



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL

**AVALIAÇÃO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA NA ÁREA DO DISTRITO
INDUSTRIAL DE MARACANAÚ, CEARÁ, BRASIL, NOS ANOS DE 2015-2016**

FORTALEZA

2017

JÉSSICA ROCHA DE LIMA

**AVALIAÇÃO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA NA ÁREA DO DISTRITO
INDUSTRIAL DE MARACANAÚ, CEARÁ, BRASIL, NOS ANOS DE 2015-2016**

Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e
Gestão Ambiental do Instituto Federal do
Ceará como requisito para obtenção do título
de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo

Coorientador: Prof. Dr. Francisco Sales Ávila Cavalcante

FORTALEZA

2017

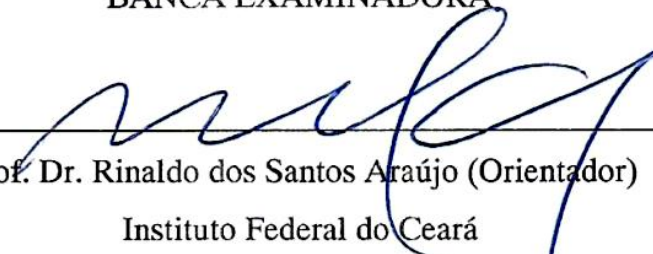
JÉSSICA ROCHA DE LIMA

**AVALIAÇÃO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA NA ÁREA DO DISTRITO
INDUSTRIAL DE MARACANAÚ, CEARÁ, BRASIL, NOS ANOS DE 2015-2016**

Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Tecnologia
e Gestão Ambiental do Instituto Federal
do Ceará como requisito para obtenção
do título de Mestre em Tecnologia e
Gestão Ambiental.

Aprovada em 31/03/2017.

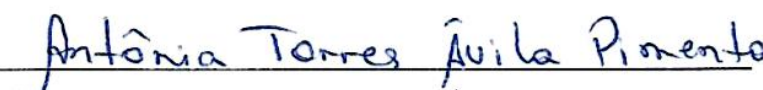
BANCA EXAMINADORA




Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo (Orientador)
Instituto Federal do Ceará



Profa. Dra. Mona Lisa Moura de Oliveira
Instituto Federal do Ceará/Universidade Estadual do Ceará



Profa. Dra. Antônia Torres Ávila Pimenta
Universidade Federal do Ceará



Prof. Dr. Francisco Sales Ávila Cavalcante
Universidade Estadual do Ceará

A Deus.

Aos meus pais: Verônica Rocha e Aldenir Lima

A minha avó: Celina Rocha.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, família e coragem de seguir sempre em frente.

Aos professores doutores Rinaldo dos Santos Araújo e Francisco Sales Ávila Cavalcante pela orientação, pelo conhecimento compartilhado, pela paciência e por toda a dedicação.

Aos meus pais Aldenir Lima e Verônica Rocha pelo amor, apoio incondicional, incentivo e esforços para que eu chegasse até aqui.

A minha avó materna, Celina Rocha, e a minha tia, Valéria Rocha (*in memoriam*) pelo apoio, pelo carinho, pela criação e pelos ensinamentos.

A Nikaelly Lopes pela paciência, amizade e companheirismo sempre presentes.

Aos meus irmãos, em especial, a minha irmã Valesca Rocha, pelo incentivo constante.

A professora Dra. Mona Lisa Moura de Oliveira pelo apoio e pelos conhecimentos científicos compartilhados para o desenvolvimento desta dissertação.

A professora Dra. Nara Angélica Policarpo pelas contribuições valiosas para o aprimoramento técnico deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia Química: Luanny, Sannara, Lara, Pedro, Iara, Paulo Henrique, Rafael, Diego, Lukas, Tobias, Mayara, Camila e Cícero pela companhia e alegrias compartilhadas todos os dias.

Aos meus colegas do mestrado da UECE e do IFCE, em especial Kelly, Rosana, Victória, Amanda, Mauro, Anderson, Natan, Flávio, Bruno, Sandra, Andreza, Alana, Ítalo, Diego e Arlene pelos bons momentos de conhecimento e descontração.

Ao meu querido amigo Cassiano pelo incentivo e ajuda contínua durante toda esta caminhada.

As minhas amigas: Amanda, Monique, Alexsandra, Tâmara e Julie pelo apoio técnico, pela ajuda durante os experimentos, pela amizade, pela paciência e por cada sorriso que me fizeram continuar firme mesmo nos momentos mais difíceis.

Ao CNPq pelo suporte financeiro (bolsa) concedido para a execução desta dissertação.

*O fardo é proporcional às forças,
como a recompensa será proporcional à resignação e à coragem.*

Allan Kardec.

RESUMO

O rápido crescimento populacional, o progresso acelerado e o aumento das emissões industriais e veiculares têm contribuído significativamente para o aumento da poluição atmosférica nos centros urbanos. A legislação brasileira relaciona as partículas totais em suspensão (PTS), as partículas inaláveis (MP₁₀), a fumaça, o CO, o SO₂, o NO₂ e o O₃ como poluentes atmosféricos para qualidade do ar. Outros poluentes importantes para o estudo da qualidade do ar são os compostos orgânicos voláteis e os metais pesados. No Brasil, apenas em 10 estados e no Distrito Federal existem ações de controle e monitoramento da qualidade do ar. No estado do Ceará, particularmente no município de Maracanaú (área industrial), medições da qualidade do ar não são realizadas desde 2001 pelo poder público. Neste contexto, o presente estudo teve como objetivo avaliar a poluição atmosférica na área do Distrito Industrial do município de Maracanaú – CE, durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016, para os parâmetros de PTS, MP₁₀, SO₂, NO₂, NH₃, O₃ e hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) e metais pesados (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Sb, Pb e Zn) associados aos materiais particulados. Os valores médios observados no período avaliado foram de: 51,3 µg/m³ de PTS; 46,1 µg/m³ de MP₁₀; 8,9 µg/m³ de SO₂; 8,3 µg/m³ de NO₂; 2,0 µg/m³ de NH₃; 38,5 µg/m³ para O₃ em 8 horas e 48,4 µg/m³ para O₃ em 1 hora. Entre os HPAs, o benzo(g,h,i)perileno e o indeno(1,2,3-cd)pireno com médias de 16,3 e 44,5 ng/m³, respectivamente, foram as espécies predominantes, enquanto que o Fe (14,9 ng/m³) foi o metal mais abundante em ambos os particulados. Todos os parâmetros analisados encontram-se em conformidade com os valores estabelecidos pela legislação brasileira e internacional. Em geral, a qualidade do ar na área industrial em estudo pode ser considerada boa, segundo as estimativas do índice de qualidade do ar (IQAr) definido pela agência de proteção ambiental americana.

Palavras-chave: Poluição atmosférica. Área industrial. Qualidade do ar. HPAs. Metais pesados.

ABSTRACT

The rapid population increase, accelerated progress and increased industrial and vehicular emissions have contributed significantly to the increase in air pollution in urban centers. Brazilian standards lists as priority pollutants the total suspended particles (TSP), inhalable particles (PM_{10}), smoke, CO, SO_2 , NO_2 and O_3 as atmospheric pollutants to air quality. Other pollutants important for the study of air quality include volatile organic compounds and heavy metals. In Brazil, only 10 states and the Federal District have control and monitoring actions in air quality. In the state of Ceará, particularly in Maracanaú (industrial area), air quality measurements have not been performed since 2001 by the public authority. In this context, the present study aimed to monitor the air quality in the area of the Industrial District of the Maracanaú city during the period from November 2015 to April 2016 for the parameters of TSP, PM_{10} , SO_2 , NO_2 , NH_3 , O_3 , polyaromatic hydrocarbons (PAHs) and heavy metals (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Sb, Pb and Zn). The mean values observed for the pollutant concentrations were: $51.3 \mu g/m^3$ for TSP; $46.1 \mu g/m^3$ for PM_{10} ; $8.9 \mu g/m^3$ for SO_2 ; $8.3 \mu g/m^3$ for NO_2 ; $2.0 \mu g/m^3$ for NH_3 ; $38.5 \mu g/m^3$ for O_3 in 8 hours and $48.4 \mu g/m^3$ for O_3 in 1 hour. Benzo(g,h,i)perylene and indene (1,2,3-cd)pyrene with averages of 16.3 and 44.5 ng/m^3 were the predominant PAHs, while Fe ($14.9 ng/m^3$) was the most abundant metal in both particulates. All the parameters analyzed are in accordance with the values established by the Brazilian and international legislation. In general, the air quality in the industrial area under study can be considered good, according to the estimates of the air quality index (AQI) defined by the US Environmental Protection Agency.

Keywords: Atmospheric pollution. Industrial area. Air quality. PAHs. Heavy metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Curvas de penetração das partículas em função do diâmetro aerodinâmico.....	24
Figura 2	HPAs prioritários e suas respectivas estruturas químicas.....	34
Figura 3	Localização da área de amostragem e da estação de monitoramento fixa (EMF).....	41
Figura 4	Imagem da disposição dos equipamentos dentro da estação de amostragem (a) e da estação meteorológica Davis Vantage Vue usada no monitoramento na área em estudo (b).....	43
Figura 5	Imagem do Amostrador Hivol utilizado coleta do material particulado MP ₁₀	43
Figura 6	Imagem do amostrador Amotox utilizado para coleta de PTS.....	44
Figura 7	Imagem do amostrador Trigás para coleta dos gases inorgânicos: SO ₂ , NO ₂ e NH ₃	44
Figura 8	Imagens do analisador de ozônio utilizado nas coletas na EMF de Maracanaú.....	45
Figura 9	Aparato experimental para as determinações gravimétricas dos particulados. Dessecadora para filtros limpos (a), dessecadora para filtros após amostragem (b) e balança analítica (c).....	46
Figura 10	Variáveis meteorológicas (médias) analisadas durante o monitoramento na área do Distrito Industrial de Maracanaú.....	50
Figura 11	Rosas dos ventos das direções e velocidades dos ventos na área estudada durante os meses de novembro e dezembro de 2015 e janeiro a abril de 2016.....	52
Figura 12	Concentrações de PTS (24 h) durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016 na área do Distrito Industrial de Maracanaú.....	54
Figura 13	Concentrações de MP ₁₀ durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016 na área do Distrito Industrial de Maracanaú.....	56
Figura 14	Concentrações de SO ₂ (24 h) durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016 na área do Distrito Industrial de Maracanaú.....	58
Figura 15	Concentrações de NO ₂ (24 h) durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016 na área do Distrito Industrial de Maracanaú.....	58

Figura 16	Concentrações de NH_3 durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016 na área do Distrito Industrial de Maracanaú.....	59
Figura 17	Concentrações de O_3 para períodos de 1 h (a) e 8 h (b) durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016 na área do Distrito Industrial de Maracanaú.....	62
Figura 18	Perfil horário das concentrações de O_3 nas coletas realizadas no Distrito Industrial de Maracanaú durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016.....	63
Figura 19	Índice de qualidade do ar para os parâmetros PTS, MP_{10} , SO_2 e O_3	68
Figura 20	Concentrações médias de HPAs prioritários associados ao MP_{10} coletado no Distrito Industrial de Maracanaú durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016.....	70
Figura 21	Distribuição quanto ao número de anéis aromáticos dos HPAs associados ao MP_{10} coletado no Distrito Industrial de Maracanaú durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016.....	73
Figura 22	Concentrações médias mensais dos metais: Sb, Cd, Pb, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn, associados ao PTS coletado no Distrito Industrial de Maracanaú durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016.....	77
Figura 23	Concentrações médias mensais dos metais Sb, Cd, Pb, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn, associados ao MP_{10} coletado no Distrito Industrial de Maracanaú durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Principais fontes de poluentes atmosféricos.....	20
Tabela 2	Critérios para episódios agudos de poluição do ar segundo a resolução CONAMA nº 03/90.....	22
Tabela 3	Valores de referência diários para as emissões de material particulado para a EPA, CONAMA e EEA.....	25
Tabela 4	Classificação dos 16 HPAs prioritários quanto ao grau de carcinogenicidade.....	35
Tabela 5	Fator de equivalência tóxica para HPAs segundo Nisbet e LaGoy (1992).....	35
Tabela 6	Concentrações dos particulados analisados no período de novembro de 2015 a abril de 2016 na área do Distrito Industrial de Maracanaú.....	53
Tabela 7	Concentrações dos gases SO ₂ , NO ₂ , NH ₃ e O ₃ no período de novembro de 2015 a abril de 2016 na área do Distrito Industrial de Maracanaú.....	57
Tabela 8	Coeficientes de Pearson (<i>r</i>) para os parâmetros meteorológicos e variáveis ambientais no estudo da qualidade do ar no Distrito Industrial de Maracanaú durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016.....	66
Tabela 9	Estatísticas básicas relativas às concentrações médias de HPAs prioritários associados ao MP ₁₀ coletado no Distrito Industrial de Maracanaú durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016.....	71
Tabela 10	Razão de diagnóstico $\frac{IcdP}{IcdP+BghiP}$ para os HPAs associados ao MP ₁₀ coletado no Distrito Industrial de Maracanaú durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016.....	75
Tabela 11	Razão de diagnóstico $\frac{\Sigma 2 \text{ anéis} + 3 \text{ anéis}}{\Sigma 4 \text{ anéis} + 5 \text{ anéis} + 6 \text{ anéis}}$ para os HPAs associados ao MP ₁₀ coletado no Distrito Industrial de Maracanaú durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016.....	76
Tabela 12	Concentrações de metais associados ao PTS coletado no período de novembro de 2015 a abril de 2016 na área do Distrito Industrial de Maracanaú.....	79

Tabela 13	Concentrações de metais associados ao MP ₁₀ coletado no período de novembro de 2015 a abril de 2016 na área do Distrito Industrial de Maracanaú.....	79
-----------	---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ace	Acenafteno
Acy	Acenaftileno
AGV	Amostrador de Grande Volume
Ant	Antraceno
BaA	Benzo(a)antraceno
BaP	Benzo(a)pireno
BbF	Benzo(b)fluoranteno
BC	<i>Black Carbon</i>
BghiP	Benzo(g,h,i)perileno
BkF	Benzo(k)fluoranteno
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Chr	Criseno
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
DAD	Detector de Arranjo de Diodos
DahA	Dibenzo(a,h)antraceno
DPOC	Doença Pulmonar Obstrutiva Crônica
EEA	Agência Europeia do Meio Ambiente
EMF	Estação De Monitoramento Fixa
EPA	Agencia Ambiental Americana
Fla	Fluoranteno
Flu	Fluoreno
FUNCEME	Fundação Cearense de Meteorologia
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IcdP	Indeno(1,2,3,-cd)Pireno
IQAr	Índice de Qualidade do Ar
MP	Material Particulado
MP _{0,1}	Partículas Ultrafinas
MP _{0,25}	Partículas <i>Quasi</i> -Ultrafinas

MP ₁₀	Partículas Inaláveis
MP _{2,5}	Partículas Finas Ou Respiráveis
MPI	Material Particulado Inalável
MPR	Material Particulado Respirável
MPT	Material Particulado Torácico
N	Número de amostras
Nap	Naftaleno
OMS	Organização Mundial de Saúde
PCBs	Bifenilas Policloradas
PCDDs	Dibenzo-Dioxinas-Policloradas
PCDFs	Dibenzo-Furanos-Policlorados
Phe	Fenantreno
PIB	Produto Interno Bruto
PRONAR	Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar
PTFE	Politetrafluoretileno
PTS	Partículas Totais em Suspensão
RMF	Região Metropolitana de Fortaleza
SCR	Selective Catalytic Reduction
SEMACE	Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará
SISNAMA	Sistema Nacional do Meio Ambiente
UE	União Europeia
US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
WHO	World Health Organization

Letras gregas

χ	Média
σ	Desvio padrão
Σ	Somatório

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo geral.....	18
2.2 Objetivos específicos.....	18
3 REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1 Poluição atmosférica e principais poluentes	19
3.2 Micropoluentes de interesse.....	22
<i>3.2.1 Principais poluentes atmosféricos inorgânicos.....</i>	<i>22</i>
3.2.1.1 Material particulado.....	22
3.2.1.2 Dióxido de enxofre	26
3.2.1.3 Dióxido de nitrogênio	27
3.2.1.4 Ozônio	28
3.2.1.5 Amônia	29
3.2.1.6 Metais	30
<i>3.2.2 Principais poluentes atmosféricos orgânicos.....</i>	<i>31</i>
3.3 Poluição atmosférica e saúde	36
3.4 Poluição atmosférica em áreas industriais	38
4 MATERIAL E MÉTODOS	41
4.1 Área de amostragem.....	41
4.2 Amostragem	42
4.3 Procedimentos analíticos.....	46
<i>4.3.1 Determinação da concentração dos materiais particulados.....</i>	<i>46</i>
<i>4.3.2 Determinação da concentração dos gases inorgânicos</i>	<i>47</i>
<i>4.3.3 Determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).....</i>	<i>48</i>
<i>4.3.4 Determinação dos metais pesados</i>	<i>48</i>
4.4 Tratamento e análise dos dados	49

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Estudos da qualidade do ar	50
<i>5.1.1 Parâmetros meteorológicos.....</i>	<i>50</i>
<i>5.1.2 Monitoramento dos poluentes atmosféricos</i>	<i>53</i>
<i>5.1.3 Índice de qualidade do ar.....</i>	<i>67</i>
5.2 Identificação e quantificação de HPAs	69
5.3 Determinação de metais pesados.....	77
6 CONCLUSÕES.....	82
REFERÊNCIAS.....	84
ANEXOS.....	100

1 INTRODUÇÃO

A poluição do ar ocorre quando o mesmo contém uma ou mais substâncias químicas em concentrações suficientes para tornar o ambiente impróprio à saúde ou ao bem-estar público, causando danos aos seres humanos, à fauna, à flora, e ao clima global (CONAMA, 1990; EEA, 2016; QUINTANILHA, 2009; ZHAO et al., 2016).

