo) e mediana do VEF1% das crianças e adolescentes para os **três primeiros meses de estudo**, concentrações mínima, média, máxima e mediana) dos poluentes e dos parâmetros meteorológicos de julho a dezembro de 2017

Parâmetro	Mês 1				Mês 2				Mês 3			
	Mínima	Média	Media-na	Máxi-ma	Mínima	Média	Media-na	Máxi-ma	Mínima	Média	Media-na	Máxi-ma
VEF1,%	59	101,40	103,00	141,00	48,00	96,46	96,00	139,00	51,00	89,89	90,00	123,00
MP10 média mensal	19,82	20,06	20,07	20,53	20,31	22,38	22,65	22,88	20,85	21,34	21,41	21,87
MP10 média dia anterior	10,25	18,22	21,42	27,75	11,42	19,09	16,63	29,54	16,75	21,35	23,04	24,5
MP10 média dois dias anteriores	14,63	19,37	17,81	25,21	12,03	18,43	17,05	25,21	16,98	21,57	22,11	24,71
MP10 média três dias anteriores	15,92	20,52	20,18	23,85	12,88	19,01	18,74	25,40	17,24	21,44	20,67	24,32
MP10 média cinco dias anteriores	16,73	20,19	20,93	22,19	15,61	20,42	19,14	24,07	17,71	21,06	21,59	22,98
MP2,5 média mensal	10,24	10,39	10,43	10,45	9,59	10,87	11,09	11,17	8,67	8,801	8,80	9,15
MP2,5 média dia anterior	6,75	9,803	9,13	15,46	7,13	8,762	8,71	12,42	7,71	9,16	9	10,42
MP2,5 média dois dias anteriores	7,98	10,58	9,36	14,11	6,84	8,47	8,09	10,84	7,80	9,16	9,54	9,82

Parâmetro	Mês 1				Mês 2				Mês 3			
	Mínima	Média	Media-na	Máxi-ma	Mínima	Média	Media-na	Máxi-ma	Mínima	Média	Media-na	Máxi-ma
MP2,5 média três dias anteriores	9,06	10,92	10,60	13,78	7,09	8,72	8,56	10,29	8,20	9,08	9,10	9,75
MP2,5 média cinco dias anteriores	8,99	10,80	11,47	12,11	7,56	9,36	8,91	11,27	8,32	8,93	8,88	9,66
SO2 média mensal	5,08	5,68	5,63	6,18	4,23	4,37	4,35	4,70	6,57	6,95	6,76	8,36
SO2 média dia anterior	2,55	5,162	4,28	8,74	3,78	5,30	4,65	9,78	6,31	8,41	8,232	11,58
SO2 média dois dias anteriores	2,65	5,91	5,41	8,81	3,93	5,09	5,13	7,54	6,64	8,17	7,90	11,93
SO2 média três dias anteriores	4,52	6,04	6,02	8,78	3,97	5,15	5,18	6,89	7,23	8,54	8,79	11,71
SO2 média cinco dias anteriores	4,93	5,87	5,64	7,13	4,21	5,18	5,12	6,12	7,43	8,45	8,43	10,76
Temp. média mensal	21,26	21,65	21,75	22,01	21,2	21,29	21,27	21,52	21,66	21,78	21,75	22,37
Temp. média dia anterior	20,42	21,03	20,7	22,29	19,47	21,2	21,76	23,92	21,63	22,46	22,49	25,41
Temp. média dois dias anteriores	20,63	21,09	21,14	21,56	19,65	21,21	21,24	23,66	21,61	22,43	22,60	24,07
Temp. média três dias anteriores	20,5	21,11	21,25	21,70	20,45	21,38	21,13	23,57	21,98	22,43	22,67	23,25
Temp. média cinco dias anteriores	20,8	21,07	21,14	21,37	20,23	21,66	21,76	22,97	21,93	22,36	22,40	22,95
URA média mensal	83,32	85,06	84,68	86,37	79,92	81,65	81,44	83,03	80,37	81,32	81,17	82,31
URA média dia anterior	82,3	90,17	91,26	95,46	71,81	78,94	78,28	87,76	76,12	82,86	83,9	86,7
URA média dois dias anteriores	81,83	89,34	90,02	91,60	72,30	78,29	78,07	85,91	79,72	83,01	83,79	86,97

Parâmetro	Mês 1				Mês 2				Mês 3			
	Mínima	Média	Media-na	Máxi-ma	Mínima	Média	Media-na	Máxi-ma	Mínima	Média	Media-na	Máxi-ma
URA média três dias anteriores	81,98	89,11	89,05	91,61	73,08	78,13	78,21	84,81	81,11	82,73	82,10	85,81
URA média cinco dias anteriores	85,06	89,28	90,00	90,67	74,74	77,82	77,39	83,00	81,47	82,95	82,18	85,00

Fonte: Elaborado pelos autores.

Tabela 4.4 - Valores médios (mínimo, média, máximo) e mediana do VEF1% das crianças e adolescentes para os **três últimos meses de estudo**, concentrações (mínima, média, máxima e mediana) dos poluentes e dos parâmetros meteorológicos de julho a dezembro de 2017

Parâmetro	Mês 4				Mês 5				Mês 6			
	Mínima	Média	Media-na	Máxi-ma	Mínima	Média	Media-na	Máxi-ma	Mínima	Média	Media-na	Máxi-ma
VEF1,%	48,00	92,23	94,00	126,00	35	91,92	92	127	41	89,6	91	127,00
MP10 média mensal	19,03	19,15	19,10	19,48	19,12	19,22	19,17	19,32	17,35	17,72	17,78	18,18
MP10 média dia anterior	10,5	19,09	20,17	27,21	11,46	15,28	15,67	22,58	16,83	20,89	23,67	24,08
MP10 média dois dias anteriores	16,40	19,44	18,02	25,59	11,36	15,4	16,15	21,07	16,85	19,8	20,45	23,88
MP10 média três dias anteriores	15,36	19,29	18,71	23,60	13,31	16,58	15,10	21,57	16,92	18,88	19,26	21,53
MP10 média cinco dias anteriores	19,22	20,38	19,95	22,81	16,02	16,88	16,63	18,37	18,00	19,17	19,24	19,70
MP2,5 média mensal	10,77	11,32	11,05	12,07	12,48	12,60	12,59	12,73	10,93	11,27	11,31	11,43
MP2,5 média dia anterior	8,42	12,61	12,17	19	8,54	11,02	10,17	15,71	8	10,81	12,25	13,38
MP2,5 média dois dias anteriores	10,21	12,67	11,71	18,36	8,81	11,25	11,48	14,90	7,69	9,992	10,69	12,82

Parâmetro	Mês 4				Mês 5				Mês 6			
	Mínima	Média	Media-na	Máxi-ma	Mínima	Média	Media-na	Máxi-ma	Mínima	Média	Media-na	Máxi-ma
MP2,5 média três dias anteriores	10,61	12,47	12,93	16,93	10,11	12,02	11,11	15,17	8,03	9,40	9,59	11,21
MP2,5 média cinco dias anteriores	11,63	12,75	12,32	14,70	11,53	12,12	12,14	12,84	8,34	9,08	9,15	10,47
SO2 média mensal	8,17	8,65	8,63	8,94	6,22	6,41	6,41	6,49	20,59	21,09	21,31	21,59
SO2 média dia anterior	2,27	4,284	4,62	8,59	4,01	4,915	4,41	6,86	5,1	14,92	12,37	26,31
SO2 média dois dias anteriores	2,55	5,115	4,91	8,89	4,37	4,841	5,04	5,44	4,77	13,06	17,38	19,34
SO2 média três dias anteriores	4,03	5,84	5,09	9,24	5,20	5,41	5,42	5,64	5,65	23,75	15,71	38,96
SO2 média cinco dias anteriores	5,97	7,98	7,79	10,23	5,13	5,63	5,81	6,12	4,92	32,39	32,38	36,60
Temp. média mensal	23,81	24,19	23,85	24,98	24,47	24,51	24,50	24,56	24,96	25,04	25,04	25,17
Temp. média dia anterior	21,91	24,43	23,76	26,03	22,16	23,63	24,47	24,99	24,67	26,02	26,11	26,77
Temp. média dois dias anteriores	23,28	24,59	24,51	26,54	22,94	23,69	23,44	24,73	25,39	25,99	25,97	26,47
Temp. média três dias anteriores	22,82	24,67	25,15	26,60	23,21	23,82	23,53	24,62	25,51	25,80	25,85	26,68
Temp. média cinco dias anteriores	24,03	25,20	25,58	26,38	22,49	23,22	23,16	24,14	25,16	25,35	25,46	25,54
URA média mensal	78,65	80,00	80,25	80,64	80,44	80,88	81,05	81,16	82,66	82,89	82,87	83,49
URA média dia anterior	70,89	80,46	81,18	95,15	77,23	85,72	83,13	92,9	75,92	82,52	86,37	88,47
URA média dois dias anteriores	73,97	80,69	81,63	85,43	78,36	86,06	85,07	92,52	77,80	81,91	82,20	87,42

Parâmetro	Mês 4				Mês 5				Mês 6			
	Mínima	Média	Mediana	Máxima	Mínima	Média	Mediana	Máxima	Mínima	Média	Mediana	Máxima
URA média três dias anteriores	74,73	80,71	79,51	87,94	77,99	85,24	87,42	90,99	78,05	82,65	83,10	83,59
URA média cinco dias anteriores	75,16	78,32	77,42	82,73	81,41	86,77	88,04	90,16	82,46	83,74	84,11	84,83

Fonte: Elaborado pelos autores.

Tabela 4.5 - Concentrações média, mediana, mínima, máxima dos poluentes meteorológicos no dia anterior ao exame de função pulmonar, no período de julho a dezembro de 2017

Variável	Média 24h	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
MP ₁₀ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	18,73	4,76	17,94	10,44	27,32
MP _{2,5} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	10,28	2,6	9,8	6,76	18,68
SO ₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7,02	5	5,54	2,31	18,68
Temperatura (°C)	23,13	2,03	22,7	19,47	26,77
Umidade relativa (%)	83,44	6,48	83,47	70,89	95,46

DP: desvio padrão. MP₁₀: material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 10 μm . MP_{2,5}: material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 μm . SO₂: dióxido de enxofre.

Fonte: Elaborado pelos autores.

4.3.2 Análise das correlações entre os valores médios de VEF₁, concentração dos poluentes e variáveis meteorológicas

Na Tabela 4.6 são apresentadas as correlações entre as concentrações médias dos poluentes e das variáveis meteorológicas do dia anterior à espirometria para obtenção do VEF₁% médio. Embora algumas correlações tenham sido fracas ou muito fracas, a correlação linear de Pearson indicou que as variáveis eram correlacionadas significantemente para a maioria dos pares, com níveis de significância estatística de 10%, 5% e 1%. Similar conclusão foi observada no estudo empírico realizado por Matos (2012), Pinto, Reisen e Monte (2018) e Souza *et al.*, (2018). As variáveis preditoras, como os poluentes e a temperatura, são séries temporais com dinâmicas aparentemente não estacionárias e com observações discrepantes, conforme observado na Gráfico 4.1. Esse fenômeno pode causar impactos nas funções estatísticas (média, desvio padrão, corre-

lações entre outras) e, portanto, não deve ser negligenciado. Isso pode reduzir os valores das correlações amostrais e, em consequência, produzir estimadores que subestimam a associação entre os parâmetros envolvidos.

Tabela 4.6 - Correlações entre os valores médios de VEF₁% das crianças e adolescentes e os poluentes e parâmetros meteorológicos medidos no dia anterior ao exame de função pulmonar

Parâmetro	VEF ₁ %	MP ₁₀	MP _{2,5}	SO ₂	Temperatura	Umidade relativa
VEF ₁ %	1					
MP ₁₀	-0,09**	1				
MP _{2,5}	-0,09**	0,65	1			
SO ₂	-0,16***	0,41	0,26***	1		
Temperatura	-0,18***	0,14***	0,39***	0,43***	1	
Umidade relativa	0,06	-0,25	-0,08	0,02	-0,48	1

VEF₁%: volume expiratório forçado no primeiro segundo, % predito. MP₁₀: material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 10 μ m. MP_{2,5}: material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 μ m. SO₂: dióxido de enxofre. Os valores correspondem ao coeficiente de correlação de Pearson (r). (p: nível de significância: 1%: ***, 5%: **)

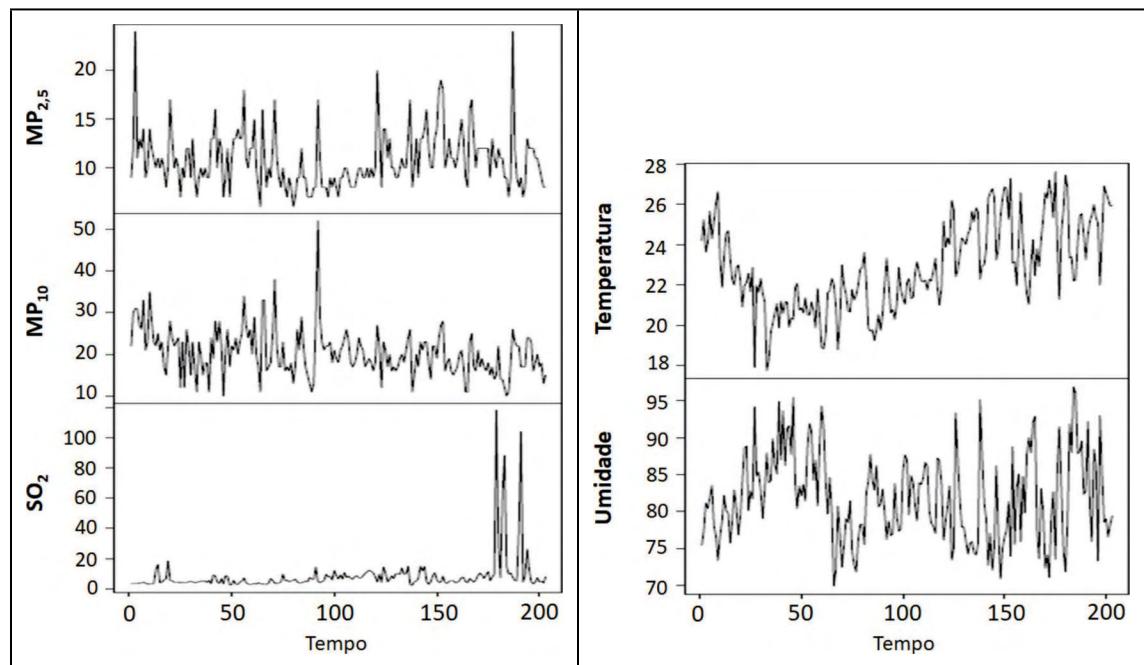
Fonte: Elaborado pelos autores.

Uma possível forma de mitigar esses problemas seria considerar métodos robustos de estimação, como os empregados por Cotta (2014), Cotta *et al.* (2017) e Reisen *et al.* (2019). Entretanto, tal proposta fica como sugestão para futuras pesquisas que envolvam os modelos mistos com covariáveis da qualidade do ar e meteorologia. Mesmo diante dessas possíveis questões empíricas, observa-se na Tabela 4.6 que as correlações foram significantes, o que indica a existência do efeito das variáveis preditoras no desfecho (VEF₁%). Além da significância das correlações, nota-se que a relação linear é negativa entre VEF₁% e os poluentes e temperatura, o que é esperado. Adicionalmente, observa-se que as variáveis meteorológicas apresentam relação linear com as concentrações dos poluentes e que existe correlação positiva entre as variáveis concentração de MP₁₀, MP_{2,5} e SO₂ com a temperatura, o que implica a ocorrência de multicolinearidade. A relação positiva entre temperatura e as concentrações de MP₁₀, SO₂ e O₃ já foi observada em estudos prévios na mesma região (PINTO; REISEN; MONTE, 2018), assim como em outros estudos no mundo (ROBERTS, 2004; REN; TONG, 2006; LI *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2015; RICE *et al.*, 2018).