Diariamente, a população é exposta a poluentes atmosféricos emitidos tanto por fontes estacionárias, como as indústrias, que produzem cargas pontuais de poluentes, quanto por fontes móveis, como os automóveis, que produzem cargas difusas de poluentes (BRAGA et al., 2005; CETESB, 2012; WHO, 2016b). Esse aumento descontrolado das emissões de poluentes na atmosfera tem acarretado muitos danos à saúde humana, tornando a poluição do ar responsável por males como asma, DPOC (Doença Pulmonar Obstrutiva Crônica), doenças cardíacas e neurológicas, causando, inclusive mortes (WHO, 2016a).

Nestes termos, a poluição do ar tem se tornado um caso de saúde pública, o que tem aumentado a necessidade de estudos acerca dos principais poluentes e de ações para reduzir essas emissões, trazendo melhorias para a qualidade de vida da população (CETESB, 2013; DAPPER; SPOHR; ZANINI, 2016; GHOZIKALI et al., 2016; WHO, 2014).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) classifica os poluentes atmosféricos em 4 grupos, de acordo com a importância de cada um para a atualização das diretrizes da qualidade do ar. Particularmente no grupo 1, relacionam-se aqueles que devem ser reavaliados sistematicamente devido à forte relação com problemas de saúde, incluindo as partículas inaláveis grossas (MP₁₀), as partículas finas ou respiráveis (MP_{2,5}); as partículas ultrafinas (MP_{0,1}); o *black carbon* (BC), o ozônio (O₃), o dióxido de nitrogênio (NO₂), o dióxido de enxofre (SO₂) e o monóxido de carbono (CO) (WHO, 2015).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), como órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA), é quem define os parâmetros de qualidade do ar. Segundo a resolução CONAMA nº 03/90, dentre os parâmetros de qualidade do ar definidos no Brasil, estão o O₃, o SO₂, o NO₂, o material particulado total em suspensão (PTS), o CO, a fumaça e as partículas inaláveis (MP₁₀).

Vários fatores antrópicos contribuem para o comprometimento da qualidade do ar. De acordo com a CETESB (2015), os veículos e as indústrias são as principais fontes emissoras antrópicas. Os automóveis a gasolina, por exemplo, são os maiores emissores de CO e NO_x, responsáveis, respectivamente, por 41 % e 44 % das emissões na Região Metropolitana de São Paulo.

Já as fontes fixas têm grande responsabilidade nas emissões de SO₂ (indústrias de produção de papel, de minérios nãoferrosos, etc.), NO₂ (indústrias de fertilizantes, etc.), NH₃ (indústrias de fertilizantes, gás de refrigeração industrial, etc.) e principalmente nas emissões dos compostos precursores de O₃, como os compostos orgânicos voláteis (CAMPOS et al., 2006; CETESB, 2015; KONG et al., 2011; SHAO et al., 2016).

No estado do Ceará, devido à descentralização industrial da zona oeste da cidade e à busca por novos espaços para o desenvolvimento industrial, criou-se, na Região Metropolitana de Fortaleza (RMF), o Distrito Industrial de Maracanaú, com um PIB em 2015 de 46,8 %, o qual é superior ao da Capital, que é de 19 % (IPECE, 2016; MUNIZ, 2015).

Nos Estados Unidos e em alguns países da Europa, as ações técnicas de monitoramento e controle da qualidade do ar são bem desenvolvidas. No Brasil somente em 11 unidades federativas, localizadas principalmente nas regiões sul e sudeste, tais ações são implementadas visando conhecimento da qualidade do ar e sua recuperação. Notadamente nas demais regiões geográficas do país, incluindo a região Nordeste, onde este estudo se desenvolve, o monitoramento atmosférico de poluentes, previstos na legislação, ainda é considerado incipiente (CETESB, 2013; EEA, 2014; EPA, 2014; VORMITTAG et al., 2014).

Na capital Fortaleza e na sua região metropolitana, onde estão instaladas a maioria das indústrias do estado, o monitoramento da qualidade do ar pelos órgãos públicos praticamente inexistente. As estações que faziam a medição da qualidade do ar em locais estratégicos da capital e do Distrito Industrial de Maracanaú foram desativadas em 2001 (SILVA, 2010).

Segundo Araújo e Farias (1998), no estado do Ceará as indústrias são as principais fontes de material particulado e de SO₂, tanto na capital quanto nos demais municípios. Silva (2010) relatou que a qualidade do ar no Distrito Industrial de Maracanaú, entre os anos de 1993 e 2000, para os particulados totais em suspensão (PTS) e para o SO₂ foi, respectivamente, boa e regular, conforme o Índice de Qualidade do Ar (IQA_r). Porém, atualmente, mesmo após dezesseis anos de desenvolvimento industrial, a qualidade do ar do distrito não é conhecida.

Diante deste cenário, este trabalho objetiva avaliar a poluição atmosférica na área do Distrito Industrial do município de Maracanaú – CE, para os parâmetros de: PTS, MP₁₀, SO₂, NO₂ e O₃, durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016. Outros parâmetros como a NH₃, metais pesados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), embora não estabelecidos pela legislação brasileira, também serão monitorados visando estabelecer um perfil mais completo da composição da atmosfera local.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a poluição atmosférica e a qualidade do ar na área do Distrito Industrial do município de Maracanaú–CE observando os parâmetros de materiais particulados, gases inorgânicos, metais pesados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

2.2 Objetivos específicos

- Quantificar as emissões de material particulado em suspensão e inalável (PTS e MP₁₀), óxido de enxofre (SO₂) e óxido de nitrogênio (NO₂), amônia (NH₃) e ozônio (O₃) na área industrial em estudo.
- Avaliar possíveis relações entre as variáveis meteorológicas e as concentrações dos poluentes atmosféricos avaliados.
- Identificar e quantificar os metais pesados (Sb, Cd, Pb, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos prioritários associados ao material particulado na área em estudo.
- Comparar as concentrações encontradas dos poluentes monitorados neste estudo com os valores relacionados nas legislações brasileira, de outros países e de diversos órgãos internacionais que tratam da qualidade do ar.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Poluição atmosférica e principais poluentes

A poluição do ar não é um problema recente da sociedade, desde a antiguidade já há registros de leis assinadas por reis ingleses, proibindo o uso de carvão com altos teores de enxofre. Porém, as preocupações maiores começaram somente a partir da revolução industrial, nos séculos XVIII e XIX, quando houve a morte de 1150 pessoas na Inglaterra por conta da fumaça produzida pelo carvão usado nas indústrias (BRAGA et al., 2005).

Durante os séculos XIX e XX a poluição do ar foi se agravando, e passou-se a ser mais frequentes os episódios de chuvas ácidas e *smog*, causados, respectivamente, pelo aumento das concentrações de gases como SO₂ e NO_x e pelas interações entre diferentes poluentes, como os óxidos de nitrogênio e os hidrocarbonetos (BAIRD; CANN, 2011).

A resolução CONAMA nº 03/90 estabelece que poluição atmosférica é toda e qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos em legislação, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Em geral, o rápido crescimento populacional, desenvolvimento e progresso das cidades produz um aumento significativo da poluição atmosférica. Fatores como o incremento do número de indústrias e da frota veicular colaboram diretamente para a diminuição da qualidade do ar, principalmente nos grandes centros urbanos (CETESB, 2015; MARTINS; ANDRADE, 2002; MASIOL et al., 2014).

A atmosfera é formada principalmente por N₂, O₂, H₂O e gases nobres (Ar, Ne, He, etc.), porém destaca-se também a presença de várias outras espécies químicas gasosas, como: orgânicos (alcanos, alcenos, aromáticos, clorados, etc.), óxidos inorgânicos (NO₂, SO₂, CO₂, CO, etc.), oxidantes (O₃, radicais HO•, HO₂•, etc.), ácidos (H₂SO₄), bases (NH₃), sais (NH₄HSO₄), etc. Além dessas substâncias a atmosfera possui ainda dois componentes importantes que colaboram fortemente para a ocorrência de várias reações químicas atmosféricas: os materiais particulados e a radiação solar (predominantemente na região ultravioleta do espectro), os quais influenciam diretamente os processos fotoquímicos atmosféricos e podem servir, no caso dos sólidos, de meio adsorativo para ocorrência de reações entre outras espécies químicas (MANAHAN, 2000; SCHIRMER; LISBOA, 2008).

O nível de poluição atmosférica é medido pela quantidade e concentração de substâncias poluentes presentes no ar. O que dificulta a classificação dos poluentes emitidos na atmosfera é a grande variedade de substâncias que podem ser encontradas no ar, sendo a maioria delas substâncias orgânicas, o que causa preocupação devido ao impacto negativo que causam na saúde e ao ambiente (GUARIEIRO et al., 2011).

Os poluentes atmosféricos podem resultar de fontes naturais ou antropogênicas. As emissões provenientes de fenômenos naturais, como erupções vulcânicas, ações bacterianas são chamadas de fontes naturais. Já as emissões provenientes de processos de combustão tanto em fontes móveis quanto em fontes fixas são caracterizadas como emissões antropogênicas (VIEIRA, 2009). A Tabela 1 mostra as principais fontes de alguns poluentes atmosféricos.

Tabela 1 – Principais fontes de poluentes atmosféricos.

Fontes	Emissão	Poluentes
Estacionárias	Combustão	Material particulado, SO ₂ e SO ₃ , CO, hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio.
	Processo industrial	Material particulado, SO ₂ , SO ₃ , HCl, hidrocarbonetos, mercaptanas, HF, H ₂ S, NO _x .
	Queima de resíduo sólido	Material particulado, SO ₂ , SO ₃ , HCl, NO _x .
	Outros	Hidrocarbonetos e material particulado.
Móveis	Veículos/Embarcações gasolina/diesel/álcool, etc.	Material particulado, CO, NO _x , SO ₂ , hidrocarbonetos, aldeídos, ácidos orgânicos.
	Reações químicas na atmosfera	Poluentes secundários (O ₃ , aldeídos, ácidos orgânicos, aerossol fotoquímico, etc.

Fonte: Adaptado de Vieira (2009).

Os poluentes podem ser primários ou secundários. Os primários são aqueles emitidos diretamente na atmosfera, como SO₂, NO_x, CO e particulados. Já os secundários são aqueles formados na atmosfera através de reações químicas que ocorrem devido à presença de

certas substâncias em determinadas condições físicas (BRAGA et al., 2005; CLEVELAND et al., 2012).

No Brasil, em 1989, foi instituído pelo CONAMA, através da resolução nº 5 de 15 de junho, o Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar – PRONAR, com objetivo de permitir o desenvolvimento econômico e social do país de uma forma ambientalmente segura, através da limitação dos níveis de emissões de poluentes por fontes de poluição atmosférica.

A resolução responsável pela instituição do PRONAR foi ainda complementada pelas resoluções CONAMA nº 03 e 08 de 1990 e nº 436 de 2011. A resolução CONAMA nº 03/90 dispõe sobre os padrões de qualidade do ar. Já a resolução CONAMA nº 08/90 dispõe sobre o estabelecimento de limites máximos de emissão de poluentes no ar para processos de combustão externa de fontes fixas de poluição. Por fim, a resolução CONAMA nº 436/11 estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas ou com pedido de licença de instalação anterior a 02 de janeiro de 2007.

A resolução CONAMA nº 03/90 estabeleceu os padrões nacionais de qualidade do ar através da determinação dos poluentes que servem como indicadores da qualidade do ar. Esses poluentes, universalmente foram escolhidos em razão da frequência de ocorrência e de seus efeitos adversos, são eles: dióxido de enxofre (SO_2), monóxido de carbono (CO), ozônio (O_3), óxidos de nitrogênio (NO_x) e material particulado (MP) (CONAMA, 1990).

De acordo com a resolução CONAMA nº 03/90 são definidos como padrões primários as concentrações que, quando ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população e padrão secundário as concentrações que, abaixo dessas, causariam um mínimo efeito adverso ao bem-estar da população, assim como à fauna, à flora e ao meio ambiente em geral.

Ainda foram estabelecidos pela resolução CONAMA nº 03/90, os critérios para episódios agudos de poluição do ar, mostrados na Tabela 2, a seguir.

Tabela 2 – Critérios para episódios agudos de poluição do ar segundo a resolução CONAMA nº 03/90.

Parâmetros	Níveis		
	Atenção	Alerta	Emergência
Partículas totais em suspensão ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 24 h	375	625	875
Fumaça ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 24 h	250	420	500
Partículas inaláveis ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 24 h	250	420	500
Dióxido de enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 24 h	800	1600	2100
SO ₂ x PTS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 24 h	65000	26100	393000
Monóxido de carbono (ppm) – 8 h	15	30	40
Ozônio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 1 h	400	800	1000
Dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 1 h	1130	2260	3000

Fonte: Autor (2017).

3.2 Micropoluentes de interesse

Os processos naturais e antropogênicos resultam na emissão de uma vasta quantidade de compostos químicos para a atmosfera, dentre eles estão centenas de espécies orgânicas e inorgânicas. Esses compostos podem causar, na atmosfera, efeitos diretos, como o câncer e deficiências respiratórias, através da exposição direta a alguns poluentes, e efeitos indiretos, através da formação de poluentes secundários, como o ozônio (ATKINSON, 1990; MANAHAN, 2000; SHAO et al., 2016; ZHOU et al., 2011).

3.2.1 Principais poluentes atmosféricos inorgânicos

3.2.1.1 Material particulado

Com relação à poluição atmosférica, entende-se por material particulado (MP) as partículas de material sólido e líquido capazes de permanecer em suspensão, como as partículas de óleo e a poeira. As principais fontes de emissão de MPs para a atmosfera são: os veículos automotores, os processos industriais, a queima de biomassa e ressuspensão de poeira do solo, entre outros (AMORIM, 2004).

Segundo Quintanilha (2009), o material particulado pode também se formar na atmosfera a partir de gases como dióxido de enxofre (SO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COVs), que são emitidos principalmente em atividades de combustão, transformando-se em partículas como resultado de reações químicas no ar.

De acordo com Minguillón et al. (2008), o material particulado é classificado por seu tamanho, considerando o diâmetro aerodinâmico médio das partículas. As partículas inaláveis grossas ($\text{MP}_{2,5-10}$) são as que possuem o diâmetro aerodinâmico médio no intervalo de 2,5 a 10 μm e as partículas finas ou respiráveis ($\text{MP}_{2,5}$) são as inferiores a 2,5 μm . MPs inferiores a 0,25 μm são denominados de partículas quasi-ultrafinas ($\text{MP}_{0,25}$) e ultrafinas ($\text{MP}_{0,1}$).

Magalhães (2005) relata que o tempo de permanência das partículas suspensas no ar depende do tamanho de cada uma. As partículas podem permanecer dias ou semanas no ar e ainda podem ser transportadas por correntes de ar favoráveis, podendo afetar o ar em escala local, regional e até global. Já as partículas grossas sedimentam rapidamente e frequentemente sofrem ressuspensão pela ação dos ventos e do tráfego de veículos.

Amorim (2004) afirma que o principal processo de remoção das partículas suspensas na atmosfera é a deposição úmida. Isso se dá devido a uma grande quantidade de material particulado atmosférico ser constituída por compostos orgânicos solúveis em água, os quais podem ser removidos da atmosfera através das chuvas.

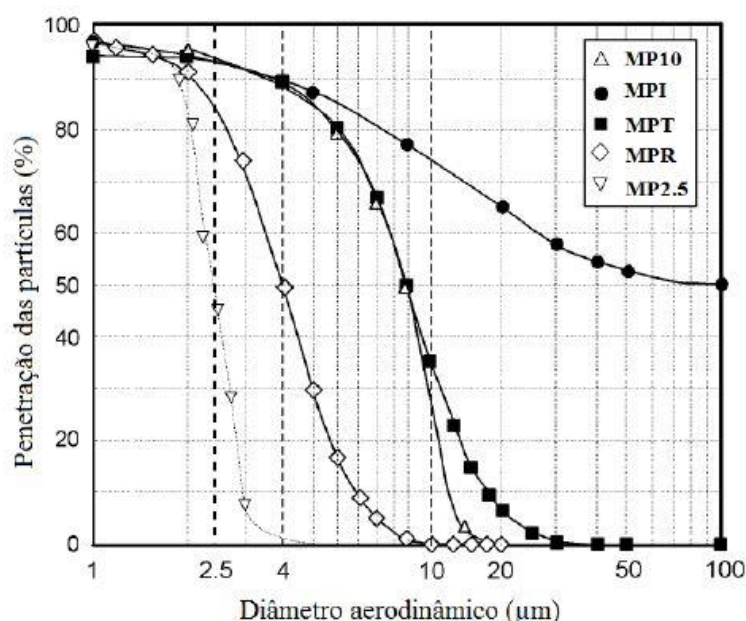
Os materiais particulados, quando estão em suspensão no ar, podem adsorver em sua superfície vários tipos de substâncias, dentre elas, espécies químicas tóxicas, como metais pesados e compostos orgânicos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Desse modo, os MPs se tornam, simultaneamente, poluentes e disseminadores de outros poluentes, portanto é importante atentar para o estudo da composição química desses particulados (MAGALHÃES, 2005; WU et al., 2013).

Durante a década de 1970 foi estabelecida uma relação entre os materiais particulados e o SO_x e as doenças respiratórias. Vários autores afirmam que os materiais particulados, principalmente os MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$, estão associados ao aumento da mortalidade, provocando alguns tipos de câncer e doenças respiratórias e cardiovasculares (BROOK et al., 2010; CROES et al., 2016; DOCKERY; POLICHETTI et al., 2009; POPE, 1994; SMARGIASSI et al., 2014).

Segundo estudos da Organização Mundial da Saúde (WHO, 2014), os materiais particulados afetam mais as pessoas do que qualquer outro poluente. Em cidades com altos níveis de poluição antropogênica a expectativa de vida média reduz-se em 8,6 meses.

Quanto menor o tamanho dessas partículas, maiores são os riscos de danos causados à saúde. A maioria das partículas prejudiciais à saúde são aquelas de diâmetro menor ou igual a $10\text{ }\mu\text{m}$ (MP_{10}) que podem penetrar e se alojar nas vias aéreas. A exposição crônica a partículas contribui para o risco de desenvolvimento de doenças cardiovasculares e respiratórias (WHO, 2014). A Figura 1 representa, em termos gerais, o nível de penetração das partículas de diferentes diâmetros aerodinâmicos no sistema respiratório.

Figura 1 – Curvas de penetração das partículas em função do diâmetro aerodinâmico.



MP_{10} – Material Particulado $\leq 10\text{ }\mu\text{m}$; MPI – Material Particulado Inalável; MPT – Material Particulado Torácico; MPR – Material Particulado Respirável; $\text{MP}_{2.5}$ – Material Particulado $\leq 2,5\text{ }\mu\text{m}$.

Fonte: Adaptado de Maioli (2011).

Freitas e Solci (2009) afirmam que os efeitos da poluição na saúde mostram uma relação entre a exposição ao material particulado fino com mortes prematuras, doenças mutagênicas e problemas respiratórios, pois é esta fração dos MPs que penetra no trato respiratório humano (nível alveolar), onde os mecanismos de eliminação destes poluentes não são eficientes. Segundo os autores, o particulado grosso pode acumular-se nas vias respiratórias superiores, agravando problemas respiratórios como o da asma. O perigo causado pela inalação depende não só da forma e tamanho das mesmas como também da composição química e do local onde elas se depositam no sistema respiratório.

Ademais, a concentração dos poluentes atmosféricos depende das condições meteorológicas observadas. Variáveis meteorológicas como ventos, temperatura, umidade relativa do ar e chuvas, atuam de forma efetiva na qualidade do ar (LUVSAN et al., 2012; MELKONYAN; KUTTLER, 2012; SILVA, 2007).

Os valores de referência diários para as emissões de material particulado para a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA), para a Agência Europeia do Ambiente (*European Environment Agency* – EEA), que seguem os padrões da OMS, e para o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estão dispostos na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3 – Valores de referência diários para as emissões de material particulado para a EPA, CONAMA e EEA.

Agência reguladora	Indicador	Padrão	Tempo (horas)	Concentração média ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
EPA	PTS	Primário	24 horas	-
		Secundário	24 horas	-
	MP ₁₀	Primário	24 horas	150
		Secundário	24 horas	150
	MP _{2,5}	Primário	24 horas	35
		Secundário	24 horas	35
CONAMA	PTS	Primário	24 horas	240
		Secundário	24 horas	150
	MP ₁₀	Primário	24 horas	150
		Secundário	24 horas	150
	MP _{2,5}	Primário	24 horas	-
		Secundário	24 horas	-
EEA	PTS	-	24 horas	-
	MP ₁₀	-	24 horas	50
	MP _{2,5}	-	24 horas	25

Fonte: CONAMA (1990), EEA (2014), EPA (2014).

O material particulado emitido na atmosfera causa danos ao clima do planeta através da dispersão e absorção da radiação solar, além de atuar como núcleo de condensação nos processos de formação de nuvens, afetando a visibilidade atmosférica (FREITAS; SOLCI, 2009; PIPAL; SATSANGI, 2015; TIWARI et al., 2015).

De acordo com Guarieiro et al. (2011), os MPs ainda podem:

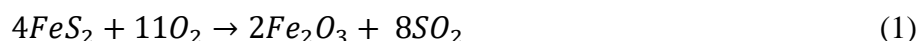
- Apresentar superfícies ativas sobre as quais ocorrem reações químicas e fotoquímicas atmosféricas;

- Afetar a saúde humana, através de mecanismos diretos ou indiretos de atuação;
- Transportar substâncias poluentes para ecossistemas terrestres e aquáticos, assim como realizar o transporte desses materiais a longas distâncias, tendo um papel importante no balanço geoquímico, na disseminação da poluição e na deposição efetiva de partículas sobre o solo e a água.

3.2.1.2 Dióxido de enxofre

O dióxido de enxofre (SO₂) é um poluente primário emitido para a atmosfera por fontes naturais como as erupções vulcânicas, a oxidação de gases de enxofre produzidos pela decomposição de plantas e oxidação do dimetil sulfeto formado pela biota marinha (YANG et al., 2016).

O carvão é a principal fonte antropogênica de dióxido de enxofre. Cerca de metade do enxofre presente no carvão está na forma de pirita (FeS₂) enquanto a outra metade está na forma de enxofre orgânico (MANAHAN, 2000). A produção de SO₂ pela combustão da pirita se dá pela reação mostrada na Equação 1:



Outras fontes antropogênicas de SO₂ envolvem a queima de combustíveis fósseis (diesel, por exemplo), a fundição de minérios sulfurosos e o refino de petróleo (CAMPOS et al., 2006; SANTOS et al., 2016). Outras fontes menos notáveis são os processos industriais como a fabricação de produtos associados à química e ao processamento de metais (SKINDER et al., 2014).

A maior parte do SO₂ atmosférico é oxidada a ácido sulfúrico e sais de sulfato, como por exemplo, o sulfato de amônia (NH₄)₂SO₄. A oxidação fotoquímica do SO₂ pela radiação solar resulta no trióxido de enxofre, que por sua vez, reage com uma molécula de água no estado gasoso, formando o ácido sulfúrico, responsável pelo que conhecemos como chuva ácida (SCHIRMER; LISBOA, 2008). As reações para este fenômeno estão apresentadas nas Equações 2, 3 e 4, a seguir:



O SO₂ emitido para a atmosfera leva à formação de aerossóis, que não só são responsáveis pela acidificação das águas e dos solos, mas também desempenham um papel na perturbação do equilíbrio da radiação terrestre (BHANARKAR et al., 2005).

Os principais malefícios do SO₂ à saúde humana são as doenças do trato respiratório. A exposição ao gás produz irritação e aumento da resistência das vias aéreas, especialmente para pessoas que já sofrem de deficiências respiratórias, como asma. O SO₂ a uma concentração de 500 ppm pode causar a morte de humanos (CHEN; TANG; ZHAO, 2015).

A exposição de mulheres grávidas ao dióxido de enxofre pode causar ao feto problemas como: baixo peso ao nascer (< 2500 g), muito baixo peso ao nascer (< 1500 g), restrição do crescimento intrauterino e parto pré-maturo (nascimento com menos de 37 semanas de gestação) (MAISONET et al., 2004).

3.2.1.3 Dióxido de nitrogênio

Outro poluente importante, o dióxido de nitrogênio (NO₂) é um gás de coloração vermelho-acastanhada, quimicamente relacionado com o óxido nítrico (NO), para a formação dos óxidos de nitrogênio (NO_x), todos presentes no ar em decorrência de emissões antropogênicas (DEFRA, 2004). Dentre os óxidos de nitrogênio, o NO₂ é o mais comumente regulamentado, mas algumas vezes os padrões de qualidade do ar são baseados nas concentrações de NO_x (GRUNDSTRÖM et al., 2015).

Embora uma pequena parte dos NO_x emitidos na atmosfera esteja na forma de NO₂, a grande parte está na forma de NO, pois a conversão de NO a NO₂ é rápida. O NO₂ formado, por ser muito ativo fotoquimicamente, absorve luz no comprimento de onda acima de 430 nm, produzindo moléculas excitadas. Com a absorção em comprimentos de onda abaixo de 398 nm, o NO₂ sofre fotodissociação a NO (SCHIRMER; RUDNIAK, 2009). A formação das moléculas de NO₂ excitadas e de NO estão apresentadas, respectivamente, nas Equações (5) e (6), a seguir:



O NO₂ está associado com a formação das chuvas ácidas, devido à formação de ácido nítrico (HNO₃) pela reação com os radicais hidroxila (OH•) (ADON et al., 2016). Além

disso, o dióxido de nitrogênio também está ligado à formação de ozônio troposférico (WILLIAMS; ATKINSON; ANDERSON, 2014). Segundo Elorduy et al. (2016), a formação de ozônio por NO_2 é favorecida pela radiação solar e pela temperatura.

Em baixas concentrações os dióxidos de nitrogênio também podem contribuir para a formação do *smog* fotoquímico, pois haverá um considerável aumento de oxigênio atômico e de ozônio na atmosfera (PIRES, 2005).

A principal fonte de emissão antropogênica de NO_2 se dá pela queima de combustível em motores veiculares (GRUNDSTRÖM et al., 2015; WHO, 2003). Outras fontes importantes são as indústrias, os incineradores, as usinas termoeletricas e as demais fontes de combustão que queimam gás natural (BANERJEE; BARMAN; SRIVASTAVA, 2011; VIEIRA, 2009). O NO_2 também pode ser emitido por fontes naturais através de alguns fenômenos da natureza como os relâmpagos, as erupções vulcânicas e através da ação de bactérias no solo (VIEIRA, 2009).

O NO_2 é conhecido por sua agressividade ao trato respiratório. Segundo Ghozikaliet al. (2016), dentre todos os gases poluentes, o NO_2 é o maior causador de admissões hospitalares devido a doença crônica obstrutiva pulmonar, caracterizada pelo baixo fluxo respiratório. O dióxido de nitrogênio também é apontado como causador de câncer e mortes por problemas cardiovasculares (CAMPOS et al., 2006; LU et al., 2016).

3.2.1.4 Ozônio

O ozônio (O_3) é um gás oxidante e reativo produzido naturalmente nas camadas superiores da atmosfera terrestre. O ozônio estratosférico é essencial, pois absorve a radiação ultravioleta emitida pelo sol. Porém, o ozônio troposférico (camada mais próxima à superfície terrestre), em altas concentrações, pode causar vários efeitos negativos à saúde humana, como problemas respiratórios (SEILFELD; PANDIS, 2006).

O O_3 é fundamental para a química da troposfera, devido ao seu papel na iniciação dos processos de oxidação fotoquímica através de reação direta, na fotólise e nas reações subsequentes dos fotoprodutos para formar o radical hidroxilo (MONK et al., 2015).

Segundo Sillman (2004), as maiores concentrações de ozônio ocorrem geralmente durante as tardes e durante o verão ou durante a estação seca. O autor afirma que as maiores concentrações de O_3 não ocorrem nas proximidades da fonte emissora, e sim em locais próximos que recebem os ventos vindos da região da fonte de emissão.

O O_3 troposférico é um poluente secundário formado pela reação fotoquímica de compostos orgânicos voláteis (COVs) e de NO_x (NO e NO_2) na presença de luz solar (RYERSON et al., 2003). Segundo estudos de Zou et al. (2015) que examinaram as características temporais dos regimes de formação de O_3 no verão e outono a partir da proporção de $COVs/NO_x$, durante os períodos de maior concentração de ozônio (12:00 h-16:00 h), a formação do poluente está mais susceptível a ser determinada pelas concentrações de NO_x , no entanto, na primavera e no inverno, a formação de ozônio está mais propensa a ser limitada pelas concentrações dos COVs.

Na saúde, estudos têm mostrado que o ozônio tem um impacto significativo no número de hospitalizações causadas pela doença pulmonar obstrutiva crônica, caracterizada pela falta de ar, tosse e produção de expectoração (GHOZIKALI et al., 2016). Na Europa as evidências sugerem que, em longo prazo, a exposição ao O_3 pode causar redução da função pulmonar (WHO, 2003).