Uma questão adicional a ser registrada é o valor da correlação entre temperatura e o VEF₁% que mostra ser mais expressivo (em módulo) que as dos poluentes MP₁₀, MP_{2,5} e SO₂. Em consequência, isso reflete na estimativa dos parâmetros dos modelos. Cabe ressaltar que esta evidência

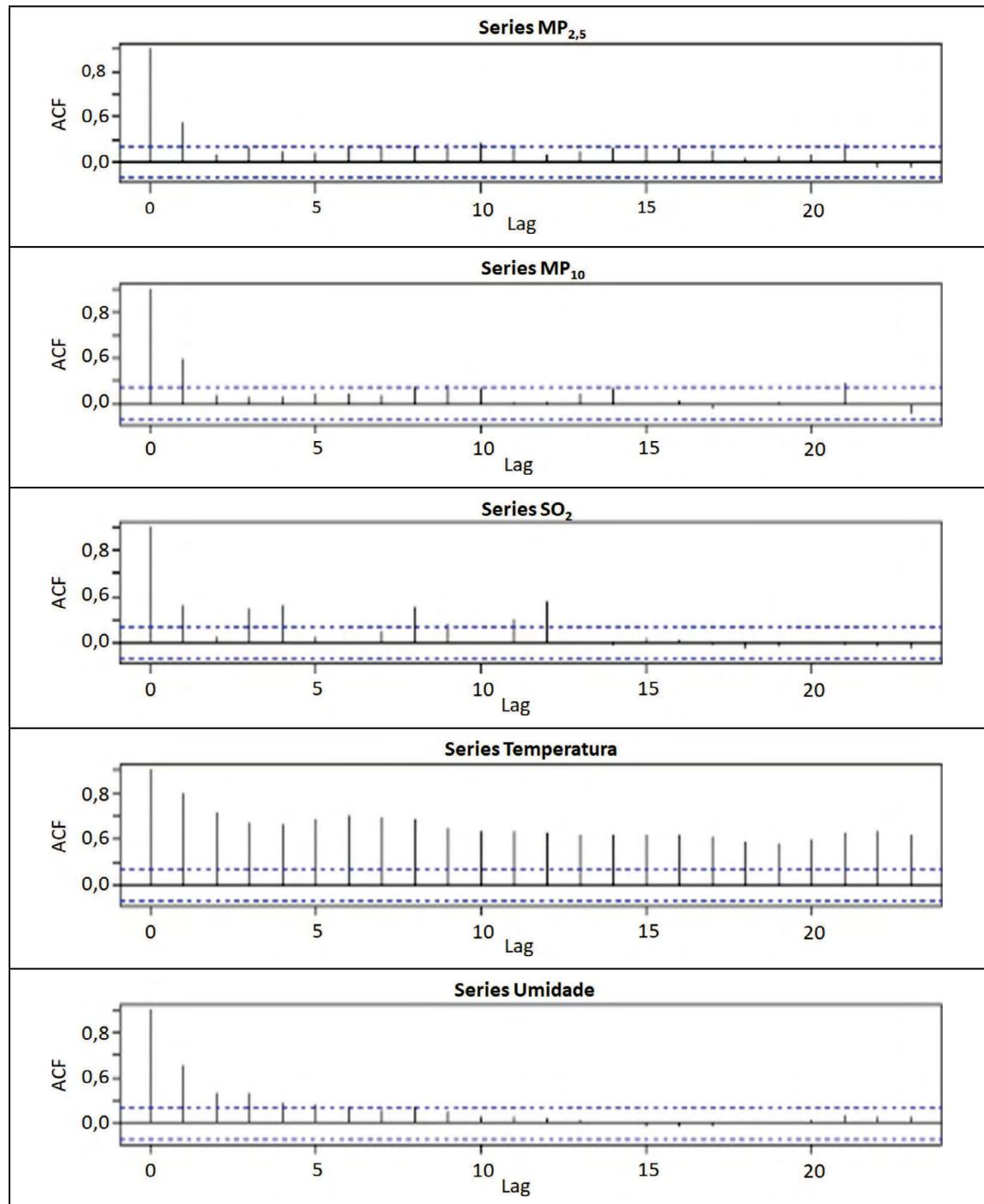
empírica de maior correlação da temperatura com o VEF_{1%} pode ser justificada pela forma como a série temporal da variável temperatura se comporta em relação ao tempo, isto é, apresenta “estabilidade em torno da média” e não contém observações aberrantes (tipo *outliers*) como se observa nas variáveis da qualidade do ar. O Gráfico 4.1 mostra as dinâmicas das séries preditoras e o Gráfico 4.2, os *plots* das funções de autocovariâncias (ACF) das variáveis. Observa-se que ACF da temperatura apresenta um decaimento exponencial bem mais lento que as outras ACF possivelmente na condição de raiz unitária, isto é, série de característica não estacionária ou do tipo homogênea.

Gráfico 4.1 - Séries temporais originais das médias diárias de MP₁₀, MP_{2,5} e SO₂ e das variáveis meteorológicas (temperatura e umidade relativa do ar) de julho a dezembro de 2017



Fonte: Elaborado pelos autores.

Gráfico 4.2 - *Plots* das funções de autocovariância (ACF) com séries dos poluentes MP_{10} , $MP_{2,5}$ e SO_2 e das variáveis meteorológicas, temperatura e umidade relativa do ar para o período de julho a dezembro de 2017



Fonte: Elaborado pelos autores.

Os Gráficos 4.1 e 4.2, aliados às discussões nos parágrafos anteriores, fornecem as primeiras evidências das contribuições dos poluentes e das variáveis meteorológicas nas relações lineares com o VEF₁%, isto é, aparentemente, a temperatura apresenta maior contribuição e as interações e a multicolinearidade entre as covariáveis não devem ser negligenciadas. Com base nessas análises, as relações lineares entre o VEF₁% e as variáveis preditoras foram calculadas por vertentes do MM.

4.3.3 Avaliação das vertentes do MM para análise das relações lineares entre o VEF₁% e as variáveis preditoras

Propõe-se uma sequência de modelos estatísticos para responder aos questionamentos surgidos ao longo do projeto: (a) a temperatura modifica o efeito do material particulado na função pulmonar (VEF₁%)?; (b) qual o efeito, se existir, de curto prazo, do poluente no VEF₁% ao ignorar as variáveis meteorológicas?; (c) qual o efeito do poluente no VEF₁% quando a interação entre variáveis de poluição com as meteorológicas são covariáveis no modelo?; (d) como considerar variáveis temporais no MM com o objetivo de quantificar o VEF₁% com múltiplos poluentes?; (e) qual o efeito dos poluentes no VEF₁% quando as variáveis meteorológicas são consideradas somente efeito de confusão, isto é, são modeladas por funções suavizadoras (regressão não paramétrica)?

Nesse contexto, foram sugeridos cinco modelos vertentes do MM para quantificar a relação entre o VEF₁% e os poluentes MP₁₀, MP_{2,5} e SO₂, variáveis meteorológicas, e outras, nos dados coletados. Diante da particularidade das características ambientais da região de estudo e das complexidades das propriedades estocásticas das variáveis envolvidas, os modelos sugeridos emergiram das etapas da análise descritiva, da interpretação física dos fenômenos e da modelagem das relações. Desse modo, cada modelo contribuiu no entendimento de verificar e quantificar a relação entre o parâmetro de função pulmonar e as variáveis de interesse, o que justifica a discussão dos modelos de acordo com a organização apresentada na Tabela 4.7, em que as variáveis preditoras envolvidas nos modelos estão descritas. Para os modelos I, II, III, IV, os poluentes foram considerados de forma individual. Como já descrito na literatura, a temperatura também está associada com desfechos em saúde (BASU; SAMET, 2002; REN; TONG, 2006), mas, em geral, as variáveis climáticas são consideradas como de confusão nesses estudos. O modelo III foi usado para explorar se existem efeitos interativos entre os poluentes e as variáveis climáticas no VEF₁% por meio do MM, relação ainda não explorada na literatura.

Tabela 4.7 - Modelos vertentes dos modelos mistos utilizados para quantificar a relação entre VEF₁% e a concentração dos poluentes MP₁₀, MP_{2,5} e SO₂

Modelos	Variáveis Preditoras		
I	(a) MP ₁₀	(b) MP _{2,5}	(c) SO ₂
II	(a) MP ₁₀ + Temperatura	(b) MP _{2,5} + Temperatura	(c) SO ₂ + Temperatura
III	(a) MP ₁₀ + Temperatura + Interação (a1) Funções splines nas covariáveis	(b) MP _{2,5} + Temperatura + Interação (b1) Funções splines nas covariáveis	(c) SO ₂ + Temperatura + Interação (c1) Funções splines nas covariáveis
IV	(a) MP ₁₀ + Temperatura + Umidade + Grupo (asma, rinite e sem doença) + Idade + Sexo + Raça/cor (branco, não branco) + Nível de IgE total + Nível de IgE específica + Tabagismo passivo + Animais no domicílio + IMC	(b) MP _{2,5} + Temperatura + Umidade + Grupo (asma, rinite e sem doença) + Idade + Sexo + Raça/cor (branco, não branco) + Nível de IgE total + Nível de IgE específica + Tabagismo passivo + Animais no domicílio + IMC	(c) SO ₂ + Temperatura + Umidade + Grupo (asma, rinite e sem doença) + Idade + Sexo + Raça/cor (branco, não branco) + Nível de IgE total + Nível de IgE específica + Tabagismo passivo + Animais no domicílio + IMC
V	Análise de Componentes Principais		

Fonte: Elaborado pelos autores.

No modelo IV, além das variáveis preditoras de maior interesse, isto é, poluição e variáveis climáticas, são consideradas variáveis adicionais, como o índice de massa corporal (IMC), raça/cor, idade, sexo, doença respiratória preexistente, sensibilização alérgica, tabagismo passivo e presença de animais no domicílio, pois pesquisas na área também evidenciaram contribuições dessas variáveis nos parâmetros de função pulmonar. Por fim, o Modelo V faz uso da técnica de Análise de Componentes Principais (ACP) para obter as variáveis ortogonais a serem covariáveis no MM, isto é, uma proposta de modelo híbrido com modelos mistos e a técnica multivariada de componentes principais.

Nas relações entre preditoras e VEF₁%, os poluentes foram considerados no modelo com a defasagem média de um dia. Entretanto, a relação do VEF₁% com outras defasagens dos poluentes também foi investigada, mas os melhores ajustes foram para o dia anterior. Essa conclusão empírica, neste caso de estudo, pode ser justificada pela estrutura das correlações dos poluentes que decaem de forma muito rápida após a defasagem 1. Portanto, os modelos com poluentes de defasagem superior a 1 não serão apresentados.

4.3.4 Relação entre função pulmonar e MP₁₀, MP_{2,5} e SO₂ envolvendo todas as variáveis investigadas

Estratégias de modelagem foram realizadas para quantificar o efeito isolado de cada poluente (MP₁₀, MP_{2,5} e SO₂) na função pulmonar, observando-se em todos o decréscimo do VEF₁%

em função do aumento da concentração do poluente. A temperatura foi considerada também como variável preditora mostrando ter influência sobre a diminuição da função pulmonar. Dessas análises emergiu o modelo completo, que envolveu além das variáveis preditoras poluente e temperatura, as covariáveis umidade, grupo (asma, rinite e sem doença), idade, sexo, raça/cor (branco, não branco), nível de IgE total, nível de IgE específica, tabagismo passivo, animais no domicílio e IMC. Com nível de significância em 5%, somente o tabagismo passivo mostrou ser significativo, ou seja, crianças e adolescentes expostos ao tabagismo são mais predispostas a sofrer os efeitos deletérios dos poluentes atmosféricos na função pulmonar.

Foi evidente o maior impacto do SO_2 e $\text{MP}_{2,5}$ no $\text{VEF}_1\%$ em relação ao MP_{10} , o que é esperado, haja vista que o $\text{MP}_{2,5}$ é composto por partículas de menor diâmetro aerodinâmico e o SO_2 é um poluente gasoso, todos podendo atingir as vias áreas de menor calibre, ocasionando efeitos deletérios ao sistema respiratório. Para as concentrações máximas dos poluentes nos dias anteriores à realização do exame de espirometria, observou-se redução do $\text{VEF}_1\%$ em relação à média amostral em todos os modelos empregados na análise dos dados (Tabela 4.8).

Tabela 4.8 - Comparaçao do percentual de redução do $\text{VEF}_1\%$ em relação aos diferentes modelos empregados na análise dos dados

Modelos Mistas sem ACP	Percentual de redução do $\text{VEF}_1\%*$		
	MP_{10}	$\text{MP}_{2,5}$	SO_2
I (poluente)	1%	1,2%	4,8%
II (poluente + temperatura)	3,7%	3,4%	4%
III (com interação poluente-temperatura)	3%	3,2%	4,6%
Modelos Mistas com ACP	Percentual de redução do $\text{VEF}_1\%*$ Todos os poluentes		
MM com ACP	10%		

*Para as médias máximas de poluentes e temperatura no período. ACP: análise de componentes principais. MM: modelo misto.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Além da análise dos dados por MMs com interação entre as covariáveis, foi utilizado o MM com covariáveis originadas da Análise de Componentes Principais. Conforme Souza *et al.* (2018), negligenciar o efeito múltiplo dos poluentes na relação entre saúde e poluição pode causar resultados e interpretações espúrios. Outro ponto a ser destacado é a relação linear entre os poluentes e as variáveis meteorológicas, isto é, o fenômeno da multicolinearidade. Essas questões, entre outras, motivam a construção do modelo híbrido entre o MM e as variáveis das componentes principais na análise e interpretação da relação entre o $\text{VEF}_1\%$ e as covariáveis qualidade do ar e meteorológicas para os dados coletados em Vitória.

Três modelos foram ajustados considerando, de modo incremental, as três primeiras componentes principais retidas. Isto é, no primeiro modelo é respeitada apenas a primeira componente como variável preditora. O segundo modelo considera a primeira e a segunda componente. Por fim, o modelo final que levou em conta simultaneamente as três primeiras componentes. Na Tabela 4.8 são apresentados os resultados finais de todos os modelos empregados na análise dos dados.

Ao analisarmos conjuntamente todos os poluentes e as variáveis meteorológicas de interesse por meio do MLM com ACP, o valor de queda do VEF₁% é bem superior ao encontrado nos modelos que consideram cada poluente isoladamente. Assim, para as médias máximas dos poluentes e da temperatura no período, observamos queda de 10% no VEF₁.

Os percentuais de redução do VEF₁ observados nesta pesquisa podem ter relevância clínica limitada ou não serem suficientes para desencadear sintomas respiratórios na população saudável. Entretanto, indivíduos com doenças respiratórias preexistentes como asma, bronquite, bronquiolite, etc., poderão apresentar exacerbação da doença com necessidade de uso de medicamentos, consultas médicas, atendimentos em emergência e até mesmo hospitalizações. Outros grupos que podem ser afetados são os portadores de doenças crônicas ou os extremos de idade, que são mais vulneráveis aos efeitos dos poluentes e também às variações climáticas.

A *American Thoracic Society* (ATS) pontua que reduções pequenas e transitórias no VEF₁, isoladamente, não constituem necessariamente efeito adverso à saúde de indivíduos saudáveis, mas devem ser consideradas se acompanhadas de sintomas. Entretanto, enfatiza que reduções pequenas sempre devem ser consideradas como causa de efeito adverso em indivíduos asmáticos, mesmo que não sejam acompanhadas de sintomas (ATS, 2000; THURSTON, *et al.*, 2016). Uma redução pequena na média do VEF₁ de uma população exposta indica que algumas pessoas tiveram reduções maiores, com probabilidade de que tenham ocorrido reduções relevantes em subgrupos da população. Nas análises realizadas neste estudo, não foram observadas diferenças estatisticamente significantes no modelo completo (IV), quando considerados os grupos com asma e rinite como variáveis que poderiam afetar o efeito do poluente nas vias respiratórias, da mesma forma que descrito por Rice *et al.* (2018), quando avaliaram os exames de função pulmonar dos participantes do estudo de coorte *Framingham Heart Study*. Contudo, há que se considerar que o número de indivíduos em cada grupo foi pequeno para se detectar diferenças pequenas, mas que do ponto de vista de saúde populacional podem ser importantes.

O modelo completo (IV), que considerou diversas variáveis que poderiam contribuir para redução do VEF₁, evidenciou que apenas o tabagismo passivo apresentou associação significante com a redução do VEF₁%, o que reforça o potencial desse poluente intradomiciliar em causar danos à saúde, conforme descrito na literatura (GUERRA *et al.*, 2013; CARNEY *et al.*, 2019).

Outros estudos observaram que a associação entre elevação de temperatura, concentração de poluentes e queda do VEF₁ e do PFE não ocorrem da mesma forma em todas as localidades, indicando que fatores regionais podem contribuir para esse efeito (ZHANG *et al.*, 2015). Confor-

me descrito por Collaco *et al.* (2018), na análise dos exames de espirometria dos estudos de coorte americanos *National Health and Nutrition Survey 2007-2012* e *III-NHANES*, a função pulmonar média era mais baixa nos que residiam em localidades com temperaturas mais elevadas, com uma diferença de 2% a menos no VEF₁. Rice *et al.* (2018) observaram associação negativa entre temperatura e VEF₁ considerando os poluentes MP_{2,5}, O₃ e NO₂ apenas nos dias mais quentes do inverno e da primavera. Dessa forma, ao levar em conta a magnitude do efeito dos poluentes sobre a função pulmonar e o significado clínico desse desfecho, devem ser considerados fatores climáticos e individuais, como a predisposição genética, a presença de doença respiratória preexistente, a atopia, o uso de medicamentos, a obesidade e o diabetes, entre outras.

Quanto aos poluentes estudados, observamos que em todos os modelos avaliados o SO₂ foi relacionado ao maior percentual de redução do VEF₁. No relatório do IEMA referente ao ano do estudo, consta que a estação Enseada do Suá foi a que apresentou as mais altas concentrações de SO₂, acima dos padrões da OMS e das metas estaduais. Nessa estação, a concentração de curta exposição da OMS (20 µg/m³) foi ultrapassada em 264 médias móveis de 24h, o que aponta para a necessidade de melhor controle da emissão deste poluente na RGV.

A exposição contínua aos poluentes e as variações climáticas determinam agravos ao sistema respiratório a curto prazo, conforme observado nesta pesquisa, e a longo prazo. O efeito cumulativo dos poluentes nas vias respiratórias pode determinar o surgimento de doenças pulmonares obstrutivas na idade adulta e mesmo pequenos decréscimos na função pulmonar podem causar déficit irreversível no crescimento pulmonar gerando doença e incapacidade.

4.4 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Nos últimos séculos, o meio ambiente sofreu mudanças profundas devido ao aumento da emissão de poluentes atmosféricos e alterações climáticas. Paralelamente, houve uma transição epidemiológica e as doenças respiratórias crônicas, como asma e rinite, passaram a ser mais prevalentes do que as doenças infecciosas. Em países industrializados, essas doenças crônicas relacionadas a fatores ambientais representam a principal causa de morbidade e mortalidade de crianças. Assim, pesquisas que buscam estabelecer a real relação entre poluentes atmosféricos, variáveis meteorológicas e desfechos em saúde na faixa etária pediátrica, são fundamentais, pois, a partir desses resultados, políticas públicas podem ser instituídas para controle dos efeitos de curto e longo prazo ocasionados pela interação desses fatores.