3.2.1.5 Amônia

A amônia (NH_3) se caracteriza por ser um gás alcalino primário e o terceiro composto nitrogenado mais comum na atmosfera depois do gás nitrogênio (N_2) e do óxido nítrico (N_2O) (SEINFELD; PANDIS, 2006). Além de desempenhar um papel importante na química atmosférica como precursora de partículas inorgânicas secundárias através de reações com ácido sulfúrico, nítrico ou clorídrico que resultam na formação de sais de amônia (GONG et al., 2013; SHARMA et al., 2007).

A amônia está presente na atmosfera devido a emissões naturais e antropogênicas. As principais fontes de emissão de NH_3 são a produção e a utilização de fertilizantes amoniacais e a produção animal. Devido ao crescimento populacional e a maior demanda por carne para consumo humano, houve também um aumento na produção animal, resultando em uma concentrada fonte de emissão de NH_3 , já que o estrume usado no cultivo de gado é um dos principais emissores de amônia para a atmosfera (BEHERA et al., 2013; LEYTEM, DUNGAN; BJORNEBERG, 2009).

Outras importantes fontes de amônia são as combustões de biomassa e de combustíveis fósseis, os incêndios florestais, processos petroquímicos, a produção de metais e a produção de explosivos (BOUWMAN et al., 1997; SAPEK, 2013). Ainda segundo Sapek (2013), apenas nos Estados Unidos o consumo de amônia para refrigeração é de

270.000 toneladas por ano e assume-se que toda amônia produzida para refrigeração é emitida para atmosfera.

Segundo Nahavandi (2015), outra fonte de amônia, conhecida como amônia *slip*, decorre dos automóveis pesados e indústrias que utilizam o sistema de Redução Catalítica Seletiva por amônia (NH_3 – SCR) com objetivo de abater as emissões de NO_x . Os processos SCR (*Selective Catalytic Reduction*) requerem um controle preciso da taxa de injeção de amônia. No caso de uma injeção insuficiente a conversão de NO_x será baixa; já em uma alta taxa de injeção, o resultado será uma emissão indesejável de NH_3 para a atmosfera (NAHAVANDI, 2015; OLIVEIRA et al., 2009, 2011).

De acordo com Asman, Sutton e Schjorring (1998), a amônia emitida para a atmosfera retorna para a superfície de duas formas principais, primeiro pela deposição seca do NH_3 e segundo pela deposição úmida do NH_4^+ . Ainda segundo estes autores, a deposição seca é predominante em áreas próximas à fonte de emissão enquanto a deposição úmida predomina em áreas mais distantes (cerca de 100 km) da fonte de emissão.

Os processos de deposição da amônia ainda estão relacionados à acidificação e eutrofização de solos e corpos hídricos, a mudanças na biodiversidade e a poluição de águas subterrâneas (ANEJA et al., 2001; DÄMMGEN; ERISMAN, 2005).

A amônia ainda pode causar danos à saúde humana, como doenças respiratórias através da sua contribuição para o aumento das concentrações de ozônio troposférico (ANEJA et al., 2001). Além disso, o aumento das concentrações de material particulado fino pode contribuir para a diminuição da visibilidade (FÉLIX; CARDOSO, 2004).

3.2.1.6 Metais

Os metais pesados são assim chamados devido à sua alta densidade em relação à de outros materiais. Eles estão presentes em concentrações de traços na queima de combustíveis fósseis, de biomassa e também na composição dos materiais particulados (BAIRD; CANN, 2012; SÝKOROVÁ; KUCBEL; RACLAVSKÝ, 2016).

Nas últimas décadas, altos níveis de metais têm sido emitidos para o meio ambiente como resultado da vasta atividade antrópica. As principais fontes de metais pesados incluem as várias fontes industriais, como as indústrias de mineração, de fundição e moldagem de metais, e as fontes difusas, como os mais variados tipos de combustão, incluindo a combustão veicular (MOHANRAJ; AZEEZ; PRISCILLA, 2004).

Os metais mais produzidos pelas indústrias são: V, Pb, Fe, Zn, Cd, Sb, Cr, Co, Mo, Ni e As. Já os metais mais produzidos pelas emissões veiculares envolvem: V, Pb, Fe, Zn, Cd, Sb, Mn, Ba, Sr, Al, U, Th, Zr, Cs, Rb, Sn e Cu (SÝKOROVÁ; KUCBEL; RACLAVSKÝ, 2016). Segundo Moreno et al. (2006), os metais mais comuns emitidos durante a queima de combustíveis fósseis são: V, Fe, Sb, Cr, Co, Mo, Ni, As, Cu, Mn e Sn.

De acordo com Magalhães (2005), os metais pesados são perigosos nas suas formas catiônicas e também quando ligados a cadeias curtas de átomos de carbono, pois seus íons são capazes de formar complexos com uma grande quantidade de ligantes e podem exercer influência sobre várias funções biológicas.

O projeto europeu ESPREME (*Integrated Assessment of Heavy Metal Releases in Europe*) que tem como objetivo desenvolver métodos e identificar estratégias para apoiar a formulação de políticas ambientais da União Europeia visando reduzir as emissões e, assim, os impactos nocivos dos metais pesados priorizou, quanto aos riscos de envenenamento, 6 metais a serem monitorados: mercúrio (Hg), cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni), arsênio (As) e cromo (Cr).

Os metais associados aos particulados têm sido relacionados com vários efeitos negativos a saúde a curto e em longo prazo. Dentre esses efeitos negativos estão: as doenças respiratórias crônicas, como câncer de pulmão, as doenças cardíacas e a deterioração de outros órgãos (SATSANGI et al., 2014).

3.2.2 Principais poluentes atmosféricos orgânicos

Em atmosferas poluídas os principais compostos orgânicos encontrados são: os hidrocarbonetos alcanos (propano), alcenos (propeno), os hidrocarbonetos aromáticos como os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), os compostos halogenados (metilclorofórmio, etilcloroetileno, bifenilas policloradas, etc.), os compostos oxigenados (álcoois, ésteres, aldeídos e cetonas) além de dioxinas e furanos (MANAHAN, 2000; PETRY et al., 2014; VIEIRA, 2009).

Os compostos orgânicos voláteis (COVs ou VOCs do inglês *volatile organic compounds*) são compostos orgânicos que estão presentes na atmosfera na forma gasosa, mas que em condições normais de pressão e temperatura podem ser sólidos ou líquidos.

De acordo com Derwent (1995), por definição, os compostos orgânicos a uma temperatura de 20 °C, deveriam ter uma pressão de vapor entre 0,13 kPa e 101,3 kPa, porém, segundo ele, muitos dos COVs mais importantes seriam excluídos se a mesma fosse seguida

rigorosamente. Portanto, para que houvesse uma maior abrangência de compostos, consideram-se como COVs, os compostos encontrados na atmosfera que contenham carbono, com exceção do carbono elementar, do monóxido de carbono e do dióxido de carbono.

Os COVs podem ser emitidos de fontes naturais ou de fontes antropogênicas. As principais fontes naturais de emissão de COVs são as florestas tropicais, terras de cultivo, savanas, campos agrícolas, etc., com emissões principalmente de isopreno e terpeno, que são compostos característicos desse tipo de fonte emissora (AQUINO, 2006; KANSAL, 2009).

As principais fontes antropogênicas de COVs são as emissões por fontes móveis, através da exaustão veicular e da evaporação da gasolina, as indústrias petrolíferas, através do armazenamento de produtos derivados do petróleo e do refino da gasolina e de outros combustíveis fósseis, as indústrias em geral que utilizem solventes, como indústrias de tinta e as estações de energia que são movidas a carvão. Dentre os compostos emitidos por fontes orgânicas, os principais compostos são: BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, orto, meta e para-xilenos), propano, propeno, benzaldeído, fenol, etc. (MARTINS, 2004; KANSAL, 2009).

Na indústria petroquímica, os BTEX são obtidos a partir do refino do petróleo bruto e em seguida passam por uma série de processos químicos como reforma catalítica, craqueamento, a fim de servirem para fabricação de uma infinidade de produtos. Nas indústrias químicas e farmacêuticas, os BTEX são utilizados como intermediários na síntese de vários outros produtos (BOLDEN; KWIATKOWSKI; COLBORN, 2015).

Dentre os hidrocarbonetos aromáticos formadores do BTEX, o benzeno é considerado o de maior risco à saúde humana. Segundo a Organização Mundial da Saúde (WHO, 2010), exposições crônicas ao benzeno podem causar câncer, leucemia mieloide aguda, redução da produção de hemácias e leucócitos e mutações.

Outra importante classe de compostos orgânicos voláteis são as bifenilas policloradas (PCBs). As PCBs são universalmente conhecidas por ser um poluente orgânico persistente e também por seus malefícios à saúde, sendo classificadas como um poluente com prováveis efeitos carcinogênicos a humanos (WHO, 2000).

As bifenilas policloradas, durante muitos anos, foram consideradas ideais para aplicações industriais pela sua estabilidade térmica, química e biológica. Por conta de sua baixa constante dielétrica, da baixa inflamabilidade e de seu alto ponto de fusão as PCBs foram usadas, inicialmente, como isoladores elétricos em capacitores, disjuntores, resistores, transformadores elétricos, etc. (URBANIÁK, 2007).

Na presença de oxigênio as PCBs oxidam parcialmente formando as dibenzo-dioxinas-policloradas (PCDDs) e os dibenzo-furanos-policlorados (PCDFs), que são altamente tóxicos. A maior formação de PCDDs e PCDFs ocorre entre as temperaturas de 250 °C a 400 °C (PORTEOUS, 1992).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) constituem outro grupo importante de compostos orgânicos quimicamente relacionados, ambientalmente persistentes e com estruturas e toxicidades variadas. Esses compostos podem ter dois ou mais anéis aromáticos condensados, alguns ainda podem ter anéis adicionais condensados que não possuem carbonos (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016; RAVINDRA, 2008).

Os HPAs podem estar presentes no ar tanto na fase gasosa como associada aos particulados. Essa distribuição entre as fases depende da pressão de vapor, da concentração e da afinidade do HPA pelas partículas suspensas, além da temperatura atmosférica e da concentração e natureza da partícula (CAUTREELS; VAN CAUWENBERGHE, 1978; LIU et al., 2015; RAMÍREZ et al., 2011).

De um modo geral, os HPAs predominantes na fase gasosa são os que possuem dois ou três anéis, como o naftaleno, o antraceno e o fluoreno, enquanto que os HPAs que possuem quatro anéis (pireno, criseno, etc.) estão presentes tanto na fase gasosa quanto na fase particulada. Já os HPAs com cinco ou mais anéis estão presentes principalmente na fase particulada (ATSDR, 1995).

Os HPAs são altamente lipofílicos, sendo bastante miscíveis em alguns solventes orgânicos. A baixa solubilidade dos HPAs em água aumenta com o aumento do número de anéis aromáticos. Outras características importantes dos HPAs são sua sensibilidade à luz e a resistência ao calor (KIM et al., 2013).

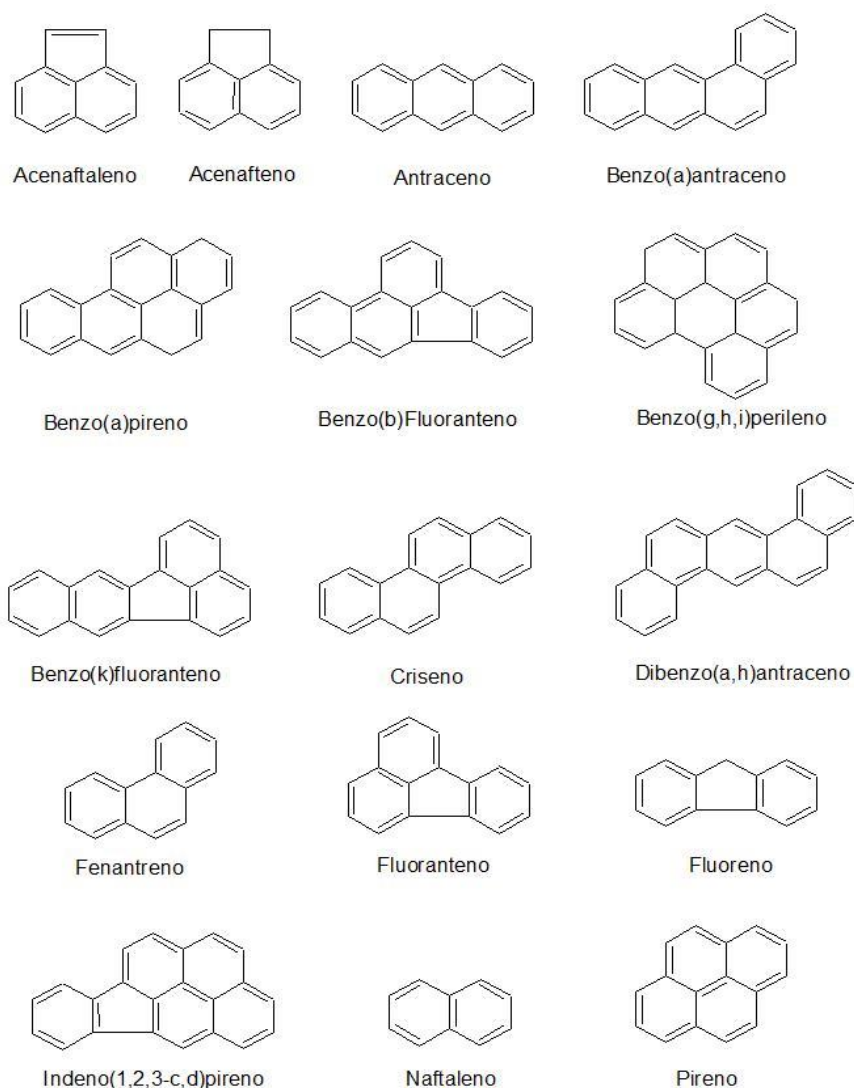
Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são produtos da combustão incompleta e da pirólise de combustíveis fósseis e de outros materiais orgânicos advindos de fontes naturais ou antropogênicas (RAVINDRA et al., 2006). As fontes naturais mais comuns desses hidrocarbonetos são as erupções vulcânicas, os incêndios florestais, síntese bacteriana e de algas, erosão de rochas sedimentares que possuem hidrocarbonetos de petróleo e decomposição vegetal (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016).

As fontes antropogênicas de HPAs podem ser diversas, incluindo incineradores, processos industriais, queima de carvão para uso doméstico, etc. Já as fontes difusas mais comuns são as emissões automotivas, escapamento de aeronaves a jato, fumaça de cigarro, etc. (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016; KIM et al., 2013).

De acordo com Fang (2006), os HPAs atmosféricos são predominantemente associados com os materiais particulados (MP). Os HPAs encontrados nos materiais particulados são considerados de alto risco para a saúde humana, pois afetam fortemente a respiração e são fortemente carcinogênicos (WANG, 2006).

Os HPAs têm sido identificados como poluentes carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos (DI VAIO et al., 2016; IARC, 1983), o que tem levado esses hidrocarbonetos a serem classificados como poluentes prioritários. A Agência Americana de Proteção Ambiental – EPA (*Environmental Protection Agency*) listou como principais 16 moléculas HPAs, as quais foram designados de HPAs prioritários, conforme a Figura 2.

Figura 2 – HPAs prioritários e suas respectivas estruturas químicas.



Fonte: Autor (2017).

A Agência Internacional para Pesquisa do Câncer (IARC, do inglês *International Agency for Research on Cancer*) classifica alguns dos HPAs de acordo com o grau de carcinogenicidade de cada molécula, distribuindo-os em três grupos de risco: Grupo 2A: prováveis agentes cancerígenos para os seres humanos; Grupo 2B: possíveis agentes cancerígenos para os seres humanos e Grupo 3: inadequados para os seres humanos (Tabela 4) (IARC, 2010).