Com base nos resultados observados no Projeto RespirAR, podemos concluir que para o período, região e população estudados:

- ◆ A temperatura apresenta relação linear com as concentrações dos poluentes MP₁₀, MP_{2,5} e SO₂ e existe correlação positiva entre essas variáveis, implicando a ocorrência de multicolinearidade.

- ◆ As relações lineares entre a função pulmonar e as variáveis preditoras, calculadas por meio de vertentes do Modelo Misto, mostraram que existe relação negativa entre a concentração dos poluentes e o VEF₁% das crianças e adolescentes, indicando que, quanto maior a concentração dos poluentes, maior o impacto negativo na função pulmonar.
- ◆ Nos modelos empregados que ignoraram as variáveis climáticas, o efeito dos poluentes MP₁₀, MP_{2,5} e SO₂ na redução do VEF₁% foi maior.
- ◆ A introdução da interação entre os poluentes e a temperatura como covariável no Modelo Linear Misto, por meio da modelagem da interação entre cada poluente e a temperatura, contribuiu para mitigar o problema da multicolinearidade.
- ◆ O tabagismo passivo contribui para a redução da função pulmonar quando considerado como covariável no modelo, indicando que agrava o efeito deletério dos poluentes.
- ◆ Não foram observadas diferenças estatisticamente significantes quando considerados os grupos com asma e rinite como variáveis que poderiam afetar o efeito do poluente nas vias respiratórias.
- ◆ O poluente que mais contribuiu para redução do VEF₁% foi o SO₂.
- ◆ O emprego de Modelos Lineares Mistos com Análise de Componentes Principais permitiu quantificar o efeito de múltiplos poluentes na função pulmonar, eliminando a multicolinearidade e tornando mais perceptível o efeito do MP₁₀, MP_{2,5} e SO₂ na redução da função pulmonar.
- ◆ Considerando as médias máximas dos poluentes e da temperatura do período, pode-se estimar redução de 10% no VEF₁% das crianças e adolescentes.

REFERÊNCIAS

ALLEN, R.W.; MAR, T.; KOENIG, J.; LIU, L.J.; GOULD, T.; SIMPSON, C.; LARSON, T. Changes in lung function and airway inflammation among asthmatic children residing in a woodsmoke-impacted urban area. **Inhal Toxicol**, v. 20, p. 423-433, 2008.

AMERICAN THORACIC SOCIETY. Standardization of Spirometry - Update. **Am J Respir Crit Care Med**, v. 152, p. 1107-1136, 1995.

AMERICAN THORACIC SOCIETY. What constitutes an adverse health effect of air pollution? **Am J Respir Crit Care Med**, v. 161, p. 665, 2000.

ANDERSON, H.; FAVARATO, G.; ATKINSON, R.W. Long-term exposure to air pollution and the incidence of asthma: meta-analysis of cohort studies. **Air Qual Atmos Health**, v. 1, p. 47-56, 2013.

ANDERSON, J.O.; THUNDIYIL, J.G.; STOLBACH, A. Clearing the air: a review of the effects of particulate matter air pollution on human health. **J Med Toxicol**, v. 8, n. 2, p. 166-175, 2012.

BALDACCI, S.; MAIO, S.; CERRAI, S.; SARNO, G.; BAÍZ, N.; SIMONI, M.; ANNESI-MAESANO, I.; VIEGI, G.; HEALS Study. Allergy and asthma: Effects of the exposure to particulate matter and biological allergens. **Respir Med**, v. 109, n. 9, p. 1089-104, 2015.

BASU, R.; SAMET, J.M. Relation between elevated ambient temperature and mortality: a review of the epidemiologic evidence. **Epidemiol Rev**, v. 24, p. 190e202, 2002.

BISGAARD, H.; LI, N.; BONNELYKKE, K.; CHAWES, B.L.K.; SKOV, T.; PALUDAN-MULLER, G.; STOKHOLM, J.; SMITH, B. Reduced diversity of the intestinal microbiota during infancy is associated with increased risk of allergic disease at school age. **J Allergy Clin Immunol**, v. 128, n. 3, p. 646-652.e5, 2011.

BROWN, H.; PRESCOTT, R. **Applied Mixed Models in Medicine**. John Wiley & Sons Ltd, England, 2006.

CARNEY, C.; BENZEVAL, M. The moderating effect of childhood disadvantage on the associations between smoking and occupational exposure and lung function; a cross sectional analysis of the UK Household Longitudinal Study (UKHLS). **BMC Public Health**, v. 19, p. 690, 2019. DOI: 10.1186/s12889-019-7039-z.

CASTRO, H.A.; CUNHA, M.F.; MENDONÇA, G.A.S.; JUNGER, W. L.; CUNHA-CRUZ, J.; PONCE DE LEON, A. Efeitos da poluição do ar na função respiratória de escolares. **Rev Saúde Pública**, v. 43, n. 1, p. 26-34, 2009.

CHEN, C.; LI, C.; LI, Y.; LIU, J.; MENG, C.; HAN, J.; ZHANG, Y.; XU, D. Short-term effects of ambient air pollution exposure on lung function: A longitudinal study among healthy primary school children in China. **Sci Total Environment**, v. 645, p. 1014-1020, 2018.

COELI, C.M. Sistemas de Informação em Saúde e uso de dados secundários na pesquisa e avaliação em saúde. **Cad Saúde Colet**, v. 18, n. 3, p 335-336, 2010.

COLLACO, J.M.; APPEL, L.J.; MCGREADY, J.; CUTTING, G.R. The relationship of lung function with ambient temperature. **PLoS One**, v. 13, n. 1, e0191409, 2018.

COTTA, H.H.A. **Análise de componentes principais robusta em dados de poluição do ar: aplicação e otimização de uma rede de monitoramento.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, UFES, 2014.

COTTA, H.H.A.; REISEN, V.A.; BONDON, P.; STUMMER, W. Robust estimation of covariance and correlation functions of a stationary multivariate process. **Proceedings ITISE 2017, International work conference on Time Series**, v. 1, p. 197-194, 2017.

DERISIO, J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental.** 4 ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2012.

FAUSTO, M.A.; CARNEIRO M.; ANTUNES, C. M. F.; PINTO, J. A.; COLOSIMO, E. A. O modelo de regressão linear misto para dados longitudinais: uma aplicação na análise de dados antropométricos desbalanceados. **Cad. Saúde Pública**, v. 24, n. 3, p. 513-524, 2008.

FREITAS, C.U.; PONCE DE LEON, A.; JUGER, W.; GOUVEIA, N. Poluição do ar e impactos na saúde em Vitória, Espírito Santo. **Rev Saúde Pública**, v. 50, n. 4, 2016. DOI:10.1590/S1518-8787.2016050005909.

FROES ASMUS, C.I.; CAMARA, V.M.; LANDRIGAN, P.J.; CLAUDIO, L. A. Systematic Review of Children's Environmental Health in Brazil. **Ann Glob Health**, v. 82, n. 1, p. 132-48, 2016.

GAUDERMAN, W.J.; MCCONNELL, R.; GILLILAND, F.; LONDON, S.; THOMAS, D.; AVOL, E.; VORA, H.; BERHANE, K.; RAPPAPORT, E.B.; LURMANN, F.; MARGOLIS, H.G.; PETERS, J. Association between air pollution and lung function growth in southern California children. **Am J Respir Crit Care Med**, v. 162, n. 4, p. 1383-1390, 2000.

GEHRING, U.; GRUZIEVA, O.; AGIUS, R.M.; BEELEN, R.; CUSTOVIC, A.; CYRYS, J.; EEFTENS, M.; FLEXEDER, C.; FUERTES, E.; HEINRICH, J.; HOFFMANN, B.; DE JONGSTE, J.C.; KERKHOF, M.; KLUMPER, C.; KOREK, M.; MOLTER, A.; SCHULTZ, E.S.; SIMPSON, A.; SUGIRI, D.; SVARTENGREN, M.; VON BERG, A.; WIJGA, A.H.; PERSHAGEN, G.; BRUNEKREEF, B. Air pollution exposure and lung function in children: the ESCAPE project. **Environ Health Perspect**, v. 121, n. 11–12, p. 1357-1364, 2013.

GUERRA, S.; STERN, D.A.; ZHOU, M.; SHERRILL, D.L.; WRIGHT, A.L.; MORGAN, W.J.; MARTINEZ, F.D. Combined effects of parental and active smoking on early lung function deficits: a prospective study from birth to age 26 years. **Thorax**, v. 68, n. 11, p. 1021-1028, 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Indicadores de desenvolvimento sustentável, Rio de Janeiro, Brasil:** IBGE. Disponível em: <http://www.cidades.ibge.gov.br>.

INSTITUTO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS DO ESTADO DO ESPÍRITO SANTO. IEMA. **Relatório da qualidade do ar na região da Grande Vitória 2017.** Disponível em: <http://www.meioambiente.es.gov.br/>.

JANDAROV, R.A.; SHEPPARD, L.A.; SAMPSON, P.D.; SZPIRO, A.A. A novel principal component analysis for spatially misaligned multivariate air pollution data. **J R Stat Soc Ser C Appl Stat**, v. 66, n. 1, p. 3-28, 2017. DOI: 10.1111/rssc.12148.

LI, S.; BAKER, P.J.; JALALUDIN, B.B.; MARKS, G.B.; DENISON, L.S.; WILLIAMS, G.M. Ambient temperature and lung function in children with asthma in Australia. **Eur Respir J**, v. 43, p. 1059-1066, 2014.

LINARES, B.; GUIZAR, J.M.; AMADOR, N.; GARCIA, A.; MIRANDA, V.; PEREZ, J.R.; CHAPELA, R. Impact of air pollution on pulmonary function and respiratory symptoms in children. Longitudinal repeated-measures study. **BMC Pulm Med**, v. 10, p. 62, 2010. DOI: 10.1186/1471-2466-10-62.

MATOS, E.P. Estudo epidemiológico espacial e temporal na análise da associação entre poluição do ar e o número de atendimentos hospitalares por causas respiratórias em crianças. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Espírito Santo, UFES, 2012.

MELO, M.M. **Avaliação do incômodo causado por poluentes atmosféricos [thesis].** Espírito Santo: Universidade Federal do Espírito Santo, 2015.

MENZEL, D.B. The toxicity of air pollution in experimental animals and humans: the role of oxidative stress. **Toxicol Lett**, v. 72, n. 1-3, p. 269-277, 1994.

MIRANDA, D.C. **Prevalência da asma e sintomas respiratórios no município de Vitória (ES):** comparação entre duas áreas com diferentes fontes de poluição atmosférica identificadas através de biomonitoramento [thesis]. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2008.

NASCIMENTO A.P.; SANTOS J.M.; MILL J.G.; SOUZA J.B.; REIS JÚNIOR N.C.; REISEN V.A. Association between the concentration of fine particles in the atmosphere and acute respiratory diseases in children. **Rev Saúde Pública**, v. 51, p. 3, 2017. DOI: 10.1590/S1518-8787.2017051006523.

OKSEL, C.; CUSTOVIC, A. Development of allergic sensitization and its relevance to paediatric asthma. **Current Opinion in Allergy and Clinical Immunology**, v. 18, p. 109-116, 2018.

PINHEIRO, J.C.; BATES, D.M. **Mixed-effects in S and S-PLUS**. Springer, New York, 2000.

PINTO, W.P.; REISEN, V.A.; MONTE, E.Z. Previsão da concentração de material particulado inalável, na Região da Grande Vitória, ES, Brasil, utilizando o modelo SARIMAX. **Eng Sanit Ambient**, v. 23, n. 2, p. 307-318, 2018. DOI: 10.1590/S1413-41522018168758.

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

REISEN, V.A.; SGRANCIO, A.M.; LÉVY-LEDUC, C.; BONDON, P.; MONTE, E.Z.; COTTA, H.H.A.; ZIEGELMANN, F.A. Robust fator modelling for high-dimensional time series: An application to air pollution data. **Applied Mathematics Computation**, v. 346, p. 842-852, 2019.

REN, C.; TONG, S. Temperature modifies the health effects of particulate matter in Brisbane, Australia. **Int J Biometeorol**, v. 51, n. 2, p. 87-96, 2006.

RENZ-POLSTER, H.; DAVID, M.R.; BUIST, A.S.; VOLLMER, W.M.; O'CONNOR, E.A.; FRAZIER, E.A.; WALL, M.A. Caesarean section delivery and the risk of allergic disorders in childhood. **Clin Exp Allergy**, v. 35, n. 11, p. 1466-1472, 2005.

RICE, M.B.; JUNGMAN, P.L.; WILKER, E.H.; GOLD, D.R.; SCHWARTZ, J.D.; KOUTRAKIS, P.; WASHKO, G.R.; O'CONNOR, G.T.; MITTELMAN, M.A. Short-term exposure to air pollution and lung function in the Framingham Heart Study. **Am J Respir Crit Care Med**, v. 188, p. 1351-1357, 2013.

RICE, M.B.; LI, W.; WILKER, E.H.; GOLD, D.R.; SCHWARTZ, J.; ZANOBETTI, A.; KOUTRAKIS, P.; KLOOG, I.; WASHKO, G.R.; O'CONNOR, G.T.; MITTELMAN, M.A. Association of outdoor temperature with lung function in a temperate climate. **Eur Respir J**, v. 53, n. 1. pii: 1800612. DOI: 10.1183/13993003.00612-2018.

ROBERTS, S. Interactions between particulate air pollution and temperature in air pollution mortality time series studies. **Environ Res**, v. 96, n. 3, p. 328-337, 2004.

ROBERTS, S.; MARTIN, M.A. Using Supervised Principal Components Analysis to Assess Multiple Pollutant Effects. **Environ Health Perspect**, v. 114, p. 1877-1882, 2006.

RONCHI, F. **Poluição atmosférica e saúde humana na cidade de Vitória-ES.** Tese (Doutorado) – Faculdade de Medicina, USP, São Paulo, 2002.

SERPA, F.S.; ZANDONADE, E.; REIS, J.L.; BORJA, T.N.; MOYSES, T.R.; CAMPINHOS, F.L.; BRAGA NETO, F. Prevalência de asma, rinite e eczema atópico em escolares do município de Vitória, Espírito Santo, Brasil. **Rev Bras Pesq Saúde**, v. 16, n. 3, p. 107-114, 2014.

SEVELSTED, A.; STOKHOLM, J.; BØNNELÝKKE, K.; BISGAARD, H. Cesarean section and chronic immune disorders. **Pediatrics**, v. 135, n. 1, p. e92-98, 2015. DOI: 10.1542/pe-ds.2014-0596.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE PNEUMOLOGIA. Diretrizes para Testes de Função Pulmonar. **J Bras Pneumol**, v. 28, supl. 3, p. 1-82, 2002.

Solé, D.; Yamada, E.; Vana, A.T.; Werneck, G.; Solano de Freitas, L.; Sologuren, M.J.; Brito, M.; Rosário Filho, N.A.; Stein, R.T.; Mallol, J. International Study of Asthma and Allergies in Childhood (ISAAC): prevalence of Asthma and Asthma-related Symptoms among Brazilian Schoolchildren. **J Invest Allergol Clin Immunol**, v. 11, p. 123-128, 2001.

SOUZA, J.B.; REISEN, V.A.; FRANCO, G.C.; ISPÁNY, M.; BONDON, P.; MERI J. Generalized additive model with principal component analysis: An application to time series of respiratory disease and air pollution data. **Journal of the Royal Statistical Society Series C Applied Statistics**, v. 67, p. 453-480, 2018.

SOUZA, J.B.; REISEN, V.A.; SANTOS, J.M.; FRANCO, G.C. Componentes principais e modelagem linear generalizada na associação entre atendimento hospitalar e poluição do ar. **Rev Saúde Pública**, v. 48, n. 3, p. 451-458, 2014.

THAVAGNANAM, S.; FLEMING, J.; BROMLEY, A.; SHIELDS M.D.; CARDWELL, C.R. A meta-analysis of the association between Caesarean section and childhood asthma. **Clin Exp Allergy**, v. 38, n. 4, p. 629-633, 2008.

THUN, G.A.; IMBODEN, M.; KÜNZLI, N.; ROCHAT, T.; KEIDEL, D.; HAUN, M.; SCHINDLER, C.; KRONENBERG, F.; PROBST-HENSCH, N.M. Follow-up on genome-wide main effects: do polymorphisms modify the air pollution effect on lung function decline in adults? **Environ Int**, v. 64, p. 110-115, 2014.

THURSTON, G.D.; KIPEN, K.; ANNESI-MAESANO, I.; BALMES, J.; BROOK, RD, CROMAR, K.; DE MATTEIS, S.; FORASTIERE, F.; FORSBERG, B.; FRAMPTON, M.W.; GRIGG, J.; HEEDERIK, D.; KELLY, F.J.; KUENZLI, N.; LAUMBACH, R.; PETERS, A.; RAJAGOPALAN, S.T.; RICH, D.; RITZ, B.; SAMET, J.M.; SANDSTROM, T.; SIGSGAARD, T.; SUNYER, J.; BRUNEKREEF, B. A joint ERS/ATS policy statement: what constitutes an adverse health effect of air pollution? Na analytical framework. **Eur Respir J**, v. 49, 1600419, 2016. doi. org/10.1183/13993003.00419-2016

VANNA, A.T.; YAMADA, E.; ARRUDA, L.K.; NASPISTZ, C.K.; SOLÉ, D. International Study of Asthma and Allergy in Childhood: Validation of the rhinitis symptom questionnaire and prevalence of rhinitis in schoolchildren in São Paulo. **Pediatr Allergy Immunol**, v. 12, p. 95-101, 2001.

VERBEKE, G.; MOLENBERGHS, G. **Linear Mixed Models for Longitudinal Data**. Springer, New York, 2000.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Air Quality Guidelines**. Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulphur Dioxide. Global Update 2005. Summary of Risk Assessment. Geneva, Suíça, 2006.

ZHANG, Y.; HE, M.; WU, S.; ZHU, Y.; WANG, S.; SHIMA, M.; TAMURA, K.; MA, L. Short-Term Effects of Fine Particulate Matter and Temperature on Lung Function among Healthy College Students in Wuhan, China. **Int J Environ Res Public Health**, v. 12, n. 7, p. 7777-7793, 2015.

Capítulo 5

RISCOS À SAÚDE ASSOCIADOS À EXPOSIÇÃO AO MATERIAL PARTICULADO NA GRANDE VITÓRIA

Elson Silva Galvão, Jane Meri Santos, Neyval Costa Reis Junior

5.1 INTRODUÇÃO

Evidências comprovam que os efeitos causados pela exposição ao material particulado (MP) sobre a saúde dos humanos estão mais fortemente associados à composição química do MP do que sua massa ou tamanho no ambiente (CHEN *et al.*, 2021). A Agência Internacional para Pesquisa em Câncer (IARC, 2011) e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2001) classificaram algumas espécies como potencialmente, ou provavelmente, cancerígenas. Dentre algumas dessas substâncias podemos citar o Ni, As, Cr, Cd e alguns hidrocarbonetos poli-cíclicos aromáticos (HPA), como o benzo[a]pireno (BaP), entre outras que serão abordadas neste capítulo. As agências IARC e USEPA ainda classificaram outras espécies como o Cu, Mn, Pb e Zn como agentes não cancerígenos, mas ainda capazes de afetar o sistema respiratório de humanos e causar morbidades.

Algumas métricas são utilizadas para quantificar os riscos causados por essas espécies, que, dependendo de sua composição química, podem ter efeitos carcinogênicos ou não carcinogênicos. Os efeitos não carcinogênicos são quantificados através do quociente de risco (*HQ*, sigla em inglês para “*hazard quotient*”) e do índice de risco (*HI*, sigla em inglês para “*hazard index*”); enquanto os efeitos carcinogênicos são estimados pelo risco carcinogênico (*CR*, sigla em inglês para “*cancer risk*”), ambas as metodologias propostas pela USEPA (2001).

Vários estudos no mundo vêm sendo realizados utilizando a metodologia baseada nos documentos “*Risk Assessment Guidance for Superfund*: Parte A (USEPA, 2001b), Parte E (USEPA, 2004) e Parte F (USEPA, 2009)” para avaliar os riscos relativos à exposição a agentes tóxicos por ingestão, contato dérmico e inalação, respectivamente.

Em Nanjing, China, Hu *et al.* (2012) identificaram elevado risco de câncer (*CR*) associado à ingestão de Pb por crianças e adultos, confirmando que os elementos Co e Mn, presentes no MP, apresentaram maiores riscos não carcinogênicos via inalação. De acordo com esses autores, maiores riscos foram causados via ingestão e contato dérmico com o MP por crianças, enquanto a inalação foi a principal via de exposição para adultos. Também na China, Cao *et al.* (2015) relataram alto valor de *CR* associado à exposição de crianças ao Cr, As e Ni, via ingestão; enquanto o Cr e Mn foram associados a riscos não carcinogênicos por exposição inalatória. Em Islamabad, Paquistão, Khan *et al.* (2020) encontraram riscos *CR* maiores para a exposição de crianças ao Cd, por inalação, em comparação com os riscos para adultos. Murari *et al.* (2020) reportaram que em Mirzapur, Índia, altos valores de *CR* via ingestão de Cd foram encontrados para a exposição de crianças e adultos, contudo, o risco foi ligeiramente maior para crianças. Em São Paulo, Brasil, Sousa *et al.* (2021) relataram significativos valores de *CR* associados à exposição ao Cr e As via inalação. Os trabalhos citados mostram que diferentes espécies potencialmente tóxicas ligadas ao MP, e às vias de exposição, estão associadas a características locais, como a composição química do MP, que por sua vez não é homogênea e tampouco genérica, apresentando diferentes composições dependendo das fontes locais, o que torna a composição química do MP um fator intrínse-

co de cada região ou localidade. Tais evidências reforçam a importância de estudos locais, para o entendimento dos problemas causados pela exposição ao MP e seus constituintes.

Considerando alguns agentes tóxicos de composição orgânica, alguns trabalhos revelam que os riscos à saúde relacionados com a exposição aos HPAs ligados ao MP também dependem de características locais. Em um estudo no norte da Índia, Singh and Gupta (2016) relataram risco de câncer com valores não aceitáveis para a inalação do BaP e do dibenz[a,h]antraceeno (DBA) no MP₁. Esses autores associaram essas duas espécies às emissões provenientes da combustão de carvão e da exaustão de escapamento dos veículos. Roy *et al.* (2019), na cidade de Pune, Índia, relataram elevado *CR* relacionado à exposição por inalação do BaP e Benz[a]antraceno (BaA) ligados ao MP₁₀ e MP_{2,5}, em que os autores associaram tais espécies às emissões por queima de gás natural. No norte da China, Shen *et al.* (2019) apontaram elevados *CR* associados com a exposição ao benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[k]fluoranteno (BkF) e ao benzo[g,h,i]períleno (BghiP), espécies que os autores relacionaram principalmente à queima de carvão e ao tráfego veicular.

Compostos minerais presentes no MP também podem apresentar toxicidade associada a efeitos carcinogênicos e não carcinogênicos. As fases cristalinas, nas quais certos elementos químicos se apresentam como compostos minerais, podem controlar a solubilidade e biodisponibilidade de tais compostos no meio ambiente e no corpo humano (JOURNET *et al.*, 2008; SCHROTH *et al.*, 2009). Por exemplo, as fases cristalinas do MP podem controlar a biorreatividade desse MP no pulmão (BORM *et al.*, 2011; DONALDSON *et al.*, 2008), podendo causar lesões nesse órgão. Kumar and Rajkumar (2014) relataram que o óxido de silício (SiO₂), na fase cristalina como o quartzo, podem causar inflamação e cicatrização na forma de lesões nodulares nos lobos superiores dos pulmões, enquanto o óxido de ferro(III), na forma cristalina de hematita (Fe₂O₃), pode causar siderose, pneumoconiose e pigmentação do pulmão.

Diante dos impactos à saúde humana, o conhecimento da composição mineralógica do MP atmosférico, especialmente em ambientes urbanos e industriais, é de fundamental importância para estabelecer uma ligação entre as fases minerais majoritárias e as prováveis fontes de emissão, visando a um controle efetivo e a melhoria contínua da qualidade do ar.

Vários trabalhos no mundo têm estudado a composição química elementar do MP, contudo, são poucos os focados na caracterização mineralógica do MP (BERNABÉ *et al.*, 2005; ČUPR *et al.*, 2013; FUJIWARA *et al.*, 2011; GONZÁLEZ *et al.*, 2016; JIRIES *et al.*, 2002; MACHEMER, 2004; MORENO *et al.*, 2006; NEUPANE *et al.*, 2020; QUEROL *et al.*, 1996; TRECHERA *et al.*, 2020). É importante ressaltar que a maioria desses trabalhos foi baseada na caracterização mineralógica de partículas mais grossas, como o PS e o PTS, oriundos majoritariamente de ressuspensão de vias, solo e poeira eólica. Apenas uma fração desses trabalhos foi realizado com partículas de menor tamanho, como o MP₁₀ e o MP_{2,5}.

A composição mineralógica do MP depende do local onde o estudo é realizado, devido ao uso e ocupação do solo e das tipologias de fontes emissoras de cada região, características intrín-

secas que podem conferir uma assinatura mineralógica singular ao MP, o associando a fontes específicas. A mineralogia do MP pode ser uma importante fonte de informação para o gerenciamento da poluição do ar, uma vez que algumas fases cristalinas podem ser utilizadas como marcadores exclusivos de fontes (GALVÃO *et al.*, 2021, 2020, 2018).

5.2 AVALIAÇÃO DOS RISCOS CARCINOGENICOS E NÃO CARCINOGENICOS CAUSADOS PELA EXPOSIÇÃO AOS COMPONENTES TÓXICOS DO MATERIAL PARTICULADO

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) propôs uma metodologia de avaliação de riscos baseada no “*Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS)*”, na qual traz uma metodologia de cálculo da exposição a espécies tóxicas (orgânicas e inorgânicas), que podem ser utilizadas para o cálculo dos riscos à saúde (carcinogênicos e não carcinogênicos), dependendo da via de exposição, que pode ser por inalação (USEPA, 2001), ingestão oral (USEPA, 2004) e contato dérmico (USEPA, 2009).

A avaliação dos riscos causados pela exposição a agentes considera diversos parâmetros, tais como as taxas de absorção, inalação e ingestão, que dependem diretamente do biotipo do indivíduo, geralmente separado por classe de idade entre crianças e adultos. A duração da exposição também é um parâmetro importante nos cálculos, pois define o tempo ao qual um indivíduo fica exposto aos agentes tóxicos, sendo considerados o tempo de exposição diário em horas, o tempo de exposição em dias por ano e o tempo de vida médio ao qual o indivíduo ficaria exposto a tal agente químico durante a sua vida.

Essas métricas associam uma determinada quantidade de uma espécie química, inalada, ingerida ou absorvida por um indivíduo, por peso corpóreo ou volume de ar inalado. No caso da exposição por inalação, a métrica é expressa em microgramas de agente tóxico por metro cúbico de ar inalado ($\mu\text{g m}^{-3}$). Para a exposição por ingestão e contato dérmico, é representada pela quantidade do agente tóxico em miligramas por quilograma de peso corpóreo do indivíduo por dia ($\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$). A exposição é calculada através das Equações 5.1, 5.2 e 5.3, respectivamente, para exposição por inalação, ingestão e contato dérmico.

$$EC_{inh} = \frac{C \times ET \times EF \times ED}{ATn} \quad (5.1)$$

$$CDI_{ing} = \frac{C \times IngR \times EF \times ED \times CF}{BW \times AT} \quad (5.2)$$

$$DAD_{derm} = \frac{C \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED \times CF}{BW \times AT} \quad (5.3)$$

onde, EC_{inh} é a concentração do agente tóxico em $\mu\text{g m}^{-3}$ inalado; CDI_{ing} é a ingestão química diária do agente tóxico expressa em $\text{mg kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$; e DAD_{derm} é a dose absorvida por via dérmica expressa em $\text{mg kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$; C é a concentração média da espécie tóxica (expressa em $\mu\text{g m}^{-3}$ para EC_{inh} , e em mg kg^{-1} para DAD_{derm} e CDI_{ing}); ET é o tempo de exposição diária; EF é a frequência de exposição, em número de dias por ano; ED é a duração máxima da exposição para uma pessoa vivendo em uma residência; ATn é o tempo médio para exposição por inalação durante um período de vida; $IngR$ é a taxa de ingestão diária; CF é o fator para conversão da concentração em mg kg^{-1} para kg kg^{-1} ; BW é o peso corporal médio para adultos e crianças; AT é o tempo médio para exposição por via dérmica e ingestão; SA é a área da superfície da pele para adultos e crianças; FA é o fator de aderência das espécies tóxicas na pele; e ABS é o fator de absorção dérmica.

Os valores de cada parâmetro utilizado nas Equações acima dependem de características específicas de cada local de estudo. Entretanto, na falta de estudos locais, a USEPA recomenda o emprego de valores considerando um cenário de exposição máxima razoável. Tais valores podem ser encontrados nos documentos publicados no *Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS): Parte A* (USEPA, 2001b), Parte E (USEPA, 2004) e Parte F (USEPA, 2009).

Os efeitos não carcinogênicos, aqueles com potencial efeito adverso à saúde, porém, não cancerígenos, são avaliados por meio do quociente de risco (HQ) e são calculados pelas equações 5.4, 5.5 e 5.6, respectivamente para os riscos por inalação, ingestão e contato dérmico.

$$HQ_{inh} = \frac{EC_{inh}}{RfC_i \times 1000 \mu\text{g mg}^{-1}} \quad (5.4)$$

$$HQ_{ing} = \frac{CDI_{ing}}{RfD_o} \quad (5.5)$$

$$HQ_{derm} = \frac{DAD_{derm}}{RfD_o \times GIABS} \quad (5.6)$$

onde, RfC_i é a concentração de referência por inalação (expressa em mg m^{-3}) e RfD_o é a dose oral de referência (expressa em $\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$), que representam uma estimativa provável de exposição diária por inalação e oral, respectivamente, na qual não se prevê risco considerável de efeitos ao longo da vida (USEPA, 2021); e $GIABS$ é o fator de absorção gastrointestinal.

Valores de RfC_i , RfD_o e $GIABS$ são específicos para cada espécie tóxica e devem ser adotados com base nos estudos ecotoxicológicos disponibilizados por agências de estudos da saúde, como o Sistema Integrado de Informação de Riscos da USEPA (IRIS, 2022, sigla em inglês), a Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR, 1995, sigla em inglês) e o Escritório de Avaliação de Riscos de Saúde Ambiental da Agência de Proteção Ambiental da Califórnia (OEHHA, 2011, sigla em inglês).

Valor do quociente de risco (HQ) maior que a unidade ($HQ > 1$) é uma indicação de risco elevado para efeitos não carcinogênicos causados por uma determinada espécie. Um valor de HQ

menor que a unidade ($HQ < 1$) indica que o risco não carcinogênico de uma determinada espécie é negligenciável.

O efeito acumulado pela exposição a uma espécie tóxica por diferentes vias (inalação + ingestão + contato dérmico) pode induzir a riscos não carcinogênicos significativos, devido aos efeitos aditivos (USEPA, 1986). Para avaliar esses efeitos, o Índice de Risco (HI , sigla em inglês) é calculado através da Equação 5.7.

$$HI = HQ_{ing} + HQ_{derm} + HQ_{inh} \quad (7)$$

Considerando os riscos carcinogênicos, os parâmetros de exposição por inalação (EC_{inh}), ingestão (CDI_{ing}) e contato dérmico (DAD_{derm}) são utilizados para a avaliação do risco carcinogênico (CR) daquelas espécies reconhecidamente, ou potencialmente, causadoras de câncer, como o cromo hexavalente (Cr^{6+}), níquel (Ni), cádmio (Cd) e chumbo (Pb). Entretanto, para o cálculo do CR é necessário que seja conhecido o Fator de Inclinação de Câncer (CSF , sigla em inglês), que representa o potencial carcinogênico de uma espécie, quando a exposição se dá por ingestão ou absorção pela pele, e a Unidade de Risco por Inalação (IUR , sigla em inglês), para os casos por inalação.

Os riscos de câncer pelas três vias de exposição são calculados pelas Equações 5.8, 5.9 e 5.10.

$$CR_{inh} = EC_{inh} \times IUR \quad (5.8)$$

$$CR_{ing} = CDI_{ing} \times CSF_o \quad (5.9)$$

$$CR_{derm} = DAD_{derm} \times \frac{CSF_o}{GIABS} \quad (5.10)$$

onde, IUR é a unidade de risco por inalação (expressa em $(mg\ m^{-3})^{-1}$), que representa uma estimativa do aumento do risco de câncer através da exposição por inalação a uma concentração de $1\ \mu g\ m^{-3}$ por toda a vida; e CSF_o é o fator de inclinação de câncer por via oral (expresso em $(mg\ kg^{-1}\ dia^{-1})^{-1}$).

Valores específicos de CSF_o e IUR para cada espécie tóxica devem ser adotados com base em estudos toxicológicos, geralmente disponibilizados nas plataformas do IRIS, ATSDR e OEHHA.

Para valores de CR entre 10^{-6} e 10^{-4} existe considerável, porém aceitável, risco de efeitos carcinogênicos causados por uma determinada espécie, ou pelo efeito acumulado da exposição pelo somatório das espécies estudadas, além dos efeitos acumulados pela exposição por diferentes vias (inalação + ingestão + contato dérmico). Valores de CR acima de 10^{-4} são inaceitáveis e medidas de controle às espécies responsáveis por tais valores devem ser conduzidos na região

afetada (USEPA, 2000). Um *CR* igual a 1×10^{-6} representa que uma pessoa em um milhão pode desenvolver câncer por causa da exposição vitalícia às emissões das fontes abordadas em uma avaliação de risco.

Para o cálculo do risco de câncer associado aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) é necessário avaliar a exposição por inalação, representada pela Dose Diária Média ao Longo da Vida (LADD, sigla em inglês). O LADD representa a quantidade de HPA ingerido por quilograma de peso corporal por dia ($\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$), o qual é capaz de causar efeitos adversos à saúde se absorvido pelo corpo por um longo período de tempo, adotado como 70 anos (SINGH; GUPTA, 2016). O LADD é calculado por meio da Equação 5.11.

$$LADD = \frac{BaP_{eq} \times AIR \times UCF \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (5.11)$$

onde, BaP_{eq} é a concentração equivalente de benzo[a]pireno relativa às concentrações individuais de HPAs (expressa em ng m^{-3}); *AIR* é a taxa de inalação de ar que depende do biotipo do indivíduo (adultos ou crianças); *UCF* é o fator de conversão; *EF*, *ED*, *BW* e *AT* já foram discutidos nas equações anteriores. O BaP_{eq} total ($\sum BaP_{eq}$) tem sido utilizado como indicador de riscos de toxicidade associados à exposição aos HPAs e pode ser estimado através da Equação 5.12.

$$\sum BaP_{eq} = \sum_{i=1}^n C_i \times TEF_i \quad (5.12)$$

onde, *TEF_i* é o fator de toxicidade equivalente do HPA. Valores de *TEF* para cada espécies de HPA podem ser encontrados nas bases de dados do IRIS, ATSDR e OEHHA.