Tabela 4 – Classificação dos 16 HPAs prioritários quanto ao grau de carcinogenicidade.

Grupo 2A	Grupo 2B	Grupo 3	Não Classificados
Benzo(a)antraceno	Benzo(b)fluoranteno	Antraceno	Naftaleno
Benzo(a)pireno	Benzo(k)fluoranteno	Fenantreno	Acenafteno
Dibenzo(a,h)antraceno	Indeno(1,2,3-cd)pireno	Fluoreno	Acenaftileno
		Fluoranteno	
		Criseno	
		Pireno	
		Benzo(g,h,i)perileno	

Fonte: Adaptado de IARC (2010).

Nisbet e LaGoy (1992) apresentaram um fator de equivalência tóxica (TEF, do inglês *Toxic Equivalency Factor*) para os HPAs, com o objetivo de ordenar o grau de carcinogenicidade para 17 HPAs prioritários. Nesse ordenamento, o benzo(a)pireno, devido ao seu maior potencial de carcinogenicidade é usado como composto de referência e possui um TEF igual a 1. Por comparação com o grau de atividade cancerígena do benzo(a)pireno, são atribuídos valores de TEF para as demais moléculas de HPAs (Tabela 5).

Tabela 5 – Fator de equivalência tóxica para HPAs segundo Nisbet e LaGoy (1992).

HPAs	TEF
Naftaleno, 2-Metil-naftaleno, Acenafteno, Acenaftileno, Fenantreno, Fluoreno, Fluoranteno e Pireno	0,001
Antraceno, Benzo(g,h,i)perileno, Criseno	0,010
Benzo(a)antraceno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Indeno(1,23-cd)pireno	0,100
Benzo(a)pireno	1,000
Dibenzo(a,h)antraceno	5,000

Fonte: Adaptado de Collins et al. (1998).

3.3 Poluição atmosférica e saúde

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), no ano de 2012, a poluição atmosférica foi responsável por 3,7 milhões de mortes, representando 6,7% do total de óbitos. A Agência Europeia do Ambiente (EEA) em seu relatório sobre a qualidade do ar de 2016 reporta que em 2013 as concentrações de $MP_{2,5}$ foram correlacionadas às mortes prematuras de 467.000 pessoas na Europa. A Agência afirma ainda que as concentrações de NO_2 e O_3 estiveram associadas, respectivamente a morte prematura de 71.000 e de 17.000 pessoas por ano na Europa.

A OMS informa que, em todo o mundo, a poluição do ar é responsável por causar cerca de 16 % das mortes por câncer de pulmão, 11 % das mortes por doença pulmonar obstrutiva crônica (DPOC), mais de 20 % das doenças isquêmicas cardíacas e dos derrames, e cerca de 13 % das mortes por infecção respiratória.

A OMS relata que os materiais particulados são um dos poluentes mais perigosos devido à sua capacidade de adsorver outros poluentes em sua superfície e disseminá-los pela atmosfera. Segundo Kim, Kabir e Kabir (2015), a característica mais prejudicial dos particulados é o reduzido tamanho das partículas, quanto menores as partículas, mais provável o aumento da acidez e maior a capacidade de penetrar nas vias aéreas inferiores.

Outro importante poluente causador de efeitos negativos na saúde humana é o ozônio troposférico. De acordo com relatório da OMS (WHO, 2008), estudos epidemiológicos confirmaram a associação do ozônio a efeitos agudos adversos à saúde, como morbidade e mortalidade. Ainda segundo o relatório, estudos controlados em humanos indicam que os níveis de ozônio podem induzir alterações funcionais e bioquímicas significativas, principalmente no trato respiratório.

No estado de São Paulo, durante o ano de 2011, o percentual de internações atribuídas à poluição foi de 38 % para doenças respiratórias em adultos e de 33 % para doenças cardiovasculares. Já no estado do Rio de Janeiro, durante o mesmo ano, o percentual de internações atribuídas à poluição atmosférica foi de 37,1 % para doenças cardiovasculares, 31,4 % para doenças respiratórias em adultos e 26,7 % em crianças e, por fim, 4,7 % devido ao câncer de pulmão (VORMITTAG et al., 2013, 2014).

Na China onde houve um aumento considerável da concentração de PTS no país devido à política adotada durante os anos de 1950 a 1980, em que o governo estabeleceu o direito básico do livre aquecimento durante o inverno para as residências e para os escritórios, inclusive com distribuição de carvão feita pelo próprio governo. Chen et al. (2013)

encontraram concentrações ambientais de PTS de cerca de $184 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ou 55 % superior a observada no Norte da China. Além disso, os resultados indicam que a expectativa de vida é cerca de 5,5 anos inferior no Norte do país devido a um aumento da incidência de mortalidade por problemas cardiorrespiratórios. Em termos gerais, a análise sugeriu, que para a exposição em longo prazo, um adicional de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PTS está associada a uma redução de 3 anos na expectativa de vida.

Marchetti et al. (2014) avaliaram a associação entre a proximidade com as fábricas de madeira e o risco de hospitalizações em crianças que vivem no distrito de Viadana (Itália), onde há grandes e pequenas indústrias madeireiras. Os autores analisaram 3854 crianças de três a 14 anos através de questionários aplicados aos pais e através da geolocalização da casa/escola das mesmas, para que as distâncias até as indústrias de madeira fossem calculadas. Os autores relataram que no período de 2007 a 2009, o risco de hospitalização por todos os diagnósticos e por diagnósticos de doenças respiratórias foi maior nas crianças que vivem a menos de 2 km das indústrias.

Estudos realizados em Havard mostraram uma concentração média de $\text{MP}_{2,5}$ de $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ associada a um aumento nos riscos de mortalidade. Segundo os autores, a cada aumento de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de $\text{MP}_{2,5}$ os riscos de morte por problemas cardiovasculares aumentaram 14 % e os riscos por câncer de pulmão aumentaram 26 % (LEPEULE et al., 2012).

Rodrigues et al. (2015) estimam que, só no estado de São Paulo, podem ocorrer quase 250 mil mortes até 2030, caso os níveis de material particulado $\text{MP}_{2,5}$ se mantenham no mesmo referencial de 2011 (média anual de $22,48 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Segundo os autores, o maior impacto ocorrerá para as doenças do aparelho circulatório e respiratórias em idosos e crianças, os mais afetados pela poluição atmosférica. Os autores alertam que, o número de internações hospitalares somaria R\$ 1 milhão, com um gasto esperado de mais de R\$ 1,5 bilhões.

Em estudo realizado na cidade de Tabriz, que é um importante polo industrial do Iran, Ghozikaliet al. (2016) demonstraram que os gases inorgânicos SO_2 , NO_2 e o O_3 causaram um impacto significativo nas internações ocorridas devido a doenças pulmonares. Na Bélgica, Croes et al. (2016) associaram os hidrocarbonetos poliaromáticos presentes no MP_{10} a disfunções hormonais, especialmente nas áreas industriais.

Wang et al. (2016) realizaram, em 4 cidades da China, a determinação de concentrações traço de metais (Be, Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Th e U) em particulados e concluíram que o risco cancerígeno total dos elementos traços analisados estava acima do limite aceitável, com o chumbo (Pb)

sendo o principal contribuinte. Os autores ainda concluíram que os riscos cancerígenos e não cancerígenos foram mais elevados na fração de particulados entre 1,1 μm e 2,1 μm , ressaltando a importância de considerar os tamanhos de partículas nas avaliações de risco à saúde humana.

3.4 Poluição atmosférica em áreas industriais

A partir da metade do século XVIII, o uso de fontes primárias de energia fóssil, como o carvão, no crescimento da produção industrial, acarretou um aumento do nível de poluição do ar capaz de comprometer a atmosfera (PIRES, 2005). Segundo este autor, nas grandes metrópoles, a poluição atmosférica é frequentemente associada ao setor de transportes. Já o setor industrial assume importante contribuição nas regiões mais desenvolvidas de um país, quase sempre associada à alta densidade demográfica.

Os materiais particulados são um dos poluentes mais importantes para o monitoramento da qualidade do ar devido seus efeitos significativos para a saúde e sua abundância em áreas urbanas e industriais (LEE, 2010; BORGIE et al., 2015). Além de serem disseminadores de outros poluentes como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e metais pesados (MAGALHÃES, 2005).

Estudos feitos em várias partes do mundo têm apresentado os efeitos negativos causados ao meio ambiente e a população em geral devido às emissões de poluentes por indústrias dos mais variados tipos (LIU et al., 2010). Hsieh e Chen (2010) realizaram estudo em três parques industriais (Neipu, Pingtung e Pingnan) em Taiwan, caracterizados pela presença de indústrias de processamento e manufatura de alimentos, indústrias de fabricação de máquinas, refrigeradores e aparelhos elétricos, indústrias de ferro, aço e metalurgia. De acordo com os autores, foram encontradas concentrações de amônia variáveis entre 70,5 ppb a 153,9 ppb, com média de 100,2 ppb para Neipu, 43,0 ppb a 114,6 ppb, com média de 72,8 ppb para Pingtung e 45,0 ppb a 122,6 ppb e média de 84,9 ppb para o parque industrial de Pingnan.

Estudo realizado por Hassanvand et al. (2015), nas áreas externas na cidade de Teerã, apresentou concentrações de MP_{10} , $\text{MP}_{2,5}$ e MP_1 . Para um lar de idosos nas imediações, as concentrações desses poluentes variaram de 18 a 135 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 10 a 43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 7 a 32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Em um dormitório escolar igualmente próximo as concentrações de MP_{10} , $\text{MP}_{2,5}$ e MP_1 foram, respectivamente de 25 a 145 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 10 a 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 7 a 32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Os

autores concluíram que as concentrações de material particulado na cidade estão relacionadas com a proximidade às indústrias e com o fluxo veicular.

Song et al. (2014) realizaram 19 amostragens na província de Henan, no norte da China, sendo 11 em uma cidade típica de indústrias a base de carvão (Pingdingshan) e oito em uma cidade com indústrias que não usam carvão em seu funcionamento (Zhengzhou). Os autores relataram que as concentrações das partículas inaláveis grossas (MP₁₀) na cidade de Pingdingshan, variaram de 297,3 µg/m³ a 1066,0 µg/m³, com média de 639,7 µg/m³. Na cidade de Zhengzhou as concentrações variaram de 208,1 µg/m³ a 573,7 µg/m³ com média de 421,2 µg/m³. Os autores concluíram que a mineração e a combustão de carvão são as fontes de emissão de particulados inaláveis em cidades com indústrias a carvão em comparação com cidades sem indústrias a carvão.

Elorduy et al. (2016) realizaram o monitoramento de 13 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e suas possíveis fontes na cidade de Bilbao na Espanha, e concluíram que o benzo[b]fluoranteno, o fluoranteno, o pireno e o criseno são os maiores contribuintes para os HPAs totais nos particulados inaláveis (MP₁₀), sugerindo a influência de várias fontes na área estudada, incluindo as atividades industriais. Liu et al. (2010) realizaram estudos em áreas externas de duas indústrias de fundição de metal e apresentaram concentrações médias totais de 2,78 µg/m³ (área externa) e 5,74 µg/m³ (nível de equivalência tóxica igual ao benzo[a]pireno) para HPAs.

Estudos para determinação de metais em partículas respiráveis e não respiráveis realizados na cidade industrial de Coimbatore na Índia mostraram que os principais metais pesados encontrados nas partículas respiráveis, por ordem de concentração, foram: Zn (519,9 ng/m³), Cu (388,6 ng/m³), Pb (143,5 ng/m³), Ni (31,37 ng/m³), Cr (14,2 ng/m³), Cd (2,8 ng/m³) (MOHANRAJ; AZEEZ; PRISCILLA, 2004). Segundo os autores a maior concentração pontual (2147 ng/m³) de Pb foi encontrada em uma estação localizada em uma área industrial. A estação relatada também apresentou o maior valor médio deste metal, sugerindo a importância das operações industriais nas concentrações de chumbo. As coletas realizadas nas áreas industriais mostraram concentrações de metais maiores do que as das áreas residencial e suburbana.

Zhao et al. (2016) analisaram alguns poluentes, incluindo o SO₂ em 31 províncias da China, durante um período de um ano e mostraram que as concentrações deste gás, em cidades com maior número de emissões industriais, chegaram a ser duas a três vezes maiores do que nas outras. Os autores observaram que na cidade de Wuhan as concentrações médias de SO₂ foram 15 vezes mais altas durante o período da madrugada (03:00 h) do que em outros

momentos da noite, devido a operações de descarregamento de algumas indústrias. Os autores relataram que nas cidades mais poluídas há uma boa correlação entre os gases SO_2 , NO_2 e O_3 e os particulados MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$.

No Brasil, a cidade de Cubatão (estação de monitoramento Cubatão-Vila-Parisi) no estado de São Paulo, tem sua qualidade do ar determinada fortemente pelas emissões por fontes industriais, com altas concentrações de MP_{10} ($311 \mu\text{g}/\text{m}^3$), PTS ($675 \mu\text{g}/\text{m}^3$), SO_2 ($104 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e NO_2 ($221 \mu\text{g}/\text{m}^3$) observadas, quase que exclusivamente, na área industrial, com o SO_2 chegando a violar o novo padrão diário ($60 \mu\text{g}/\text{m}^3$) estabelecido pelo Decreto Estadual nº 59.113/2013 (CETESB, 2015).

Estudos realizados em Minas Gerais, nas cidades de Belo Horizonte (OLIVEIRA; SANTOS; ALVES, 2015) e Uberlândia (SOARES et al., 2015) mostraram concentrações de PTS variando entre $29,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $109,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para a capital mineira e uma concentração média anual de $65,41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para a cidade de Uberlândia.

No Rio de Janeiro, Camarinha (2014) encontrou uma concentração de MP_{10} , durante o período seco, variando entre $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $59 \mu\text{g}/\text{m}^3$, com uma média de $33,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Viana (2014) realizou estudo de metais (Fe, Mn, Zn, Cr, Cu e Ni) associados ao material particulado em suspensão (PTS) em vários bairros de Salvador (Bahia) sob influência da área industrial. As maiores concentrações dos metais analisados foram encontradas nos bairros Pirajá ($3,1 \text{ mg/g}$ de Fe; $90,9 \text{ mg/g}$ de Mn; $4,0 \text{ mg/g}$ de Cr e $1,1 \text{ mg/g}$ de Ni), Campo Grande ($21,2 \text{ mg/g}$ de Zn,) e Rio Vermelho ($12,6 \text{ mg/g}$ de Cu).