A probabilidade de desenvolver câncer devido à exposição aos HPAs via inalação é representada pelo Risco de Câncer ao Longo da Vida (LCR, sigla em inglês). O LCR pode ser calculado através da Equação 5.13.

$$LCR = \sum BaP_{eq} \times UR_{BaP} \quad (5.13)$$

onde, UR_{BaP} é a unidade de risco de câncer por inalação com valor de $8,7 \times 10^{-5} (\text{ng m}^{-3})^{-1}$, conforme recomendado pela OMS (2000). O UR_{BaP} representa 8,7 casos de câncer por 100.000 pessoas com exposição por inalação crônica a 1 ng m^{-3} de BaP ao longo de uma vida de 70 anos.

Em valores de *LCR* acima de 10^{-6} , há considerável risco de efeitos carcinogênicos causados por uma determinada espécie. Os efeitos acumulados pela exposição a todas as espécies estudadas também devem ser considerados através do somatório dos *LCRs* individuais para cada espécie, conforme a Equação 5.14.

$$LCR_{Total} = \sum_{i=1}^n LCR_i \quad (5.14)$$

5.3 AVALIAÇÃO DOS RISCOS À SAÚDE DEVIDO À EXPOSIÇÃO DE CRIANÇAS E ADULTOS AOS COMPONENTES TÓXICOS, ORGÂNICOS E INORGÂNICOS, DO MATERIAL PARTICULADO NA REGIÃO DA GRANDE VITÓRIA

5.3.1 Avaliação dos riscos não carcinogênicos

Amostras de PTS, MP₁₀ e MP_{2,5} foram coletadas entre setembro de 2016 e maio de 2017 em dois pontos de forte influência de emissões de indústrias e veículos, a Enseada do Suá e a Ilha do Boi, ambos em Vitória, ES.

As amostras foram caracterizadas quimicamente por meio das técnicas de espectrometria de fluorescência de raios-X (EDXRF) e de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (GC-MS). A técnica de EDXRF foi usada para a quantificação de metais e metaloides com potencial tóxico, como o Cl, Fe, Al, Mn, Ba, Cu, Sb, Se, V e Zn, enquanto a técnica de GC-MS foi empregada para a quantificação dos HPAs com potencial carcinogênico, como o BaP, BaA, DBA, BbF, BkF, BghiP e InP.

Considerando os efeitos não carcinogênicos causados por metais e metaloides presentes no MP da RGV, a avaliação de risco indica que adultos e crianças residentes nas proximidades dos locais estudados estão susceptíveis a riscos acima do aceitável para a exposição ao cloro (Cl), ferro (Fe), vanádio (V), antimônio (Sb) e selênio (Se). Considerados os efeitos não carcinogênicos associados a classes de tamanho específicas do MP, como o PTS, MP₁₀ e MP_{2,5}, os resultados mostram que algumas espécies tóxicas estão em maior ou menor grau ligadas a uma ou mais dessas classes.

Para os metais e metaloides presentes no PTS, os resultados na Tabela 5.1 mostram que ambos, adultos e crianças, estão expostos a elevados *HQ* causados por inalação e ingestão de Cl, tanto na Enseada do Suá, quanto na Ilha do Boi. Em relação às crianças, elas são um grupo mais suscetível aos efeitos causados por outras espécies além do Cl. Na Enseada do Suá, elas estão expostas a valores de *HQ* acima do aceitável para a exposição ao Fe por ingestão. Considerando os efeitos acumulados pelas três vias de exposição (*HI*), crianças residentes na região da Enseada do Suá também estão expostas a valores inaceitáveis de *HQ* para a exposição ao Sb. Os mesmos efeitos não foram observados para a exposição de crianças a esses agentes na Ilha do Boi. A Tabela 5.1 apresenta os valores dos riscos não carcinogênicos para as espécies tóxicas no PTS. Valores de *HQ_{inh}*, *HQ_{ing}*, *HQ_{derm}* e *HI* acima do aceitável (*HQ* < 1; *HI* < 1) indicam elevado risco associado a efeitos não carcinogênicos e estão destacados em “negrito”.

Tabela 5.1 - Valores de HQ e HI para a exposição de crianças e adultos a alguns componentes do PTS na Enseada do Suá e na Ilha do Boi

Espécie	Riscos não carcinogênicos							
	Enseada do Suá							
	Adultos				Crianças			
	HQ_{ing}	HQ_{derm}	HQ_{inh}	HI	HQ_{ing}	HQ_{derm}	HQ_{inh}	HI
Cl	1.7E+00		1.1E+01	1.3E+01	1.5E+01			8.5E+00
Fe	1.2E-01	4.9E-02	1.3E-03	1.7E-01	1.2E+00	3.2E-01	9.5E-04	1.5E+00
Al	9.0E-03		6.6E-02	7.5E-02	8.4E-02		4.9E-02	1.3E-01
Mn	1.4E-02	2.8E-02	4.8E-01	5.2E-01	1.3E-01	1.8E-01	3.6E-01	6.7E-01
Cu	1.3E-02	1.7E-03	1.3E-04	1.5E-02	1.2E-01	1.1E-02	9.8E-05	1.3E-01
Sb	5.9E-01	7.8E-02	6.0E-03	6.7E-01	5.5E-01	5.1E-01	4.5E-03	1.1E+00
Se	3.1E-02	2.8E-03	7.9E-05	3.4E-02	2.9E-01	1.8E-02	5.9E-05	3.0E-01
V	6.0E-02	1.3E-03	4.4E-04	6.2E-02	5.6E-01	8.7E-03	3.3E-04	5.7E-01
Zn	3.0E-03	6.0E-04	3.1E-05	3.6E-03	2.8E-02	3.9E-03	2.3E-05	3.2E-02
Ilha do Boi								
	Adultos				Crianças			
	HQ_{ing}	HQ_{derm}	HQ_{inh}	HI	HQ_{ing}	HQ_{derm}	HQ_{inh}	HI
Cl	3.4E+00		2.5E+01	2.8E+01	3.2E+01			1.9E+01
Fe	5.5E-02	2.2E-02	6.0E-04	7.7E-02	5.1E-01	1.4E-01	4.5E-04	6.6E-01
Al	4.2E-03		3.2E-02	3.6E-02	3.9E-02		2.4E-02	6.3E-02
Mn	5.0E-03	9.8E-03	1.8E-01	1.9E-01	4.7E-02	6.4E-02	1.3E-01	2.5E-01
Cu	2.2E-03	2.9E-04	2.3E-05	2.5E-03	2.0E-02	1.9E-03	1.7E-05	2.2E-02
Sb	1.6E-01	2.2E-01	1.8E-02	4.0E-01	1.5E-01	1.4E-01	1.3E-02	3.1E-01
Se	7.8E-03	7.1E-04	2.1E-05	8.5E-03	7.3E-03	4.6E-03	1.6E-05	1.2E-02
V	1.5E-03	3.3E-05	1.1E-05	1.5E-03	1.4E-02	2.1E-04	8.6E-06	1.4E-02
Zn	7.2E-04	1.4E-04	7.8E-06	8.7E-04	6.7E-03	9.4E-04	5.9E-06	7.7E-03

Fonte: Elaborado pelos autores.

Dao *et al.* (2021) avaliaram a exposição ao Cl pela população de algumas cidades na China, e reportaram que o HQ via inalação causado pela exposição ao Cl no MP_{2,5} representava aproximadamente 76% do HQ_{inh} considerando todas as outras espécies, além de que o Cl nessas cidades era oriundo majoritariamente da queima de carvão e de fornos de coque. Motesaddi Zarandi *et al.* (2019), Khan *et al.* (2020) e Lara *et al.* (2021) também estudaram os riscos causados pela exposição ao Cl em cidades do Irã, Índia e Espanha, respectivamente. Em relação à exposição ao ferro, Motesaddi Zarandi *et al.* (2019) e Khan *et al.* (2020) não encontraram riscos significativos asso-

ciados à exposição a essa espécie. Entretanto, Lara *et al.* (2021) afirmaram que o Fe no PTS na cidade de Gijón, Espanha, representou risco elevado (HQ_{ing}) para crianças e risco acumulado (HI) elevado para ambos, crianças e adultos. Todos esses autores associaram o Fe no MP, em seus respectivos locais de estudos, a fontes como siderúrgicas e usinas de pelotização. Vale ressaltar que Galvão *et al.* (2019) alertaram para as altas concentrações de Fe na RGV, em que os níveis encontrados de Fe na região eram bem acima daquelas relatadas em outras grandes cidades brasileiras, como São Paulo e Rio de Janeiro.

Em relação aos metais e metaloides presentes no MP₁₀, os resultados apresentados na Tabela 5.2 indicam que adultos e crianças estão expostos a elevado risco não carcinogênico causado pela inalação e ingestão de Cl, em ambos os locais, Enseada do Suá e Ilha do Boi. Entretanto, na Enseada, as crianças também estão susceptíveis a alto risco não carcinogênico acumulado (HI) causado pelo Fe e V, considerando as três vias de exposição. A Tabela 5.2 apresenta os valores dos riscos não carcinogênicos para as espécies tóxicas no MP₁₀. As espécies e valores em “negrito” apresentam HQ ou HI maiores que um.

Risco acumulado (HI) causado pela exposição ao V também foi reportado por Cao *et al.* (2015) em Taiwan, China, e por Priyan *et al.* (2022), em Delhi, na Índia. Esses autores apontaram que o V presente no MP desses locais estava majoritariamente associado a fontes petroquímicas e de combustão de carvão. Karna e John (2011) também associaram o V à queima de óleo pesado em caldeiras de navios e termoelétricas.

Tabela 5.2 - Valores de HQ e HI para a exposição de crianças e adultos a alguns componentes do MP₁₀ na Enseada do Suá e na Ilha do Boi

Espécie	Riscos não carcinogênicos							
	Enseada do Suá							
	Adultos				Crianças			
	HQ_{ing}	HQ_{derm}	HQ_{inh}	HI	HQ_{ing}	HQ_{derm}	HQ_{inh}	HI
Cl	3.0E+00		9.5E+00	1.3E+01	2.8E+01		7.1E+00	3.5E+01
Fe	9.3E-02	3.7E-02	4.4E-04	1.3E-01	8.7E-01	2.4E-01	3.3E-04	1.1E+00
Al	9.4E-03		3.1E-02	4.1E-02	8.7E-02		2.3E-02	1.1E-01
Mn	1.7E-02	3.3E-02	2.6E-01	3.1E-01	1.6E-01	2.2E-01	1.9E-01	5.7E-01
Ba	4.9E-02		3.2E-02	8.1E-02	4.6E-01		2.4E-02	4.8E-01
Cu	2.8E-02	3.7E-03	1.3E-04	3.2E-02	2.6E-01	2.4E-02	9.7E-05	2.8E-01
Sb	7.1E-01	9.4E-02	3.3E-02	8.4E-01	6.6E-02	6.2E-01	2.5E-04	6.8E-01
Se	5.1E-02	4.6E-03	5.9E-05	5.5E-02	4.7E-01	3.0E-02	4.4E-05	5.0E-01
V	1.3E-01	2.9E-03	4.4E-04	1.3E-01	1.2E+00	1.9E-02	3.3E-04	1.2E+00
Zn	3.8E-03	7.6E-04	1.8E-05	4.6E-03	3.6E-02	5.0E-03	1.3E-05	4.1E-02

Espécie	Riscos não carcinogênicos							
	Ilha do Boi							
	Adultos				Crianças			
	HQ_{ing}	HQ_{derm}	HQ_{inh}	HI	HQ_{ing}	HQ_{derm}	HQ_{inh}	HI
Cl	3.1E+00		1.7E+01	2.0E+01	2.9E+01		1.2E+01	4.2E+01
Fe	4.0E-02	1.6E-02	3.2E-04	5.6E-02	3.7E-01	1.0E-01	2.4E-04	4.8E-01
Al	4.1E-03		2.3E-02	2.8E-02	3.8E-02		1.8E-02	5.6E-02
Mn	6.6E-03	1.3E-02	1.7E-01	1.9E-01	6.1E-02	8.4E-02	1.3E-01	2.7E-01
Ba	2.5E-02		2.8E-02	5.3E-02	2.3E-01		2.1E-02	2.6E-01
Cu	7.4E-03	9.9E-04	5.9E-05	8.5E-03	6.9E-02	6.5E-03	4.4E-05	7.6E-02
Sb	9.4E-01	1.2E-01	7.4E-03	9.9E-02	8.7E-02	8.2E-01	5.6E-05	9.0E-01
Se	3.9E-02	3.5E-03	7.8E-05	4.3E-02	3.7E-01	2.3E-02	5.8E-05	3.9E-01
V	5.2E-02	1.1E-03	2.9E-04	5.3E-02	4.8E-01	7.5E-03	2.2E-04	4.9E-01
Zn	1.2E-03	2.5E-04	9.8E-06	1.5E-03	1.2E-02	1.6E-03	7.4E-06	1.3E-02

Fonte: Elaborado pelos autores.

A Tabela 5.3 mostra riscos não carcinogênicos associados ao Cl e V no MP_{2,5} acima do aceitável, tanto para adultos quanto para crianças. Em adultos a inalação de Cl apresenta elevado risco não carcinogênico em ambos os locais, Enseada do Suá e Ilha do Boi, enquanto as crianças também estão expostas ao V por ingestão, tanto na Enseada do Suá, quanto na Ilha do Boi. Contudo, a maior diferença entre os riscos causados pelos componentes tóxicos do MP_{2,5} em relação àqueles encontrados em partículas mais grossas (MP₁₀ e PTS) foram elevados HQ provocados pela exposição ao Sb e Se, além dos riscos gerados pela exposição ao Cl e V, como encontrados para o MP₁₀, por exemplo. Altos valores de HQ causados pela exposição de crianças ao Sb e Se se dá por ingestão, enquanto os adultos estão expostos apenas ao Sb por ingestão. A Tabela 5.3 apresenta os valores dos riscos não carcinogênicos para as espécies tóxicas no MP_{2,5}. As espécies e valores em “negrito” são os que apresentam HQ ou HI acima do valor aceitável ($HQ < 1$).

Tabela 5.3 - Valores de HQ e HI para a exposição de crianças e adultos a alguns componentes do MP_{2,5} na Enseada do Suá e na Ilha do Boi

Espécie	Riscos não carcinogênicos							
	Enseada do Suá							
	Adultos				Crianças			
	HQ_{ing}	HQ_{derm}	HQ_{inh}	HI	HQ_{ing}	HQ_{derm}	HQ_{inh}	HI
Cl	2.3E+00		2.7E+00	4.9E+00	2.1E+01		2.0E+00	2.3E+01
Fe	3.7E-02	1.5E-02	6.6E-05	5.2E-02	3.5E-01	9.8E-02	5.0E-05	4.5E-01
Al	4.6E-03		5.8E-03	1.0E-02	4.3E-02		4.4E-03	4.7E-02
Mn	5.1E-03	1.0E-02	3.0E-02	4.5E-02	4.8E-02	6.5E-02	2.2E-02	1.4E-01
Ba	4.9E-02		1.2E-02	6.2E-02	4.6E-01		9.2E-03	4.7E-01
Cu	5.9E-02	7.8E-03	1.0E-04	6.7E-02	5.5E-01	5.1E-02	7.8E-05	6.0E-01
Sb	2.2E+00	2.9E-01	3.8E-02	2.5E+00	2.0E+00	1.9E-01	2.9E-02	2.2E+00
Se	1.6E-01	1.4E-02	6.9E-05	1.7E-01	1.4E+00	9.2E-02	5.2E-05	1.5E+00
V	2.2E-01	4.9E-03	2.8E-04	2.3E-01	2.1E+00	3.2E-02	2.1E-04	2.1E+00
Zn	5.4E-03	1.1E-03	9.6E-06	6.5E-03	5.1E-02	7.1E-03	7.2E-06	5.8E-02
Ilha do Boi								
	Adultos				Crianças			
	HQ_{ing}	HQ_{derm}	HQ_{inh}	HI	HQ_{ing}	HQ_{derm}	HQ_{inh}	HI
Cl	2.1E+00		3.9E+00	6.0E+00	2.0E+01		3.0E+00	2.3E+01
Fe	4.0E-02	1.6E-02	1.1E-04	5.6E-02	3.7E-01	1.0E-01	8.5E-05	4.8E-01
Al	4.2E-03		8.6E-03	1.3E-02	4.0E-02		6.4E-03	4.6E-02
Mn	1.3E-02	2.5E-02	1.2E-01	1.6E-01	1.2E-01	1.7E-01	9.0E-02	3.8E-01
Ba	2.9E-02		1.2E-02	4.1E-02	2.7E-01		8.7E-03	2.8E-01
Cu	1.7E-02	2.2E-03	4.7E-05	1.9E-02	1.6E-01	1.5E-02	3.5E-05	1.7E-01
Sb	3.4E-01	4.5E-01	9.6E-03	8.0E-01	3.2E+00	3.0E-01	7.2E-02	3.5E+00
Se	1.4E-01	1.3E-02	1.0E-04	1.6E-01	1.3E+00	8.5E-02	7.6E-05	1.4E+00
V	1.5E-01	3.2E-03	2.9E-04	1.5E-01	1.4E+00	2.1E-02	2.2E-04	1.4E+00
Zn	3.7E-03	7.3E-04	1.0E-05	4.4E-03	3.4E-02	4.8E-03	7.8E-06	3.9E-02

Fonte: Elaborado pelos autores.