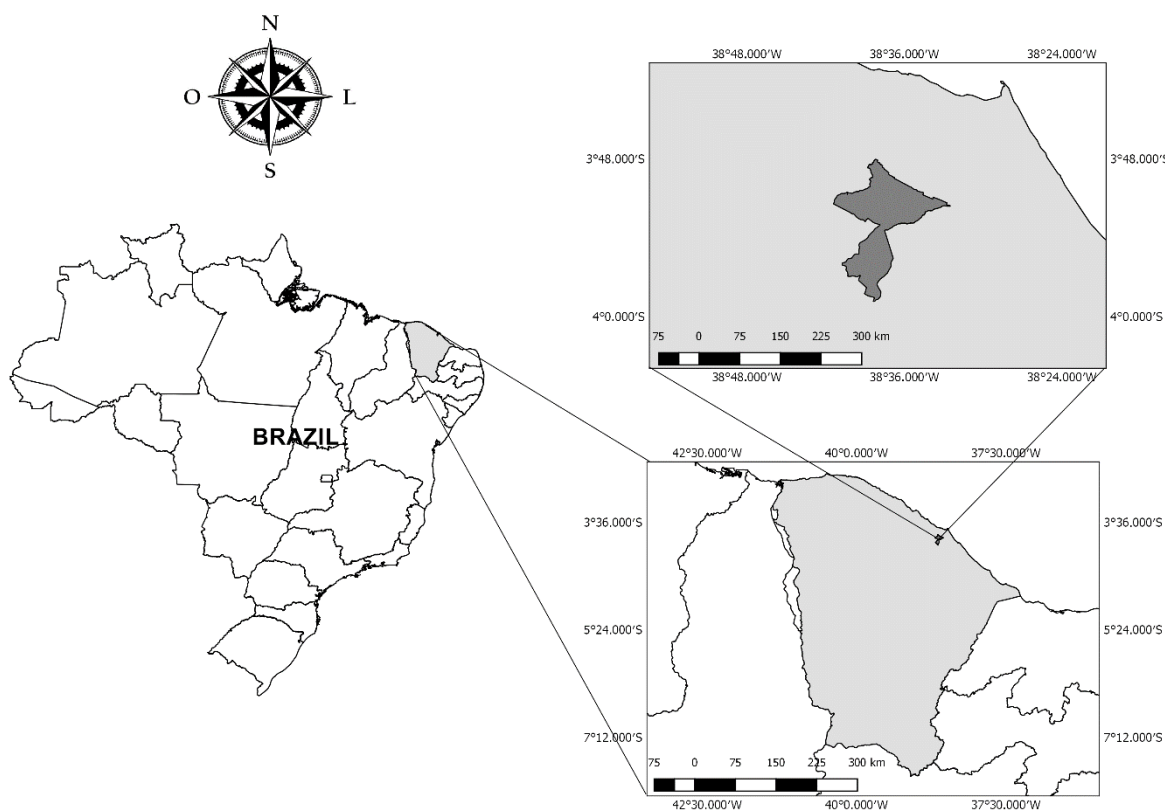
4 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção estão relacionadas as principais metodologias experimentais utilizadas para o desenvolvimento deste estudo.

4.1 Área de amostragem

A amostragem foi realizada na Estação de Monitoramento Fixa (EMF) do Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Ceará - Campus Maracanaú, localizado na Avenida Parque Central, no Distrito Industrial I, na Região Metropolitana de Maracanaú, com coordenadas geográficas de: $3^{\circ}52'20''$ S e $38^{\circ}36'40''$ W (Figura 3). A EMF está situada entre as Avenidas Parque Sul e Contorno Norte, próximo à rodovia estadual CE-060.

Figura 3 – Localização da área de amostragem e da estação de monitoramento fixa (EMF).



Fonte: Autor (2017).

O município de Maracanaú possui uma população de 209.057 habitantes e uma área de aproximadamente 107 km². O município tem um Produto Interno Bruto (PIB) de R\$ 4.100.336.000, sendo 52,2 % provenientes do setor industrial, 47,71 % do setor de serviços e 0,09% do setor agrícola (MARACANAÚ, 2016). Maracanaú está a 24 km da capital e se destaca dentre as cidades da Região Metropolitana de Fortaleza (RMF) por ser um dos municípios mais ativos economicamente, com cerca de 1509 indústrias em pleno funcionamento, e com atuação em vários setores industriais como o têxtil, metalurgia-mecânica, papel e papelão, vestuário, calçados, bebidas e alimentos, construção, material elétrico, químico, etc. (MUNIZ, 2015).

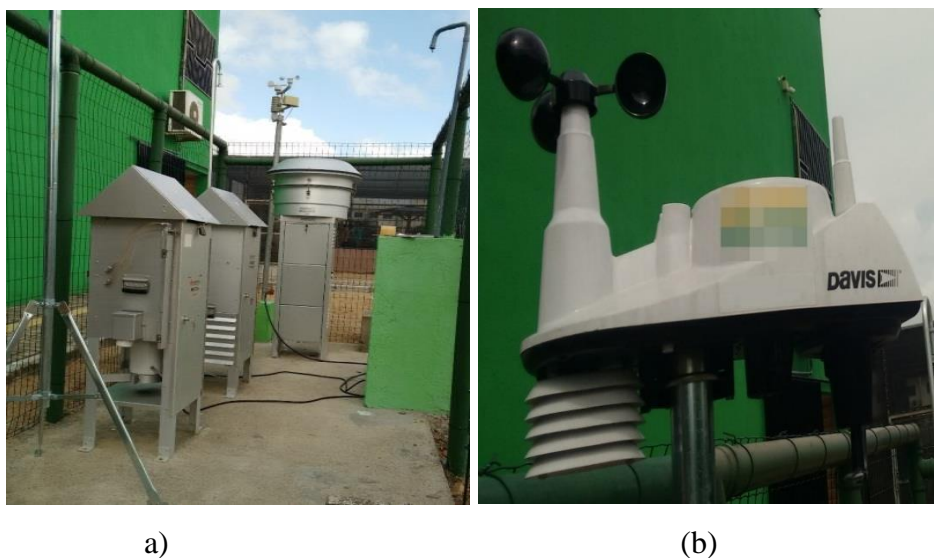
A EMF encontra-se localizada a aproximadamente 200 metros de distância da área residencial do bairro Conjunto Timbó e 500 metros de distância de indústrias de metalurgia, têxtil, alimento, papel e papelão e de produtos químicos para o setor agrícola. Além disso, a área de amostragem é circundada por avenidas que servem de percurso para ônibus metropolitanos e caminhões de carga que transportam matérias-primas e produtos das (e para) as indústrias locais.

4.2 Amostragem

O monitoramento da qualidade do ar foi realizado de acordo com a legislação brasileira vigente, representada pela resolução CONAMA nº 03/1990. Na EMF foram realizadas amostragens do ar durante um período de seis meses, do dia 4 de novembro de 2015 ao dia 26 de abril de 2016, com uma frequência amostral de seis dias. Cada coleta teve duração de 24 horas, com início às 9 horas da manhã, totalizando 30 campanhas. A frequência amostral de seis dias foi seguida para que todos os dias da semana fossem contemplados. Notadamente os meses de novembro e dezembro correspondem a meses da estação seca e os meses de janeiro a abril se encontram na estação chuvosa que caracterizam o clima tropical semiárido do nordeste do Brasil.

Os equipamentos foram dispostos a uma distância de 2 metros entre eles, para evitar interferência entre os mesmos conforme recomendado pela EPA (1999). A disposição dos equipamentos está apresentada na Figura 4a. Os parâmetros meteorológicos (temperatura, pressão, umidade relativa, precipitação pluviométrica, direção e velocidade dos ventos) foram medidos usando uma estação meteorológica *Davis Vantage Vue Wireless K6250* (Figura 4b). A Tabela com os valores dos parâmetros meteorológicos (médias para todas as coletas realizadas) encontra-se no Anexo A desta dissertação.

Figura 4 – Imagem da disposição dos equipamentos dentro da estação de amostragem (a) e da estação meteorológica *Davis Vantage Vue* usada no monitoramento na área em estudo (b).



Fonte: Autor (2017).

Para as partículas inaláveis (MP_{10}) utilizou-se o amostrador de grande volume Hivol HVS 3000[®] da Empresa Ecotech (Figura 5), que seleciona as partículas por meio de um *inlet* (cabeça) com uma geometria favorável à separação do particulado desejado. Os filtros utilizados na retenção desse particulado foram de fibra de vidro da marca *Sartorius Stedim* com dimensões de 203 mm de largura e 254 mm de comprimento. A vazão média utilizada pelo equipamento foi de 1,11 m³/min. Essa vazão foi corrigida ao final de cada coleta usando os valores médios de pressão e temperatura das últimas 24 horas.

Figura 5 – Imagem do Amostrador Hivol utilizado coleta do material particulado MP_{10} .



Fonte: Autor (2017).

Para o particulado total em suspensão (PTS) utilizou-se um amostrador Amotox[®] da Empresa Energética (Figura 6). O equipamento é uma versão modificada do amostrador de grande volume - PTS (AGV PTS) e tem a capacidade de amostrar, além dos particulados em suspensão, compostos orgânicos como pesticidas organoclorados, bifenilaspolicloradas (PCBs), dioxinas, furanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Os filtros utilizados na retenção desse particulado foram de fibra de vidro com um diâmetro de 102 mm. A vazão média utilizada pelo equipamento foi de 0,2 m³/min. A vazão do Amotox, assim como a do Hivol foi corrigida usando os valores médios de pressão e temperatura a cada 24 h.

Figura 6 – Imagem do amostrador Amotox utilizado para coleta de PTS.



Fonte: Autor (2017).

Os gases inorgânicos (SO₂, NO₂ e NH₃) foram coletados usando um amostrador de pequeno volume Trigás[®] da Empresa Energética (Figura 7).

Figura 7 – Imagem do amostrador Trigás para coleta dos gases inorgânicos: SO₂, NO₂ e NH₃.



Fonte: Autor (2017).

Neste sistema, ligado ao corpo do equipamento, há um tubo de alumínio a uma altura de 2 m do solo, por onde passa uma mangueira de PTFE. Um funil de vidro acoplado na extremidade superior da mangueira é utilizado para captação do ar e para evitar que, ao chover, entre água no sistema e danifique o equipamento.

O ar captado flui através da mangueira até um tubo de distribuição (*manifold*) em inox onde fica o trem de amostragem com os frascos borbulhadores de vidro (125 mL) contendo 50 mL de uma solução absorvedora específica para cada gás analisado. No *manifold* ocorre uma divisão de fluxo igual para cada gás, de forma que cada gás é borbulhado separadamente. O fluxo utilizado é de 0,2 L/min para cada um dos três gases, e é controlado por orifícios críticos. O volume coletado foi corrigido considerando as médias das temperaturas e das pressões ao longo do dia.

No interior do Trigás há um poço frio (10°C) para o frasco borbulhador de SO₂ de forma que não ocorra a degradação da solução de diclorossulfitomercurato, formado a partir da reação do dióxido de enxofre com a solução absorvedora de tetracloromercurato de potássio, conforme a NBR 9546/1986 (ABNT, 1986).

Para a determinação do ozônio (O₃) foi utilizado um analisador contínuo de ozônio modelo 202 da 2B Technologies (Figura 8). O analisador usa uma célula de absorção que absorve em um comprimento de onda de 254 nm e possui uma faixa de detecção de 1,5 ppb a 100 ppm.

Figura 8 – Imagens do analisador de ozônio utilizado nas coletas na EMF de Maracanaú.



Fonte: Autor (2017).

4.3 Procedimentos analíticos

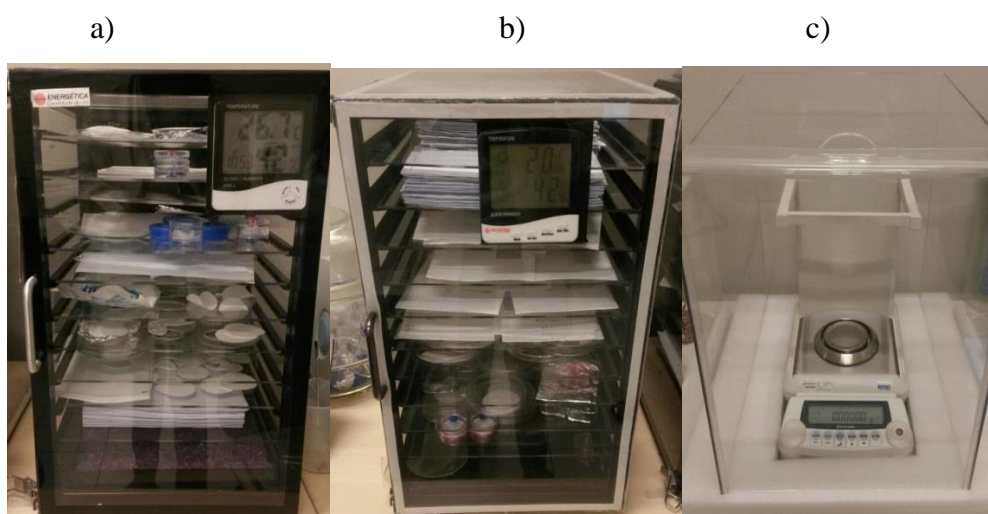
4.3.1 Determinação da concentração dos materiais particulados

Para determinação da concentração das particuladas inaláveis (MP_{10}) e do particulado total suspenso (PTS) foram realizadas análises gravimétricas de acordo com as normas para cada particulado, respectivamente NBR 13412/1995 e NBR 9547/1997 (ABNT, 1995, 1997).

Antes de cada coleta os filtros foram mantidos em uma dessecadora para filtros limpos (Figura 9a) por no mínimo 24 horas, a fim de remover a umidade, em seguida foram pesados (peso inicial) em uma balança analítica de $\pm 0,01$ mg de precisão da marca Shimadzu modelo AUW220D (Figura 9c) e levados a campo para amostragem.

Após amostragem, os filtros permaneceram mais 24 horas em outra dessecadora designada para filtros já amostrados (Figura 9b) (a fim de evitar contaminação) também para remoção da umidade. Após essas 24 horas os filtros foram repesados (peso final) e as diferenças entre os pesos finais e iniciais foram usadas para determinação da concentração de cada um dos particulados.

Figura 9 – Aparato experimental para as determinações gravimétricas dos particulados. Dessecadora para filtros limpos (a), dessecadora para filtros após amostragem (b) e balança analítica (c).



Fonte: Autor (2017).

As concentrações de MP₁₀ e PTS foram determinadas pela razão da diferença das massas e o volume amostrado, de acordo com a Equação 10 a seguir:

$$[MP] \left(\frac{\mu g}{m^3} \right) = \frac{pf - pi}{V} \times 10^6 \quad (10)$$

Onde: [MP] é a concentração do material particulado em µg/m³; *pf* é o peso final do filtro (g); *pi* é o peso inicial do filtro (g); *V* é o volume amostrado (m³) e 10⁶ é o fator de conversão de gramas para microgramas.

4.3.2 Determinação da concentração dos gases inorgânicos

Para a determinação dos gases inorgânicos foram utilizadas as metodologias determinadas pela resolução CONAMA nº 03/90. Para cada gás foram realizadas duas curvas de calibração para determinação de suas respectivas concentrações. A cada coleta foram realizados ensaios em branco. Todas as amostras foram lidas em cubetas de quartzo usando um espectrofotômetro UV-VIS modelo Evolution 60S[®] da empresa Thermo Scientific.

Para a determinação do NO₂ utilizou-se o método do arsenito de sódio conforme USEPA – N° EQN-1277-026 (EPA, 1977). Em campo utilizou-se 50 mL de uma solução absorvedora contendo arsenito de sódio e hidróxido de sódio. Após o borbulhamento, a amostra seguiu para análise em laboratório. Em seguida, faz-se reagir o NO₂ com ácido fosfórico, sulfanilamida e dihidrocloreto N-(1-naftil)-etilenediamina – NEDA, o agente colorimétrico desse método. A concentração foi verificada medindo-se a absorção do corante azo a 540 nm.

Para a determinação do SO₂ foi utilizado o método da pararrosanilina de acordo com USEPA EQS-0775-002/1975 (EPA, 1975) e NBR 9546/1986 (ABNT, 1986). Em campo o SO₂ presente no ar foi absorvido em 50 mL de uma solução de tetracloromercurato de potássio, reagindo e formando o diclorossulfitomercurato. A absorbância é medida a 548 nm.

O NH₃ foi determinado pelo método do indofenol (APHA, 1989). Em campo, a amônia presente no ar foi absorvida em uma solução absorvedora de ácido sulfúrico, formando sulfato de amônia. Em laboratório, o sulfato de amônia, foi analisado colorimetricamente por reação com fenol e hipoclorito de sódio, gerando indofenol, o agente colorimétrico do método. A reação foi catalisada pela adição de nitroprussiato de sódio e a absorbância foi medida a 639 nm.

4.3.3 Determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Para a determinação dos HPAs os filtros coletados foram previamente submetidos à extração por solventes em extrator Soxhlet para remoção dos HPAs adsorvidos a superfície do material particulado (MP₁₀). Cartuchos em celulose com 33 mm diâmetro e 88 mm de altura foram empregados nesta etapa. O solvente utilizado foi uma mistura de acetona e hexano grau cromatográfico de pureza na proporção de 1:1 (v/v).

Previamente montou-se e limpou-se o sistema através do refluxo da mistura de solventes por duas horas. Após a limpeza, o filtro de fibra de vidro com o material particulado foi inserido a um cartucho limpo e seco e então se iniciou o refluxo dos solventes durante 8 horas para extração dos HPAs. Um ensaio em branco foi realizado com o filtro de fibra de vidro sem material particulado.

Após a extração dos HPAs, o extrato foi levado a um sistema rotavapor R-210[®] da Büchi e concentrado a 1,0 mL, sendo em seguida filtrado em filtro seringa de PTFE e analisado por cromatografia líquida.

As análises por cromatografia líquida de alta eficiência (*High Performance Liquid Chromatography* – HPLC) foram realizadas conforme metodologia analítica desenvolvida segundo a *Application Note* 20572 da *Thermo Scientific* adaptada do método da EPA 610 (Thermo Scientific, 2013), usando um HPLC Varian ProStar com detector de arranjo de diodos (DAD/HPLC), coluna Hypersil Green PAH (25 cm × 4,6 mm × 5 µm), usando comprimento de onda de 225 nm, volume de injeção de 20 µL, vazão de 1,25 mL/min e fase móvel acetonitrila/água com gradiente de eluição de: 60%/40% até um minuto, 100%/0% até 45 minutos e 60%/40% até 55 minutos. As concentrações são determinadas a partir das curvas de calibração de cada HPA usando um padrão analítico (mix) dos mesmos fornecidos pela Supelco. O cromatograma típico da identificação dos HPAs e as respectivas curvas de calibração encontram-se no Anexo B desta dissertação.

4.3.4 Determinação dos metais pesados

A digestão do material particulado (PTS e MP₁₀) para análise da concentração de metais foi realizada utilizando o sistema digestor por micro-ondas Ethos One da Milestone. Neste procedimento, o filtro após coletado, foi cortado cuidadosamente em pedaços menores com 3,3 cm de largura e 3,3 cm de altura, os quais foram “picotados” para facilitar a digestão.

A digestão por micro-ondas foi realizada conforme o método HPF-GE-72, presente no *Application Book SK-10* do fabricante (MILESTONE, 2011). Os pedaços cortados foram colocados em recipientes de Teflon que acompanham o equipamento e em cada recipiente foram adicionados 4 mL de HF P.A, 3 mL de HNO₃ P.A e 3 mL de HCl P.A, em seguida os recipientes foram acondicionados no equipamento. A programação utilizada no equipamento permite variação da temperatura ambiente a temperatura de 220 °C em um tempo de 20 minutos. Atingido esta temperatura, a amostra permanece mais 15 minutos sob aquecimento constante, e em seguida ocorre o resfriamento até uma temperatura final de 50 °C.

Para a determinação dos metais foi usado um espectrofotômetro de absorção atômica iCE 3000® da Thermo Scientific. As concentrações foram determinadas a partir das curvas de calibração de cada metal usando padrões analíticos dos mesmos. As curvas de calibração para os diferentes metais analisados encontram-se no Anexo C desta.

4.4 Tratamento e análise dos dados

Os dados obtidos foram tratados utilizando estatísticas descritivas relacionadas à média (χ) e ao desvio padrão (σ). Tabelas e gráficos foram produzidos para apresentação dos resultados obtidos e verificação da possível relação entre as concentrações encontradas e as variáveis meteorológicas estudadas. As interações entre os diferentes parâmetros meteorológicos e as variáveis ambientais (particulados, gases inorgânicos e classes de compostos orgânicos) foram estabelecidas a partir da determinação do coeficiente de correlação de Pearson (r) a 95% de confiança ($p < 0,05$).

Os resultados obtidos foram analisados e comparados aos padrões nacionais vigentes na resolução CONAMA 03/90 e aos padrões determinados no decreto estadual de nº 59.113/2013 de São Paulo visando estabelecer o índice da qualidade do ar na área estudada, de acordo com a CETESB.

Os resultados foram ainda comparados aos padrões de qualidade do ar estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) e pela União Europeia (UE) e com os resultados obtidos por outros autores em estudos realizados no Brasil e no mundo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção do trabalho estão apresentados os resultados e discussões envolvendo o estudo da qualidade do ar externo para os parâmetros ambientais de particulados e gases inorgânicos (PTS, MP₁₀, SO₂, NO₂, NH₃ e O₃) e a determinação dos metais pesados traços e dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) associados ao material particulado.

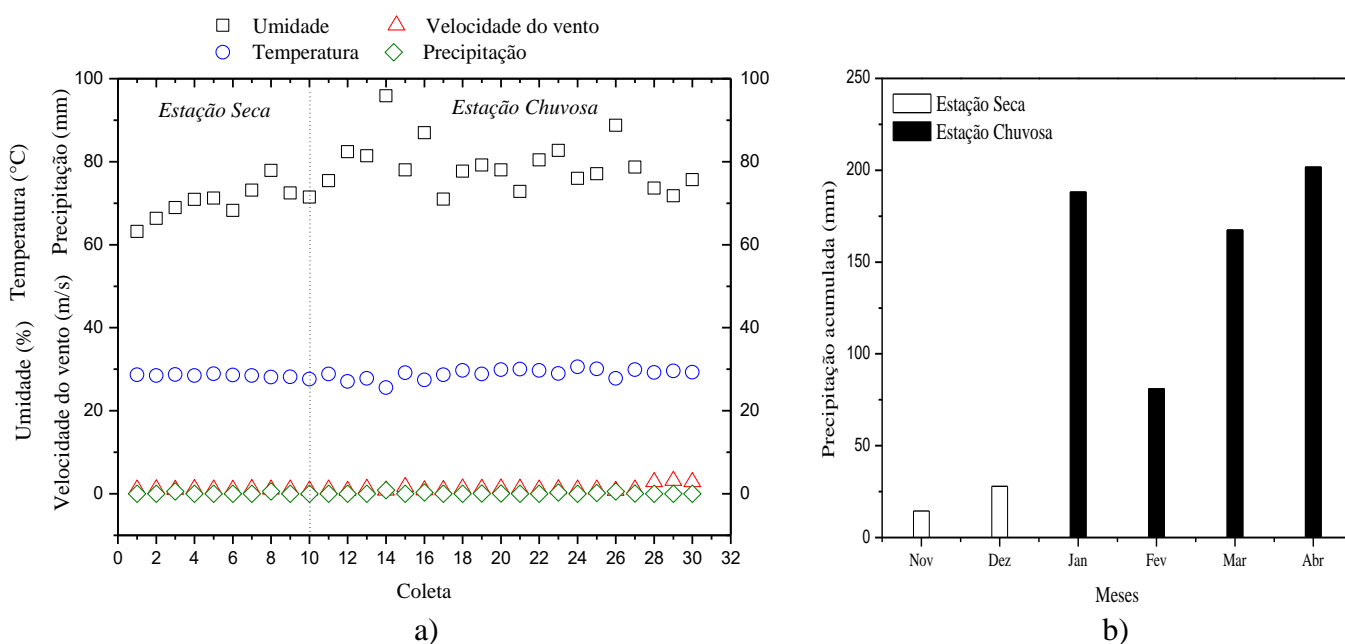
5.1 Estudos da qualidade do ar

Os estudos da qualidade do ar na área do Distrito Industrial de Maracanaú envolveram os poluentes relacionados na legislação brasileira (CONAMA) e o monitoramento das condições meteorológicas locais visando correlação entre os parâmetros. Os resultados obtidos estão descritos a seguir.

5.1.1 Parâmetros meteorológicos

O período de monitoramento da área estudada ocorreu entre os meses de novembro e dezembro de 2015 e de janeiro a abril de 2016, compreendendo 6 meses de monitoramento. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 – Variáveis meteorológicas (médias) analisadas durante o monitoramento na área do Distrito Industrial de Maracanaú.



Fonte: Autor (2017).

A precipitação pluviométrica foi consideravelmente baixa durante os meses de novembro (14,4 mm) e dezembro (27,9 mm), correspondentes a estação seca. De janeiro a abril foram observados os maiores níveis pluviométricos, com o mês de abril apresentando a maior precipitação acumulada (201,7 mm). De acordo com a Fundação Cearense de Meteorologia – FUNCEME (2016b) o mês de abril correspondeu ao mês de maior precipitação da quadra chuvosa do estado do Ceará, com precipitações acima de 100 mm na capital e em alguns municípios da região metropolitana. Em Maracanaú a precipitação total em abril foi de 369 mm (FUNCEME, 2016a).

Os valores médios de umidade relativa variaram entre 63,2 % e 95,8%, mostrando uma tendência a elevação entre os meses de janeiro a abril de 2016, que correspondem ao período de pré-estação chuvosa (janeiro) e de estação chuvosa (fevereiro, março e abril) no estado do Ceará (FUNCEME, 2016c).

A temperatura média observada durante as coletas individuais variou entre 25,6 °C e 30,6 °C, mostrando uma amplitude relativamente alta, assim como as variações diárias, que mostraram diferenças de até 12 °C em curtos períodos do dia, como o início e o final da manhã.

A média das velocidades dos ventos se manteve baixa durante todo o período com média mínima de 0,7 m/s e máxima de 3,2 m/s, sendo observados os maiores valores durante as três últimas coletas do mês de abril (2,8 m/s, 2,9 m/s e 3,2 m/s), um dos principais meses da quadra chuvosa do estado.

Os parâmetros meteorológicos são importantes para o estudo dos poluentes atmosféricos, pois mesmo mantida as concentrações, mudanças meteorológicas podem causar maior ou menor diluição dos poluentes, alterando a qualidade do ar (CETESB, 2015).

Os processos de deposição dos poluentes são mecanismos importantes para retirada dos poluentes da atmosfera, a precipitação e a umidade contribuem significativamente para esses processos. A precipitação contribui para o processo de deposição úmida dos poluentes, através do arraste das partículas da atmosfera para a superfície terrestre (GUO et al., 2014). A umidade relativa contribui para a deposição seca, através do aumento do tamanho das partículas, que leva ao aumento da taxa de deposição (MOHAN, 2016).

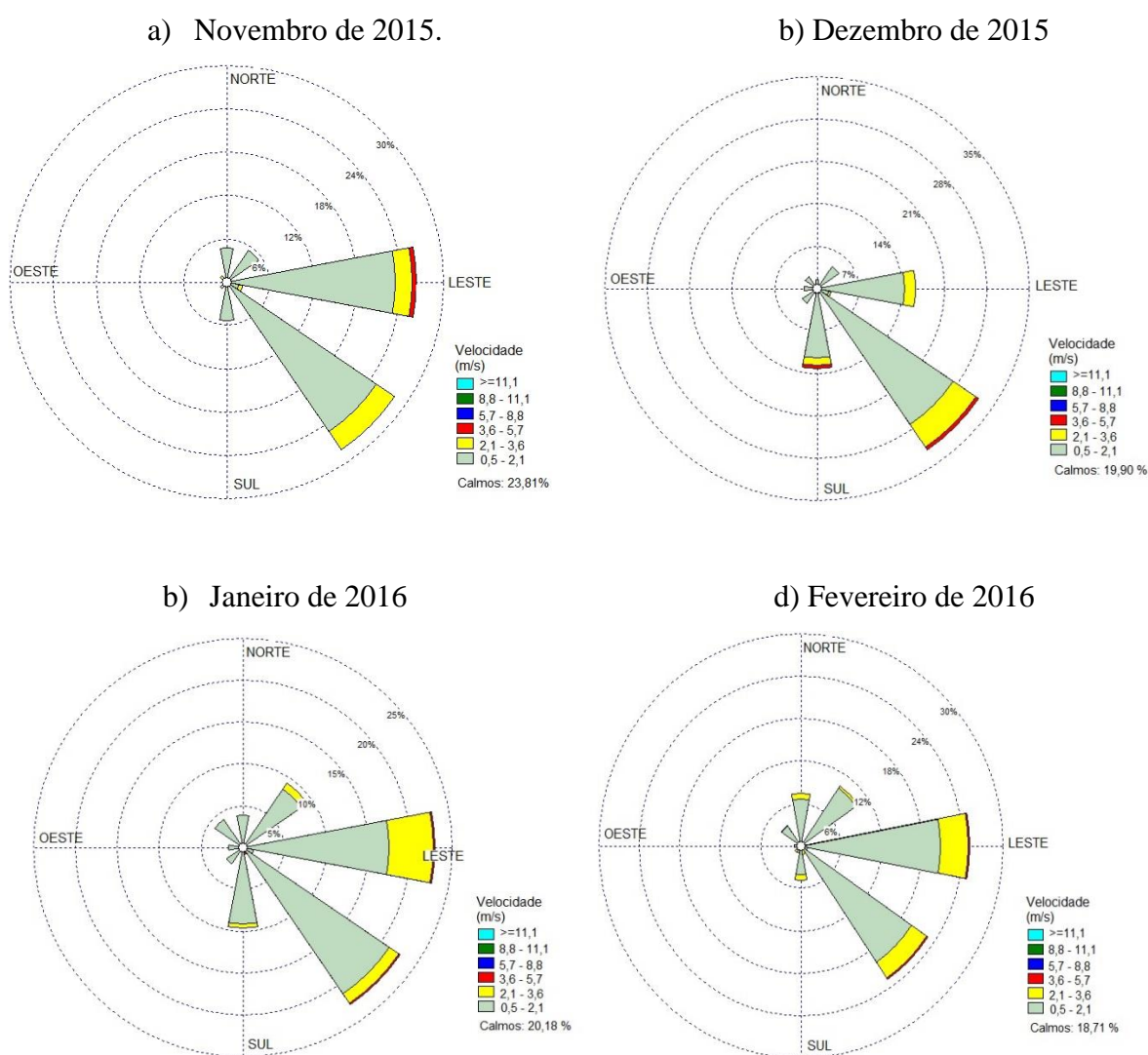
As variáveis meteorológicas podem influenciar nos níveis de poluentes atmosféricos pelo seu transporte ou difusão. A temperatura pode influenciar nos processos fotoquímicos, facilitando a formação de poluentes secundários (MELKONYAN; KUTTLER, 2012). Além disso, as altas temperaturas favorecem o transporte dos poluentes para os níveis

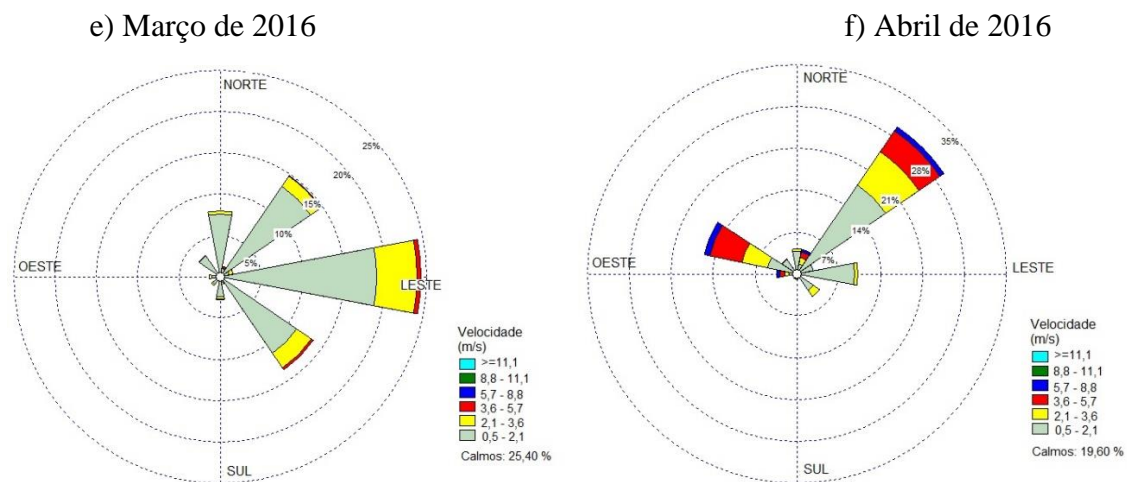
mais altos da atmosfera, enquanto temperaturas menores mantêm os poluentes mais próximos à superfície terrestre (SHMOOL et al., 2014).