5.3.2 Avaliação dos Riscos Carcinogênicos

Alguns metais, metaloides e HPAs são reconhecidos por sua capacidade de produzir efeitos carcinogênicos em humanos. Entre tais espécies, foram avaliados o cromo haxavalente (Cr^{6+}), cadmio (Cd), níquel (Ni), chumbo (Pb), BaP, BaA, BbF, BkF e Cri.

Em relação aos riscos carcinogênicos de metais e metaloides no PTS, os resultados na Tabela 5.4 mostram que adultos e crianças residentes nas áreas da Enseada do Suá e Ilha do Boi estão expostos a significativo risco imposto pelo contato dérmico com o Cr⁶⁺. Além do Cr⁶⁺, o Ni também apresentou elevado CR para a exposição de crianças por contato dérmico. Nenhuma outra espécie metálica potencialmente cancerígena identificada no PTS, além do Cr⁶⁺ e do Ni, registrou CR elevado por qualquer via de exposição, mesmo se considerados os efeitos acumulados pelas três vias de exposição (ΣCR). A Tabela 5.4 demonstra os valores de CR para a exposição às espécies tóxicas no PTS. As espécies e valores em “negrito” são os que apresentam CR acima do valor aceitável (10^{-4}).

Tabela 5.4 - Valores de *CR* para a exposição de crianças e adultos a alguns componentes do PTS na Enseada do Suá e na Ilha do Boi

Espécie	Riscos carcinogênicos							
	Enseada do Suá							
	Adultos				Crianças			
	<i>CR_{ing}</i>	<i>CR_{derm}</i>	<i>CR_{inh}</i>	ΣCR	<i>CR_{ing}</i>	<i>CR_{derm}</i>	<i>CR_{inh}</i>	ΣCR
Cr	1.3E-05	8.5E-04	3.3E-06	8.7E-04	3.1E-05	1.4E-03	6.1E-07	1.4E-03
Cd								
Ni	4.5E-06	1.1E-05	6.6E-09	1.6E-05	1.0E-05	1.8E-05	1.2E-09	2.9E-05
Pb	1.6E-06	6.4E-08	2.3E-08	1.6E-06	3.7E-06	1.0E-07	4.3E-09	3.8E-06
Ilha do Boi								
	Adultos				Crianças			
	<i>CR_{ing}</i>	<i>CR_{derm}</i>	<i>CR_{inh}</i>	ΣCR	<i>CR_{ing}</i>	<i>CR_{derm}</i>	<i>CR_{inh}</i>	ΣCR
	2.3E-06	1.5E-04	6.1E-07	1.5E-04	5.5E-06	2.4E-04	1.1E-07	2.5E-04
Cd	4.0E-05		1.2E-07	4.0E-05	9.4E-05		2.3E-08	9.4E-05
Ni	2.5E-05	6.2E-05	3.8E-08	8.8E-05	5.8E-05	1.0E-04	7.2E-09	1.6E-04
Pb	3.8E-08	1.5E-09	5.8E-10	4.0E-08	8.8E-08	2.4E-09	1.0E-10	9.1E-08

Fonte: Elaborado pelos autores.

Outros estudos também mostram a exposição ao Cr⁶⁺ e Ni com riscos de câncer acima do referencial aceitável, como reportado nos estudos realizados por Motesaddi Zarandi *et al.* (2019) e Dahmardeh Behrooz *et al.* (2021) em Teerã, capital do Irã, e por Dao *et al.* (2021) na China.

Cr e Ni são reconhecidos como espécies químicas marcadoras de fontes como a queima de carvão e de óleo pesado, geralmente usados em siderúrgicas, usinas de geração de energia e trans-

porte marítimo (BANERJEE *et al.*, 2015; KARNAE; JOHN, 2019; WATSON *et al.*, 2008), tipos de atividades industriais presentes na RGV.

Quanto aos riscos carcinogênicos causados pelos componentes tóxicos do MP₁₀, os resultados na Tabela 5.5 mostram que o Cr⁶⁺ apresentou o maior *CR* entre as outras espécies identificadas com alto potencial. Além do cromo hexavalente, o Ni e o Cd também apresentaram *CR* acima do valor aceitável. Tanto adultos, quanto crianças, estão susceptíveis a *CR* elevados devido à exposição ao Cr⁶⁺ por contato dérmico em ambas as regiões, Enseada do Suá e Ilha do Boi. Na região da Enseada do Suá, apenas o Cr⁶⁺ por contato dérmico apresentou *CR* elevado. Na Ilha do Boi, os valores de *CR* causados pela ingestão e por contato dérmico com o Ni são elevados, tanto para adultos quanto para crianças, da mesma forma que os *CR* causados pela ingestão de Cd por adultos e crianças no mesmo local. A Tabela 5.5 apresenta os valores de *CR* associados às espécies tóxicas no MP₁₀. As espécies e valores em “negrito” são aqueles que apresentam risco carcinogênico (*CR*) inaceitável em relação ao valor de referência (10⁻⁴).

Tabela 5.5 - Valores de *CR* para a exposição de crianças e adultos a alguns componentes do MP₁₀ na Enseada do Suá e na Ilha do Boi

Espécie	Riscos carcinogênicos							
	Enseada do Suá							
	Adultos				Crianças			
	<i>CR_{ing}</i>	<i>CR_{derm}</i>	<i>CR_{inh}</i>	$\sum CR$	<i>CR_{ing}</i>	<i>CR_{derm}</i>	<i>CR_{inh}</i>	$\sum CR$
Cr	3.0E-05	1.9E-03	3.4E-06	2.0E-03	7.1E-05	3.2E-03	6.4E-07	3.3E-03
Cd								
Ni	1.0E-05	2.5E-05	6.6E-09	3.5E-05	2.3E-05	4.1E-05	1.2E-09	6.4E-05
Pb	1.7E-06	6.9E-08	1.1E-08	1.8E-06	4.0E-06	1.1E-07	2.1E-09	4.1E-06
Ilha do Boi								
	Adultos				Crianças			
	<i>CR_{ing}</i>	<i>CR_{derm}</i>	<i>CR_{inh}</i>	$\sum CR$	<i>CR_{ing}</i>	<i>CR_{derm}</i>	<i>CR_{inh}</i>	$\sum CR$
Cr	1.4E-05	8.7E-04	2.6E-06	8.9E-04	3.2E-05	1.4E-03	4.9E-07	1.5E-03
Cd	6.7E-04		1.5E-06	6.7E-04	1.6E-03		2.8E-07	1.6E-03
Ni	1.2E-04	2.9E-04	1.3E-07	4.1E-04	2.7E-04	4.8E-04	2.5E-08	7.5E-04
Pb	2.0E-06	8.1E-08	2.3E-08	2.1E-06	4.7E-06	1.3E-07	4.3E-09	4.9E-06

Fonte: Elaborado pelos autores.

No que se refere aos componentes do MP_{2,5}, riscos carcinogênicos acima do valor aceitável também foram encontrados. A Tabela 5.6 mostra o Cr⁶⁺ com elevado *CR* para adultos e crianças,

via contato dérmico, em ambos os locais, Enseada do Suá e Ilha do Boi. O Ni apresenta *CR* elevado apenas na Ilha do Boi, mas a exposição se deu também por ingestão, além do contato dérmico, afetando ambos, adultos e crianças. A Tabela 5.6 apresenta os valores de *CR* para as espécies tóxicas no MP_{2,5}. As espécies e valores em “negrito” são os que apresentam *CR* inaceitável em relação ao valor de referência (10⁻⁴).

Conforme já discutido, o Cr e Ni são espécies químicas comumente encontradas nos perfis típicos de emissões industriais encontradas na RGV, como a queima de carvão e de óleo pesado (WATSON *et al.*, 2008; KARNAE; JOHN, 2011; BANERJEE *et al.*, 2015).

Tabela 5.6 - Valores de *CR* para a exposição de crianças e adultos a alguns componentes do MP_{2,5} na Enseada do Suá e na Ilha do Boi

Espécie	Riscos carcinogênicos							
	Enseada do Suá							
	Adultos				Crianças			
	<i>CR_{ing}</i>	<i>CR_{derm}</i>	<i>CR_{inh}</i>	$\sum CR$	<i>CR_{ing}</i>	<i>CR_{derm}</i>	<i>CR_{inh}</i>	$\sum CR$
Cr	6.0E-06	3.8E-04	2.5E-07	3.9E-04	1.4E-05	6.2E-04	4.8E-08	6.4E-04
Cd								
Ni	4.6E-05	1.1E-05	1.1E-08	5.7E-05	1.1E-05	1.9E-05	2.1E-09	2.9E-05
Pb	9.3E-06	3.7E-07	2.3E-08	9.7E-06	2.2E-05	6.1E-07	4.4E-09	2.2E-05
Ilha do Boi								
	Adultos				Crianças			
	<i>CR_{ing}</i>	<i>CR_{derm}</i>	<i>CR_{inh}</i>	$\sum CR$	<i>CR_{ing}</i>	<i>CR_{derm}</i>	<i>CR_{inh}</i>	$\sum CR$
Cr	3.1E-05	2.0E-03	2.1E-06	2.0E-03	7.3E-05	3.3E-03	4.0E-07	3.3E-03
Cd								
Ni	4.5E-04	1.1E-02	1.8E-07	1.2E-02	1.0E-03	1.8E-02	3.3E-08	1.9E-02
Pb	7.2E-06	2.9E-07	2.9E-08	7.5E-06	1.7E-05	4.7E-07	5.4E-09	1.7E-05

Fonte: Elaborado pelos autores.

Os resultados apresentados na Tabela 5.7 sugerem que os efeitos carcinogênicos causados pela exposição aos HPAs ligados ao MP₁₀ e MP_{2,5}, na RGV, atualmente, não parecem ser uma fonte de risco para adultos ou crianças. O risco de câncer calculado para as espécies BaA, Chr, BaP, BaF e BkF não registraram valores acima do limite aceitável de 10⁻⁴ (Tabela 5.7), seja considerando os valores individuais para cada espécie ou os efeitos acumulados de todas as espécies juntas. As espécies e valores em “negrito” na Tabela 5.7 são aqueles que apresentam risco carcinogênico (CR) inaceitável em relação ao valor de referência (10⁻⁴).

Tabela 5.7 - Valores de *CR* para a exposição de crianças e adultos a alguns HPAs ligados ao MP_{10} e $MP_{2,5}$ na Enseada do Suá e na Ilha do Boi

Espécie	Risco carcinogênico							
	Enseada do Suá				Ilha do Boi			
	PM ₁₀		PM _{2,5}		PM ₁₀		PM _{2,5}	
	Adultos	Crianças	Adultos	Crianças	Adultos	Crianças	Adultos	Crianças
BaA	2.2E-11	1.3E-11	1.6E-11	9.4E-12	1.9E-10	1.1E-10	1.9E-10	1.1E-10
Chr	3.5E-12	2.1E-12	3.4E-12	2.0E-12	5.5E-11	3.2E-11	7.1E-11	4.2E-11
BaP	3.4E-10	2.0E-10	4.8E-10	2.8E-10	8.2E-10	4.8E-10	8.2E-10	4.8E-10
BaF	5.1E-11	3.0E-11	4.7E-11	2.7E-11	2.3E-10	1.3E-10	3.1E-10	1.8E-10
BkF	2.3E-11	1.4E-11	2.6E-11	1.5E-11	7.2E-11	4.2E-11	5.0E-11	2.9E-11
DBA			2.9E-10	1.7E-10			2.6E-10	1.4E-10

Fonte: Elaborado pelos autores.

Observamos que na RGV, mesmo para níveis de concentração de PTS, MP_{10} e $MP_{2,5}$ abaixo dos limites estabelecidos pela Resolução Conama 491/2018, os efeitos carcinogênicos e não carcinogênicos provocados por alguns componentes do MP são significativos, sugerindo que os riscos à saúde estão mais fortemente associados à composição química do MP do que a sua concentração em massa no ambiente.

5.4 AS FASES CRISTALINAS DO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO DA RGV E SEUS POTENCIAIS EFEITOS TOXICOLÓGICOS

Em um estudo conduzido por Galvão *et al.* (2022) na Região da Grande Vitória, amostras de PS, PTS, MP_{10} e $MP_{2,5}$ foram coletadas na região da Enseada do Suá e conduzidas para análises por difração ressonante de raios-X por luz sincrotron (Sr-XRD). As análises por Sr-XRD objetivaram a caracterização das fases cristalinas presentes no MP e foram conduzidas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), em Campinas, SP.

Os resultados deste estudo apresentaram informações importantes a respeito da composição mineralógica do MP, em que fases cristalinas distintas aparecem associadas a tamanhos específicos de partículas. Esse tipo de informação é relevante, pois algumas fases mineralógicas podem apresentar toxicidade, além do fato de que o tamanho da partícula determina a profundidade de alcance das partículas no sistema respiratório. Outro fator importante é que as fases cristalinas determinam a solubilidade e biodisponibilidade destas no meio ambiente e órgãos (DONALDSON *et al.*, 2008; JOURNET *et al.*, 2008; SCHROTH *et al.*, 2009; BORM *et al.*, 2011). Exem-

plas de fases mineralógicas associadas a um mesmo elemento químico majoritário são a hematita (Fe_2O_3) e a goetita (FeOOH), que apresentam diferentes mecanismos de solubilização do ferro, nas quais dependem do estado de oxidação do ferro (Fe^{3+}O_3 e Fe^{2+}OOH)

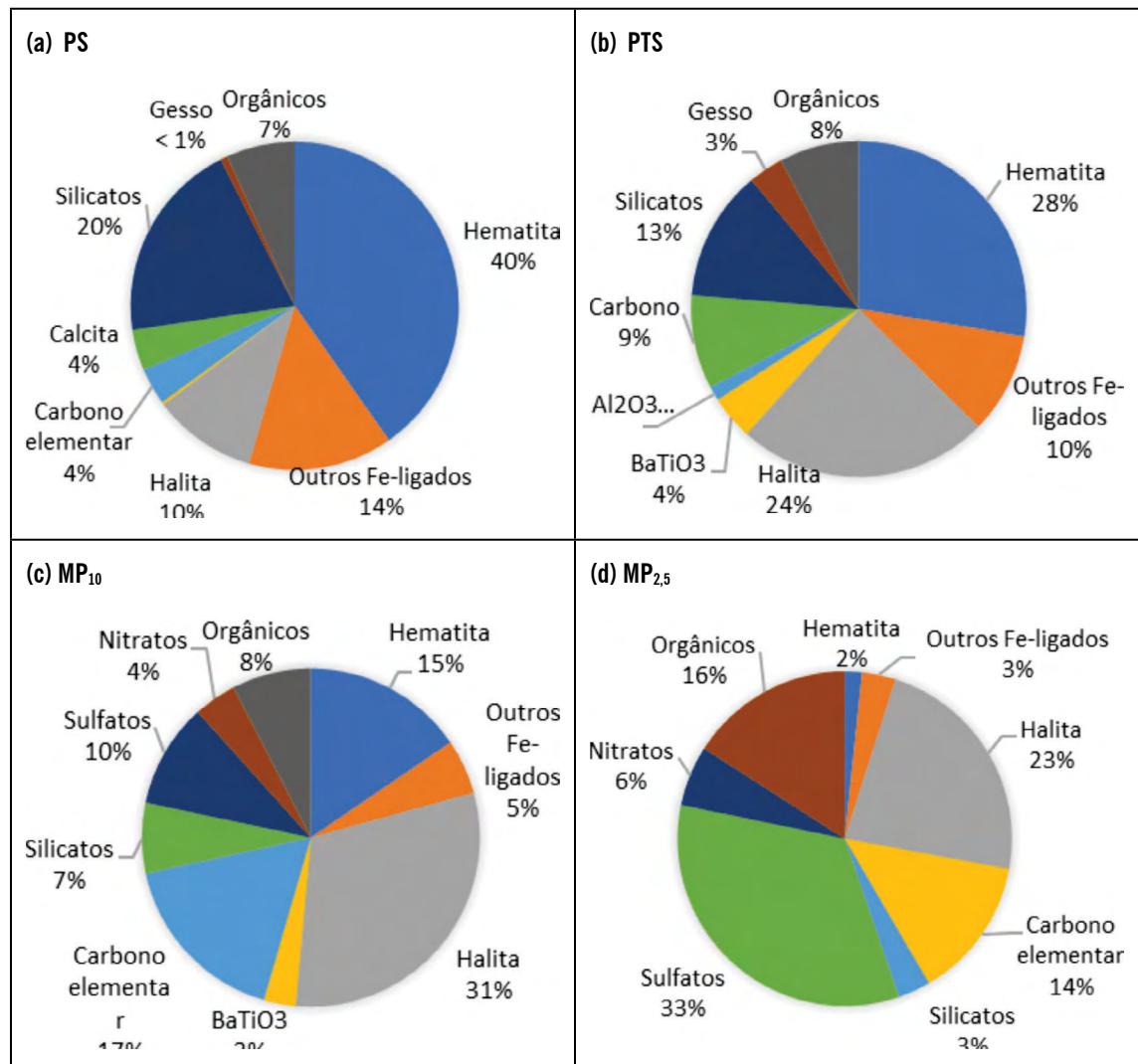
Galvão *et al.* (2022) encontraram as seguintes fases mineralógicas no MP (sem distinção por tamanho de partícula):

1. fases associadas ao ferro (Fe), como a hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), pirita (FeS_2), ferro metálico (Fe°), ferro-silício (FeSi) e óxidos de ferro-cálcio (CaFeO_4) e ferro-potássio ($\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$);
2. fases associadas ao cloro (Cl), como o NaCl e o $\text{NH}_3\text{OHClO}_4$;
3. fases associadas ao carbono elementar, uma fase identificada como carbono grafitico e outra fase pseudomorfa grafitica;
4. fases associadas ao silício, como o quartzo (SiO_2), ilita-montmorillonita e feldspatos (Al_2SiO_3 , KAlSi_3O_8 , $\text{K}_4\text{Ca}(\text{SiO}_3)_3$);
5. fases associadas ao íon sulfato, como o gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sulfato de cálcio-amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$) e o sulfato de ferro-amônio ($(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$);
6. fases associadas ao íon nitrato, como o nitrato de amônio (NH_4NO_3);
7. fases associadas ao carbono orgânico.

As proporções dessas fases mineralógicas por classe de tamanho de partícula são apresentadas nas Figura 5.1 (a, b, c, d).

Entre as fases cristalinas associadas ao ferro, a hematita (Fe_2O_3) é majoritária no PS (Figura 5.1a), contribuindo com 40% das fases cristalinas nesse tamanho de partícula. Esse percentual tende a diminuir quanto menor é o tamanho da partícula. O Fe_2O_3 contribui com apenas 28% das fases cristalinas no PTS, 15% no MP_{10} e apenas 2% no $\text{MP}_{2,5}$ (Figuras 5.1 b, c e d). Devido à estabilidade química e mecânica do Fe_2O_3 , os resultados sugerem que essa fase é emitida principalmente como partículas grossas, associadas predominantemente a processos de erosão eólica e outros processos gerados mecanicamente, processos tipicamente encontrados em atividades industriais na RGV.

Figura 5.1 - Fases mineralógicas no: (a) PS; (b) PTS; (c) MP₁₀; e (d) MP_{2,5}



Fonte: Adaptado de Galvão *et al.*, 2022.

Estudos têm associado altas concentrações de Fe₂O₃ com atividades industriais. Jabłońska e Janeczek (2019) apontaram que até 20% do Fe₂O₃ em amostras de MP₁₀ coletadas em uma região industrializada do sul da Polônia eram provenientes de uma usina siderúrgica localizada a 12 km do local de estudo. Conti *et al.* (2009) analisaram amostras de minério de ferro provenientes de indústrias locais da RGV, mostrando que partículas ricas em Fe tinham tamanho de até 54 µm e que mais de 90% do PS era composto por partículas maiores que 20 µm.

Outras fases associadas ao ferro, como o Fe₃O₄, FeS₂, Fe^o, FeSi, CaFeO₄ e K₂Fe₂O₃ representam, agregadamente, 14%, 10%, 5% e 3% do PS, PTS, MP₁₀ e MP_{2,5}, respectivamente (Figuras

5.1 a, b, c, d). Assim como observado para o Fe_2O_3 , essas outras fases diminuem a contribuição relativa no MP quanto menor é o tamanho das partículas, sugerindo também que fontes de geração mecânica e erosão eólica são, provavelmente, as fontes predominantes dessas fases mineralógicas na RGV.

De acordo com a literatura, essas fases apresentam fontes de origem predominantemente associadas a fontes industriais. O FeS_2 é identificado como o principal conteúdo do carvão mineral (DE SOUZA *et al.*, 2000; GÜRDAL *et al.*, 2015). O Fe metálico é emitido durante os processos de redução de sínter e pelotas de ferro para a produção de ferro-gusa (STREZOV, 2006; TUGRUL *et al.*, 2009). O CaFeSiO_4 e CaFeO são associados à reação da cal (Ca(OH)_2) com o Fe_2O_3 durante processos de pelotização e sinterização do minério de ferro (PAL *et al.*, 2014). Enquanto o $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$ é formado através da reação entre o KCl e Fe_2O_3 (CHA; SPIEGEL, 2006), ambos utilizados como matérias-primas dos processos de sinterização do minério de ferro.

De acordo com Kumar e Rajkumar (2014), a exposição ao Fe_2O_3 pode causar doenças do sistema respiratório, como a siderose, pneumoconiose e pigmentação iônica do pulmão. Evidências apontam que o FeS_2 é responsável pela prevalência de doenças pulmonares como a pneumoconiose entre trabalhadores expostos ao carvão mineral (COHN *et al.*, 2006). Não foram encontrados na literatura estudos toxicológicos associando o Fe° , FeSi , CaFeO_4 e $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$ com efeitos deletérios à saúde humana.

A halita (NaCl) se apresenta na RGV como uma das fases cristalinas majoritárias no PTS (24%), MP_{10} (31%) e $\text{MP}_{2,5}$ (23%) (Figuras 5.1 b, c, d). Maiores percentuais de NaCl foram encontrados no MP_{10} e podem estar associados ao diâmetro aerodinâmico dos cristais do NaCl , que variam predominantemente entre 2,5 e 10 μm de diâmetro (BERNABÉ *et al.*, 2005; MORENO *et al.*, 2004). Por ser uma região litorânea, são esperadas grandes quantidades de NaCl no MP da RGV. O cloro (Cl) é um marcador de perfis químicos de sinterização (GUO *et al.*, 2017; SANTOS *et al.*, 2017), além de perfis de sal marinho. Entretanto, o Cl na RGV é também encontrado associado a outra fase mineralógica, o $\text{NH}_3\text{OHCIO}_4$, em percentuais inferiores a 1%, em algumas amostras de $\text{MP}_{2,5}$. O $\text{NH}_3\text{OHCIO}_4$ está provavelmente relacionado às emissões de sinterização, conforme demonstrado por Galvão *et al.* (2020).

Estudos toxicológicos mostram que o cloro livre, termo que se refere ao cloro elementar, ácido hipocloroso e íon hipoclorito, espécies como aquelas encontradas nas amostras de MP na RGV (NaCl e $\text{NH}_3\text{OHCIO}_4$), apresentam potencial de causar efeitos adversos à saúde para doses de referência por via oral acima de 0,1 mg por quilograma de peso corpóreo por dia ($\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$). Especificamente, para os sais de cloro (cloreto), como o NaCl , evidências apontam para o acometimento de efeitos sobre o desenvolvimento neurológico para doses de referência diária por via oral de $0,03 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ (IRIS, 2022).

Na RGV, o carbono grafítico no MP foi encontrado em concentrações variando entre 4% no PS (Figura 5.1a) e 9% no PTS (Figura 5.1b). No entanto, maiores contribuições de carbono foram encontradas no MP_{10} com 17% (Figura 5.1c) e no $\text{MP}_{2,5}$ com 14% (Figura 5.1d).

Na pesquisa realizada por Moreno *et al.* (2004) com amostras de PM_{2,5-10} coletadas próximo aos portos de Talbot e Cardiff, em South Wales, no Reino Unido, concentrações de carbono elementar e orgânico de até 31% foram ligadas principalmente ao tráfego veicular. Já no estudo de Jabłońska e Janeczek (2019), quantidades de carbono grafítico (fuligem) acima de 20% foram encontradas no MP coletado em uma província da Silésia, sul da Polônia, que os autores associaram predominantemente à queima de carvão.

Estudos sugerem que a exposição de curto prazo e longo prazo ao carbono negro (medido como carbono elementar) está associada à mortalidade, doenças cardiovasculares e internações hospitalares por doenças cardiopulmonares. Destacam ainda que o carbono negro pode não ser um componente diretamente tóxico, mas pode operar como um transportador universal de vários constituintes químicos tóxicos derivados da combustão, os guiando para órgãos alvos sensíveis do corpo humano, como os pulmões, as principais células de defesa e circulação sanguínea sistêmica (JANSSEN *et al.*, 2012).

Os silicatos representam cerca de 20% do PS (Figura 5.1a), diminuindo sua contribuição relativa à medida que o tamanho do MP recua, representando 13% do PTS (Figura 5.1b), 7% do MP₁₀ (Figura 5.1c) e apenas 3% do MP_{2,5} (Figura 5.1d). O quartzo (SiO₂) é a fase cristalina do grupo dos silicatos predominante no PS e PTS, enquanto no material particulado mais fino, como o MP₁₀ e MP_{2,5}, predominam os feldspatos, como o Al₂SiO₅, KAlSi₃O₈, K₄Ca(SiO₃)₃.

As fases cristalinas associadas ao Si são reportadas na literatura como de origem predominante de poeira natural, pedreiras, canteiros de obras, cimenteiras e plantas industriais, incluindo, mas não restrito, a siderúrgicas e outras atividades similares (JIRIES *et al.*, 2002; MACHEMER, 2004; NEUPANE *et al.*, 2020; SONG *et al.*, 2014; ZARASVANDI *et al.*, 2011). Devido à não especificidade dessas fases cristalinas com perfis de fontes típicos de uma atividade, ou um grupo de atividades similares, é difícil a associação desses minerais com uma fonte específica.

Em relação aos efeitos sobre a saúde, causados por alguns silicatos, o quartzo (uma das fases cristalinas do SiO₂) se apresenta como o de maior potencial em causar efeitos deletérios à saúde. O SiO₂ está associado à cianose (pele azulada), doença pulmonar provocada pela inalação de pó de sílica cristalina, assim como a inflamação e cicatrização sob a forma de lesões nodulares nos lobos superiores dos pulmões (KUMAR; RAJKUMAR, 2014). De acordo com o Escritório de Avaliação de Riscos à Saúde Ambiental da Califórnia (OEHHA, sigla em inglês), o SiO₂, nas fases cristalinas de quartzo, cristobalita ou tridimita, é listado com uma substância causadora de câncer de pulmão, na qual o Nível de Exposição Crônica de Referência (REL, sigla em inglês) é de 3 µg m⁻³. Outras doenças associadas à exposição ao SiO₂ por inalação são a silicose, tuberculose/silicotuberculose, bronquite crônica, doença das pequenas vias aéreas e enfisema (OEHHA, 2011).

Os sulfatos associados a outras espécies inorgânicas são outro grupo de fases cristalinas encontradas, especialmente, no MP_{2,5} da RGV. De acordo com Galvão *et al.* (2022), os sulfatos contribuem com 33% do MP_{2,5} (Figura 5.1d). Entretanto, a participação relativa dos sulfatos no

MP diminui significativamente com o aumento do tamanho das partículas. Sua contribuição no MP₁₀ diminui para 10% (Fig. 5.1c), enquanto no PTS é de apenas 3% (Figura 5.1b) e no PS são encontrados em quantidades traço menor que 1% (Figura 5.1a). Das espécies de sulfatos presentes nas partículas mais grossas como o PS e PTS, o gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi a única espécie encontrada. No MP₁₀ e no MP_{2,5} as principais fases de sulfatos registradas foram o $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ e $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$.

Sulfatos no MP fino estão frequentemente na forma de partículas secundárias, formadas por processos químicos de conversão de uma fase gasosa (SO_2) em partículas de sulfatos (SO_4^{2-}) durante o transporte na atmosfera (GONZÁLEZ *et al.*, 2016; KOZIEL *et al.*, 2006; PATEY *et al.*, 2015; SONG *et al.*, 2014). As espécies de sulfato mais comuns reportadas na literatura como aérossóis secundários são o SULFATO de amônio ($[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$), o bissulfato de amônio (NH_4HSO_4) e o gesso (CaSO_4) (KOZIEL *et al.*, 2006; LEI; WUEBBLES, 2013; LONG *et al.*, 2014). Entretanto, Galvão *et al.* (2022) identificaram espécies incomuns em seu trabalho na RGV. Entre elas, estão o $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ e o $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$. Algumas dessas espécies podem não ser partículas secundárias, formadas na atmosfera pela conversão do SO_2 a SO_4^{2-} , mas parecem ser partículas de origem primária, ou seja, emitidas diretamente de suas fontes de origem, como no caso da piracmonita ($(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$), que pode ser um produto da decomposição da pirita (FeS_2) sob alta temperatura, em atmosfera oxidante, na presença de gás amônia, durante a queima do carvão para produção de coque (GALVÃO *et al.*, 2020).

Algumas espécies de sulfatos inorgânicos, como os sais de ácido sulfúrico, sulfato de cálcio, sulfato de cobre, sulfato de ferro e sulfato de magnésio, além do sulfato orgânico, Lauriléter sulfato de sódio (detergente/surfactante), estão associadas a efeitos deletérios do sistema respiratório e podem induzir pequenas alterações nas funções das vias aéreas, especialmente em asmáticos, para um nível de exposição de referência por inalação de 120 $\mu\text{g m}^{-3}$ (OEHHA, 2011).

REFERÊNCIAS

- ATSDR, 1995. Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Atlanta.
- BANERJEE, T., MURARI, V.; KUMAR, M.; RAJU, M.P. Source apportionment of airborne particulates through receptor modeling: Indian scenario. **Atmos. Res.**, p. 164-165, 167-187, 2015. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.04.017>
- BERNABÉ, J.M.; CARRETERO, M.I.; GALÁN, E. Mineralogy and origin of atmospheric particles in the industrial area of Huelva (SW Spain). **Atmos. Environ.**, n. 39, p. 6777-6789, 2005. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.07.073>

BORM, P.J.A.; TRAN, L.; DONALDSON, K. The carcinogenic action of crystalline silica: a review of the evidence supporting secondary inflammation-driven genotoxicity as a principal mechanism. **Crit. Rev. Toxicol.**, n. 41, p. 756-770, 2011. <https://doi.org/10.3109/10408444.2011.576008>

CAO, S.; DUAN, X.; ZHAO, X.; WANG, B.; MA, J.; FAN, D.; SUN, C.; HE, B.; WEI, F.; JIANG, G. Health risk assessment of various metal(loid)s via multiple exposure pathways on children living near a typical lead-acid battery plant, China. **Environ. Pollut.**, n. 200, 16-23, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.02.010>

CHA, S.C.; SPIEGEL, M. Local reactions of KCl particles with iron, nickel and chromium surfaces. **Mater. Corros.**, n. 57, p. 159-164, 2006. <https://doi.org/10.1002/maco.200503903>

CHEN, C.-R.; LAI, H.-C.; LIAO, M.-I.; HSIAO, M.-C.; MA, H. Health risk assessment of trace elements of ambient PM2.5 under monsoon patterns. **Chemosphere**, n. 264, p. 128462, 2021. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128462>

COHN, C.A.; LAFFERS, R.; SIMON, S.R.; O'RIORDAN, T.; SCHOONEN, M.A.A. Role of pyrite in formation of hydroxyl radicals in coal: possible implications for human health. **Part. Fibre Toxicol.**, n. 3, p. 16, 2006. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-3-16>

CONTI, M.M.; MENEGUSSI, L.; REIS, N.C.; SANTOS, J.M.; SILVA, F.J.; SCANDIAN, C. **Chemical and morphological characterization of dustfall (dry deposition) in Vitória-ES Brazil**. Eur. Aerosol Conf. 2009.

ČUPR, P.; FLEGROVÁ, Z.; FRANCŮ, J.; LANDLOVÁ, L.; KLÁNOVÁ, J. Mineralogical, chemical and toxicological characterization of urban air particles. **Environ. Int.**, n. 54, p. 26-34, 2013. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.12.012>

DAHMARDEH BEHROOZ, R.; KASKAOUTIS, D.G.; GRIVAS, G.; MIHALOPOULOS, N. Human health risk assessment for toxic elements in the extreme ambient dust conditions observed in Sistan, Iran. **Chemosphere**, n. 262, p. 127835, 2021. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127835>

DAO, X.; JI, D.; ZHANG, X.; HE, J.; MENG, X.; WANG, Z.; LIU, Y.; XU, X.; TANG, G.; WANG, Y. Characteristics, sources and health risk assessment of PM2.5 in China's coal and coking heartland: Insights gained from the regional observations during the heating season. **Atmos. Pollut. Res.**, n. 12, p. 101237, 2021. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.101237>

DE SOUZA, P.A.; DE QUEIROZ, R.S.; MORIMOTO, T.; GUIMARÃES, A.F.; GARG, V.K. Air Pollution Investigation in Vitória Metropolitan Region, ES, Brazil. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, n. 246, p. 85-90, 2000. <https://doi.org/10.1023/A:1006729014335>

DONALDSON, K.; BORM, P.J.A.; OBERDORSTER, G.; PINKERTON, K.E.; STONE, V.; TRAN, C.L.. Concordance Between In Vitro and In Vivo Dosimetry in the Proinflammatory Effects of Low-Toxicity, Low-Solubility Particles: The Key Role of the Proximal Alveolar Region. *Inhal. Toxicol.*, n. 20, p. 53-62, 2008. <https://doi.org/10.1080/08958370701758742>

FUJIWARA, F.; REBAGLIATI, R.J.; DAWIDOWSKI, L.; GÓMEZ, D.; POLLA, G.; PEREYRA, V.; SMICHOWSKI, P.. Spatial and chemical patterns of size fractionated road dust collected in a megacity. *Atmos. Environ.*, n. 45, p. 1497-1505, 2011. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.12.053](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.12.053)

GALVÃO, E.S.; D'AZEREDO ORLANDO, M.T.; SANTOS, J.M.; LIMA, A.T. Uncommon chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ and its potential use as industrial and vehicular markers for source apportionment studies. *Chemosphere*, n. 240, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124953>

GALVÃO, E.S.; DE CASSIA FERONI, R.; D'AZEREDO ORLANDO, M.T.. A review of the main strategies used in the interpretation of similar chemical profiles yielded by receptor models in the source apportionment of particulate matter. *Chemosphere*, n. 269, p. 128746, 2021. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.Chemosphere.2020.128746](https://doi.org/10.1016/j.Chemosphere.2020.128746)