Os ventos são os principais responsáveis pela dispersão dos poluentes, podendo transportá-los a áreas próximas ou distantes da fonte emissora, dependendo da velocidade do vento (UNAL et al., 2011). Em situações de calmaria, ocorre a estagnação do ar, gerando um aumento nas concentrações de poluentes, e em casos de maiores velocidades de vento, pode ocorrer redução das concentrações de poluentes (FREITAS; SOLCI, 2009; JONES; HARRISON; BAKER, 2010).

A Figura 11 apresenta os perfis de velocidade e direção dos ventos durante os meses de monitoramento.

Figura 11 – Rosas dos ventos das direções e velocidades dos ventos na área estudada durante os meses de novembro e dezembro de 2015 e janeiro a abril de 2016.





Fonte: Autor (2017).

Na Figura 11, as rosas dos ventos mostram uma maior frequência de ventos nas direções leste e sudeste, com um aumento na frequência dos ventos na direção nordeste durante os meses de março e abril. O município de Maracanaú não possui estação meteorológica fixa, há apenas um posto pluviométrico da FUNCEME. A inexistência desses dados impossibilita a comparação dos parâmetros meteorológicos encontrados neste estudo.

5.1.2 Monitoramento dos poluentes atmosféricos

As estatísticas básicas relativas às concentrações dos particulados analisados durante o período do monitoramento estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Concentrações dos particulados analisados no período de novembro de 2015 a abril de 2016 na área do Distrito Industrial de Maracanaú.

Poluente	Estatísticas				
	N	X	Máximo	Mínimo	σ
PTS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	30	51,3	85,9	13,7	17,7
MP ₁₀ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	30	42,8	100,0	17,2	19,5

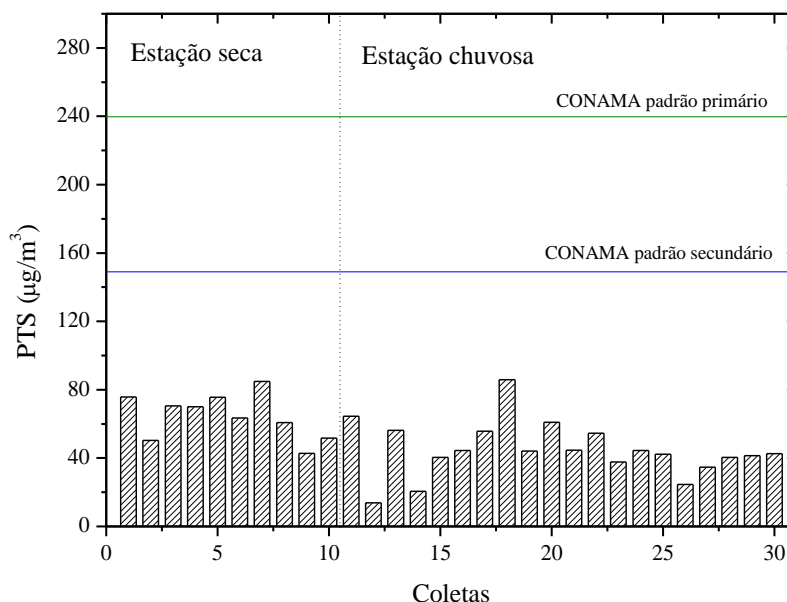
N: número de amostras; χ : média; σ : desvio padrão.

Fonte: Autor (2017).

O particulado total em suspensão (PTS), parâmetro usado apenas pela resolução CONAMA 03/90, variou entre $13,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $85,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, obtendo uma média de $51,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para as coletas de 24 horas, conforme indicado na Tabela 6. As médias das concentrações

dárias de PTS não apresentaram grandes variações e permaneceram de acordo com os limites da legislação brasileira durante todo o período de estudo, conforme a Figura 12, a seguir.

Figura 12 – Concentrações de PTS (24 h) durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016 na área do Distrito Industrial de Maracanaú.



Fonte: Autor (2017).

Ainda na Figura 12, comparativamente, observa-se para o período seco (10 coletas) uma média de $64,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PTS e na estação chuvosa (20 coletas) uma média de $44,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PTS, o que indica, mesmo sob baixa incidência de chuvas, um efeito de redução ($\sim 13\%$) da concentração deste poluente.

Ferreira Junior (2016) realizou estudos na cidade de São Gonçalo do Amarante, nas proximidades do Complexo Industrial do Pecém, e obteve concentrações médias de PTS entre $32,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $75,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, valores similares aos encontrados neste estudo.

Estudo realizado por Fang e colaboradores (2014) durante as quatro estações do ano, em 5 cidades em Taiwan, incluindo a cidade industrial de Quan-Xin, mostrou concentrações de PTS bem acima do encontrado no presente estudo. O autor obteve, durante o outono, o inverno, a primavera e o verão, concentrações de PTS de $117,42 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $144,66 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $180,88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $160,72 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. O autor ainda observou que as precipitações causaram a remoção de PTS da atmosfera e que as concentrações do particulado diminuíram durante o verão em todas as 5 cidades monitoradas.

Em São Paulo também foram encontrados valores de PTS muito acima dos valores obtidos neste estudo. Na estação de Osasco, sob forte atividade industrial, o padrão

diário de qualidade do ar de $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o PTS foi ultrapassado uma única vez, chegando a atingir o valor máximo de $258 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Já na estação Vila Parisi em Cubatão, uma das principais cidades industriais de São Paulo, foram constatadas 15 ultrapassagens do padrão diário, atingindo o valor máximo de $675 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Nas demais estações localizadas na Região Metropolitana de São Paulo não houve ultrapassagem dos padrões de curto e longo prazo (CETESB, 2015). Os valores acima são notadamente superiores ao observado neste trabalho, principalmente em função das diferenças de tamanho entre os parques industriais das cidades de Cubatão e Maracanaú.

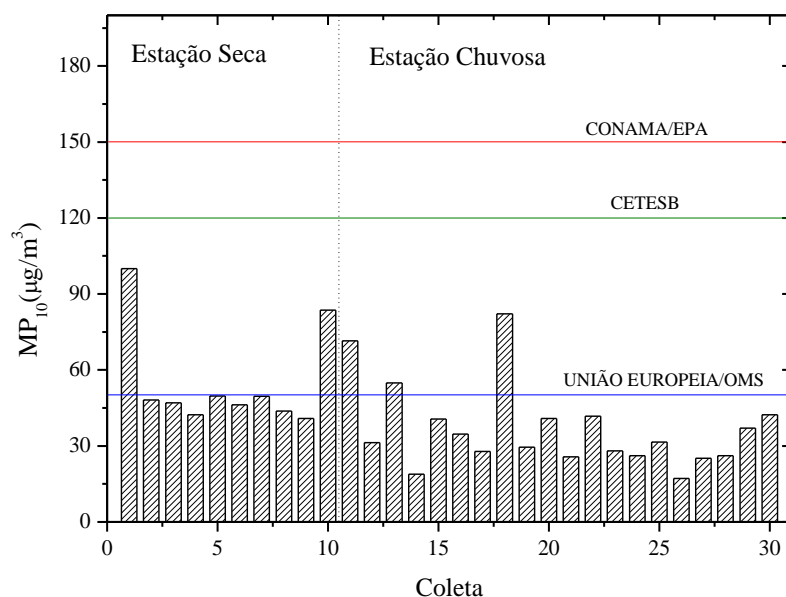
Entre os anos de 1993 e 2001 foi realizado pela SEMACE (Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará) o monitoramento de PTS em algumas áreas de Fortaleza e de sua Região Metropolitana, com uma das estações localizada no município de Maracanaú. Os dados obtidos durante esse monitoramento foram reunidos e estudados por Silva (2010). Segundo este autor as médias geométricas anuais de particulado variaram entre $46,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ano de 1993) a $74,93 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ano de 1998), resultando em uma boa qualidade do ar para todos os anos monitorados.

Comparando os valores obtidos por Silva (2010) e a média geométrica obtida durante o semestre de monitoramento realizado neste estudo, que foi de $51,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$; pode-se dizer que mesmo após quase dezesseis anos de contínuo crescimento das atividades industriais a qualidade do ar da região em relação aos particulados totais em suspensão não sofreu alterações significativas.

Estudo realizado em cinco municípios da Região Metropolitana de Salvador, caracterizados por sofrerem bastante influência do polo industrial de Camaçari, mostraram concentrações médias de PTS entre $41,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $132,90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (MIRANDA, 2011).

Para as partículas inaláveis (MP_{10}), poluente abrangido pelas legislações brasileira, americana e europeia, as concentrações observadas neste estudo variaram entre $17,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $100,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, com valor médio de $42,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. As concentrações do poluente ultrapassaram os limites adotados pela OMS e pela União Europeia em 5 coletas (entre $54,9$ e $100,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, média das ultrapassagens de $74,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Para as demais legislações não foram observadas ultrapassagens aos limites estabelecidos, conforme pode ser visualizado na Figura 13.

Figura 13 – Concentrações de MP_{10} durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016 na área do Distrito Industrial de Maracanaú.



Fonte: Autor (2017).

Médias mensais determinadas por Carvalho et al. (2015) para as concentrações de MP_{10} durante os anos de 1996 a 2009 na Região Metropolitana de São Paulo mostraram valores entre $35 \mu g/m^3$ e $45 \mu g/m^3$, para os meses de janeiro a abril. As médias encontradas por estes autores aproximaram-se das médias mensais encontradas neste trabalho, onde para os mesmos meses, os valores variaram entre $29,56 \mu g/m^3$ e $43,42 \mu g/m^3$. Assim como observado para o PTS os valores de MP_{10} foram até 14% inferiores a média global na estação chuvosa e 33,5 % menores que a média do período seco.

Hu et al. (2014) realizaram monitoramento atmosférico de MP_{10} em vinte cidades localizadas em uma região à nascente do Rio Delta na China, caracterizada por ser bastante urbanizada, além de incluir a megalópole, Shanghai. Também foram monitoradas treze cidades localizadas no nordeste da China, incluindo as cidades de Beijing (capital nacional) e Tianjin (cidade industrial e portuária). As médias encontradas pelos autores na região à na área urbanizada foram de $74,9 \mu g/m^3$ e na área industrial de $136,2 \mu g/m^3$, bastante superior.

A determinação dos materiais particulados é significativa devido aos impactos causados por esse poluente no clima, no ambiente e na saúde humana, causando redução da visibilidade e problemas respiratórios (CHAI et al., 2014).

Na cidade de Pune na Índia, caracterizada pela diversidade industrial, com unidades fabris nacionais e internacionais, desde pequenas empresas de teleinformática a indústrias de forjamento, foi realizado estudo durante um período de seis meses para

determinação da concentração de MP_{10} . As concentrações encontradas variaram entre $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $230 \mu\text{g}/\text{m}^3$, aproximadamente, com uma média de $169,91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (PIPAL; SATSANGI, 2015).

Com relação às concentrações dos gases inorgânicos analisados, as estatísticas básicas estão apresentadas na Tabela 7 a seguir.

Tabela 7 – Concentrações dos gases SO_2 , NO_2 , NH_3 e O_3 no período de novembro de 2015 a abril de 2016 na área do Distrito Industrial de Maracanaú.

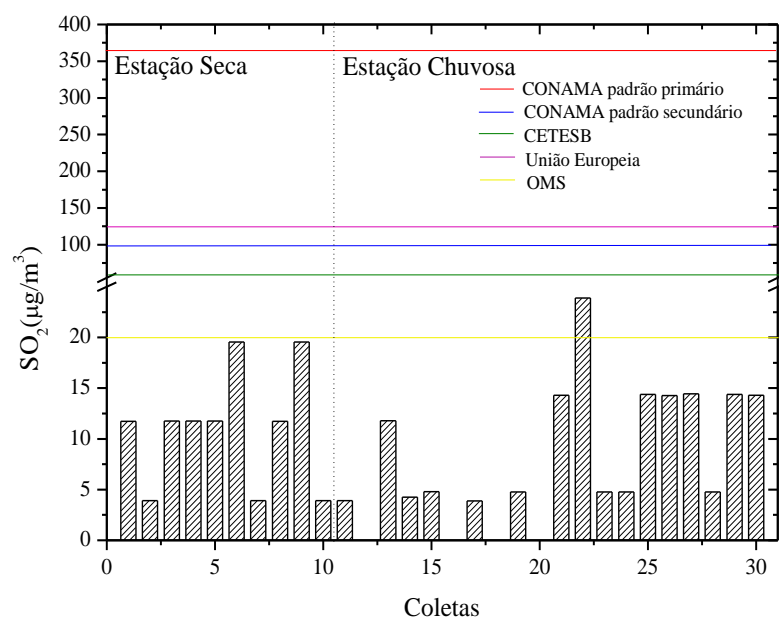
Poluente	Estatísticas				
	N	X	Máximo	Mínimo	σ
SO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	30	8,9	23,9	0,0	6,5
NO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	30	8,3	16,7	3,6	3,1
NH_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	30	2,0	14,2	0,0	3,4
O_3 (8 h) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	30	38,5	48,8	27,9	4,0
O_3 (1 h) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	30	48,4	57,2	32,8	5,7

N: número de amostras; χ : média; σ : desvio padrão.

Fonte: Autor (2017).

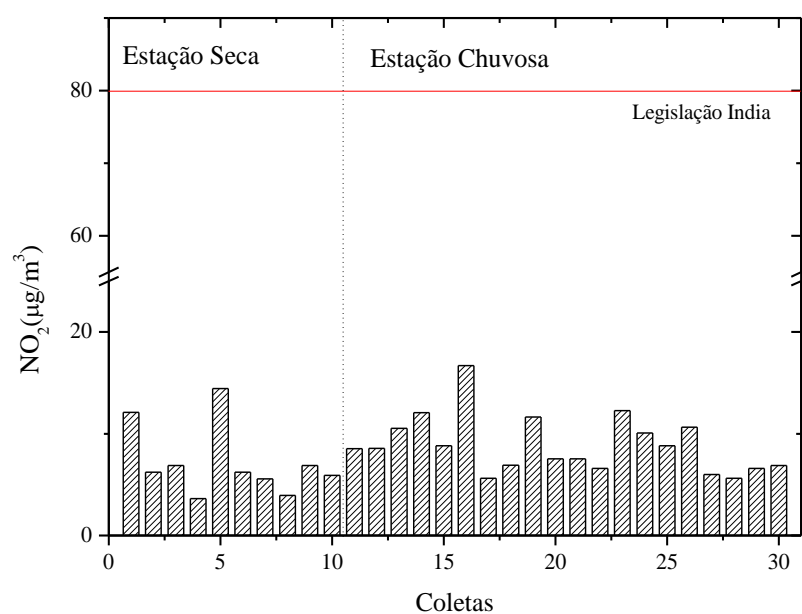
A concentração de SO_2 apresentou média de $8,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, variando entre $0,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $23,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Para o NO_2 foi observado uma média de $8,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, com permanência na faixa de $3,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $16,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A concentração de NH_3 variou entre $0,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $14,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$; atingindo uma média de $2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. As concentrações obtidas em cada coleta para os respectivos gases estão apresentadas nas Figuras 14, 15 e 16, a seguir.

Figura 14 – Concentrações de SO₂ (24 h) durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016 na área do Distrito Industrial de Maracanaú.