GALVÃO, E.S.; REIS, N.C.N.C.; LIMA, A.T.A.T.; STUETZ, R.M.R.M.; D'AZEREDO ORLANDO, M.T.M.T.; SANTOS, J.M.J.M.. Use of inorganic and organic markers associated with their directionality for the apportionment of highly correlated sources of particulate matter. *Sci. Total Environ.*, n. 651, p. 1332-1343, 2019. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.263>

GALVÃO, E.S.; SANTOS, J.M.; LIMA, A.T.; REIS, N.C.; STUETZ, R.M.; ORLANDO, M.T.D. Resonant Synchrotron X-ray Diffraction determines markers for iron-rich atmospheric particulate matter in urban region. *Chemosphere*, n. 212, p. 418-428, 2018. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.111>

GALVÃO, E.S.; SANTOS, J.M.; REIS JUNIOR, N.C.; FERONI, R. DE C.; ORLANDO, M.T.D. The mineralogical composition of coarse and fine particulate material, their fate, and sources in an industrialized region of southeastern Brazil. *Environ. Monit. Assess.*, n. 194, p. 88, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09710-x>

GONZÁLEZ, L.T.; RODRÍGUEZ, F.E.L.; SÁNCHEZ-DOMÍNGUEZ, M.; LEYVA-PORRAS, C.; SILVA-VIDAURRI, L.G.; ACUNA-ASKAR, K.; KHARISOV, B.I.; VILLARREAL CHIU, J.F.; ALFARO BARBOSA, J.M. Chemical and morphological characterization of TSP and PM2.5 by SEM-EDS, XPS and XRD collected in the metropolitan area of Monterrey, Mexico. *Atmos. Environ.*, n. 143, p. 249-260, 2016. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.08.053>

GUO, Y.; GAO, X.; ZHU, T.; LUO, L.; ZHENG, Y. Chemical profiles of PM emitted from the iron and steel industry in northern China. *Atmos. Environ.*, n. 150, p. 187-197, 2017. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2016.11.055>

GÜRDAL, G.; HOŞGÖRMEZ, H.; ÖZCAN, D.; LI, X.; LIU, H.; SONG, W. The properties of Çan Basin coals (Çanakkale–Turkey): Spontaneous combustion and combustion by-products. *Int. J. Coal Geol.*, n. 138, p. 1-15, 2015. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.12.004>

HU, X.; ZHANG, Y.; DING, Z.; WANG, T.; LIAN, H.; SUN, Y.; WU, J. Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM2.5 in Nanjing, China. *Atmos. Environ.*, n. 57, p. 146-152, 2012. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.04.056>

IARC, 2011. **Agents Classified by the IARC.**

IRIS, 2022. **Integrated Risk Information System - IRIS Assessments** [WWW Document]. USEPA. https://iris.epa.gov/AtoZ/?list_type=alpha Acesso em: 19 fev. 2022.

JABŁOŃSKA, M.; JANECZEK, J. Identification of industrial point sources of airborne dust particles in an urban environment by a combined mineralogical and meteorological analyses: A case study from the Upper Silesian conurbation, Poland. *Atmos. Pollut. Res.*, n. 10, p. 980-988, 2019. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apr.2019.01.006>

JANSSEN, N.A.H.; GERLOFS-NIJLAND, M.E.; LANKI, T.; SALONEN, R.O.; CASSEE, F.; HOEK, G.; FISCHER, P.; BRUNEKREEF, B.; KRZYZANOWSKI, M. **Health effects of black carbon**. Copenhagen, Denmark. 2012.

JIRIES, A.; EL-HASAN, T.; MANASRAH, W. Qualitative evaluation of the mineralogical and chemical composition of dry deposition in the central and southern highlands of Jordan. *Chemosphere*, n. 48, p. 933-938, 2002. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00177-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00177-7)

JOURNET, E.; DESBOEufs, K. V, CAQUINEAU, S.; COLIN, J.-L. Mineralogy as a critical factor of dust iron solubility. **Geophys. Res. Lett.**, n. 35, p. 201, 2008. <https://doi.org/10.1029/2007GL031589>

KARNAE, S.; JOHN, K. 9. Source apportionment of PM2. measured in South Texas near U.S.A. – Mexico border. **Atmos. Pollut. Res.**, n.10, p. 1663-1676, 2015. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apr.2019.06.007>

KARNAE, S.; JOHN, K. Source apportionment of fine particulate matter measured in an industrialized coastal urban area of South Texas. **Atmos. Environ.**, n. 45, p. 3769-3776, 2011. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2011.04.040>

KHAN, S.A.; MUHAMMAD, S.; NAZIR, S.; SHAH, F.A.. Heavy metals bounded to particulate matter in the residential and industrial sites of Islamabad, Pakistan: Implications for non-cancer and cancer risks. **Environ. Technol. Innov.**, n. 19, p. 100822, 2020. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100822>

KOZIEL, J.A.; ANEJA, V.P.; BAEK, B.-H. Gas-to-Particle Conversion Process between Ammonia, Acid Gases, and Fine Particles in the Atmosphere. **Agric. Biosyst. Eng.**, n. 67, p. 201-224, 2006.

KUMAR, R.S.; RAJKUMAR, P. Characterization of minerals in air dust particles in the state of Tamilnadu, India through FTIR, XRD and SEM analyses. **Infrared Phys. Technol.**, n. 67, p. 30-41, 2014. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.infrared.2014.06.002>

LARA, R.; SUÁREZ-PEÑA, B.; MEGIDO, L.; NEGRAL, L.; RODRÍGUEZ-IGLESIAS, J.; FERNÁNDEZ-NAVA, Y.; CASTRILLÓN, L. Health risk assessment of potentially toxic elements in the dry deposition fraction of settleable particulate matter in urban and suburban locations in the city of Gijón, Spain. **J. Environ. Chem. Eng.**, n. 9, p. 106794, 2021. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106794>

LEI, H.; WUEBBLES, D.J. Chemical competition in nitrate and sulfate formations and its effect on air quality. **Atmos. Environ.**, n. 80, p. 472-477, 2013. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.08.036>

LONG, S.; ZENG, J.; LI, Y.; BAO, L.; CAO, L.; LIU, K.; XU, L.; LIN, J.; LIU, W.; WANG, G.; YAO, J.; MA, C.; ZHAO, Y. Characteristics of secondary inorganic aerosol and sulfate species in size-fractionated aerosol particles in Shanghai. **J. Environ. Sci.**, n. 26, p. 1040-1051, 2014. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60521-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60521-5)

MACHEMER, S.D. Characterization of Airborne and Bulk Particulate from Iron and Steel Manufacturing Facilities. **Environ. Sci. Technol.**, n. 38, p. 381-389, 2004. <https://doi.org/10.1021/es020897v>

MARCOTTE, A.R.; ANBAR, A.D.; MAJESTIC, B.J.; HERCKES, P. Mineral Dust and Iron Solubility: Effects of Composition, Particle Size, and Surface Area. **Atmosphere (Basel)**, n. 11, p. 533, 2020. <https://doi.org/10.3390/atmos11050533>

MORENO, T.; JONES, T.P.; RICHARDS, R.J. Characterisation of aerosol particulate matter from urban and industrial environments: examples from Cardiff and Port Talbot, South Wales, UK. **Sci. Total Environ.**, p. 334-335, 337-346, 2004. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2004.04.074>

MORENO, T.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; VIANA, M.; SALVADOR, P.; SÁNCHEZ DE LA CAMPA, A.; ARTIÑANO, B.; DE LA ROSA, J.; GIBBONS, W. Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. **Atmos. Environ.**, n. 40, p. 6791-6803, 2006. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2006.05.074>

MOTESADDI ZARANDI, S.; SHAHSAVANI, A.; KHODAGHOLI, F.; FAKHRI, Y. Concentration, sources and human health risk of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons bound PM2.5 ambient air, Tehran, Iran. **Environ. Geochem. Health**, n. 41, p. 1473-1487, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0229-2>

MURARI, V.; SINGH, N.; RANJAN, R.; SINGH, R.S.; BANERJEE, T. Source apportionment and health risk assessment of airborne particulates over central Indo-Gangetic Plain. **Chemosphere**, n. 257, p. 127145, 2020. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127145>

NEUPANE, B.B.; SHARMA, A.; GIRI, B.; JOSHI, M.K. Characterization of airborne dust samples collected from core areas of Kathmandu Valley. **Heliyon**, n. 6, e03791, 2020. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03791>

OEHHA. Air Toxics Hot Spots Program Technical Support Document for Cancer Potencies. **Appendix B**. Chemical-specific summaries of the information used to derive unit risk and cancer potency values, 2011.

PAL, J.; ARUNKUMAR, C.; RAJSHEKHAR, Y.; DAS, G.; GOSWAMI, M.C.; VENUGOPALAN, T. Development on Iron Ore Pelletization Using Calcined Lime and MgO Combined Flux

Replacing Limestone and Bentonite. **ISIJ Int.**, n. 54, p. 2169-2178, 2014. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.54.2169>

PATEY, M.D.; ACHTERBERG, E.P.; RIJKENBERG, M.J.; PEARCE, R. Aerosol time-series measurements over the tropical Northeast Atlantic Ocean: Dust sources, elemental composition and mineralogy. **Mar. Chem.**, n. 174, p. 103-119, 2015. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.06.004>

PRIYAN R, S.; PETER, A.E.; MENON, J.S.; GEORGE, M.; NAGENDRA, S.M.S.; KHARE, M. Composition, sources, and health risk assessment of particulate matter at two different elevations in Delhi city. **Atmos. Pollut. Res.**, n. 13, p. 101295, 2022. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.101295>

QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; LOPEZ-SOLER, A.; MANTILLA, E.; PLANAS, F. Mineral composition of atmospheric particulates around a large coal-fired power station. **Atmos. Environ.**, n. 30, p. 3557-3572, 1996. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/1352-2310\(96\)00108-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/1352-2310(96)00108-2)

ROY, R.; JAN, R.; GUNJAL, G.; BHOR, R.; PAI, K.; SATSANGI, P.G. Particulate matter bound polycyclic aromatic hydrocarbons: Toxicity and health risk assessment of exposed inhabitants. **Atmos. Environ.**, n. 210, p. 47-57, 2019. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.04.034>

SANTOS, J.M.; REIS, N.C.; GALVÃO, E.S.; SILVEIRA, A.; GOULART, E.V.; LIMA, A.T. Source apportionment of settleable particles in an impacted urban and industrialized region in Brazil. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, n. 24, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9677-y>

SCHROTH, A.W.; CRUSIUS, J.; SHOLKOVITZ, E.R.; BOSTICK, B.C. Iron solubility driven by speciation in dust sources to the ocean. **Nat. Geosci.**, n. 2, p.337-340, 2009. <https://doi.org/10.1038/ngeo501>

SHEN, R.; WANG, Y.; GAO, W.; CONG, X.; CHENG, L.; LI, X. Size-segregated particulate matter bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) over China: Size distribution, characteristics and health risk assessment. **Sci. Total Environ.**, n. 685, p. 116-123, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.436>

SINGH, D.K.; GUPTA, T. Effect through inhalation on human health of PM1 bound polycyclic aromatic hydrocarbons collected from foggy days in northern part of India. **J. Hazard. Mater.**, n. 306, p. 257-268, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.049>

SONG, X.; SHAO, L.; ZHENG, Q.; YANG, S. Mineralogical and geochemical composition of particulate matter (PM10) in coal and non-coal industrial cities of Henan Province, North China. **Atmos. Res.**, n. 143, p. 462-472, 2014. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmos-res.2014.03.015>

SOUSA, N.A.; SEGALIN, B.; BUSSE, A.L.; FILHO, W.J.; FORNARO, A.; GONÇALVES, F.L.T. Indoor/outdoor particulate matter and health risk in a nursing community home in São Paulo, Brazil. **Atmos. Pollut. Res.**, n. 12, p. 101188, 2021. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.101188>

STREZOV, V. Iron ore reduction using sawdust: Experimental analysis and kinetic modelling. **Renew. Energy**, n. 31, p.1892-1905, 2006. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2005.08.032>

TRECHERA, P.; MORENO, T.; CÓRDOBA, P.; MORENO, N.; ZHUANG, X.; LI, B.; LI, J.; SHANGGUAN, Y.; KANDLER, K.; DOMINGUEZ, A.O.; KELLY, F.; QUEROL, X. Mineralogy, geochemistry and toxicity of size-segregated respirable deposited dust in underground coal mines. **J. Hazard. Mater.**, n. 399, p.122935, 2020. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122935>

TUGRUL, N.; DERUN, E.M.; PIŞKIN, M.B.; EKERIM, A. A study on the structural behavior of reduced pyrite ash pellets by XRD and XRF analysis. **Waste Manag. Res.**, n. 27, p. 281-287, 2009. <https://doi.org/10.1177/0734242X08090404>

USEPA. **Guidelines for the Health Risk Assessment of Chemical Mixtures**. EPA/630/R-98/002. Washington, DC, 1986.

USEPA. **Science Policy Council Handbook on Risk Characterization**. 2000.

USEPA. **Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume III: Part A, Process for Conducting Probabilistic Risk Assessment**. Office of Emergency and Remedial Response. U.S. Environmental Protection Agency. EPA 540-R-02-002. Washington, DC, 2001.

USEPA. **Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment)**. Washington, DC, 2004.

USEPA. **Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part F, Supplemental Guidance for Inhalation Risk Assessment)**. EPA-540-R-070-002. Washington, DC, 2009.

WATSON, J.G.; CHEN, L.-W.A.; CHOW, J.C.; DORAISWAMY, P.; LOWENTHAL, D.H. Source Apportionment: Findings from the U.S. Supersites Program. **J. Air Waste Manage. Assoc.**, n. 58, p. 265-288, 2008. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.58.2.265>

ZARASVANDI, A.; CARRANZA, E.J.M.; MOORE, F.; RASTMANESH, F. Spatio-temporal occurrences and mineralogical-geochemical characteristics of airborne dusts in Khuzestan Province (southwestern Iran). **J. Geochemical Explor.**, n. 111, p. 138-151, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.04.004>

SOBRE OS AUTORES



Bruno Furieri

Professor do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo. Possui graduação em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo (2009) e doutorado pelo Département Énergétique Industrielle da Ecole des Mines de Douai (2012).

Elisa Valentim Goulart

Professora do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo. Possui graduação em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Espírito Santo (2004), mestrado em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo (2007) e doutorado em Meteorologia pela University of Reading (2012).



Elson Silva Galvão

Professor e pesquisador do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo. Possui graduação em Engenharia Ambiental pelas Faculdades Integradas Espírito-Santenses (2011), mestrado em Engenharia Ambiental na área de Poluição do Ar pela Universidade Federal do Espírito Santo (2014) e doutorado em Engenharia Ambiental na área de Poluição do Ar pela Universidade Federal do Espírito Santo (2018).

Faradiba Sarquis

Professora da Escola Superior de Ciências da Santa Casa de Misericórdia de Vitória (EMESCAM). Possui graduação em Medicina pela Universidade Federal do Espírito Santo (1988), mestrado em Clínica Médica, área de concentração Imunologia Clínica pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1992) e doutorado em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo (2019).





Iara da Costa Souza

Pesquisador colaborador na University of Hull, Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos Cordoba e na Universidade Federal de São Carlos. Possui graduação em Ciências Biológicas pela Universidade Federal do Espírito Santo (2007), mestrado em Ecologia e Recursos Naturais pela Universidade Federal de São Carlos (2011) e doutorado em Ecologia e Recursos Naturais pela Universidade Federal de São Carlos (2017).

Jane Meri Santos

Professora titular do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo. Possui graduação em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Espírito Santo (1988), mestrado em Engenharia Mecânica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (1992) e doutorado em Engenharia Química pela Universidade de Manchester (2000).



José Geraldo Mill

Professor titular de Fisiologia do Departamento de Ciências Fisiológicas da Universidade Federal do Espírito Santo. Possui graduação em Medicina pela Universidade Federal do Espírito Santo (1975), mestrado em Biofísica pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1980) e doutorado em Farmacologia pela Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo (1987).

Lívia Dorsch Rocha

Possui bacharelado (2011) e licenciatura em Ciências Biológicas pela Universidade Federal do Espírito Santo (2012), mestrado em Biologia Vegetal na Universidade Federal do Espírito Santo (2014) e doutorado em Biologia Vegetal na Universidade Federal do Espírito Santo (2018).





Neyval Costa Reis Júnior

Professor do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo e Bolsista de Produtividade nível 1D do CNPq. Possui graduação em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Espírito Santo (1995), mestrado (1997) e doutorado (2000) em Engenharia Ambiental na University of Manchester Institute of Science and Technology.

Silvia Tamie Matsumoto

Professora adjunta da Universidade Federal do Espírito Santo. Possui graduação em Ciências Biológicas pela Universidade Estadual de Maringá (1991), mestrado em Genética e Biologia Molecular pela Universidade Estadual de Londrina (1995) e doutorado em Genética pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (2004).



Valdério Anselmo Reisen

Professor na Universidade Federal do Espírito Santo. Possui graduação em matemática pela Universidade Federal do Espírito Santo (1983), mestrado em Estatística pela Universidade Estadual de Campinas (1987), doutorado em Matemática pela University of Manchester Institute of Science And Technology (1993) e pós-doutorado nas instituições no exterior: University of Waterloo (1998), University of Manchester (2004), Università degli Studi di Padova (2004), Ecole Normale Supérieure de Cachan (2009), ENST-Paris-Tech (2015).

Realização:

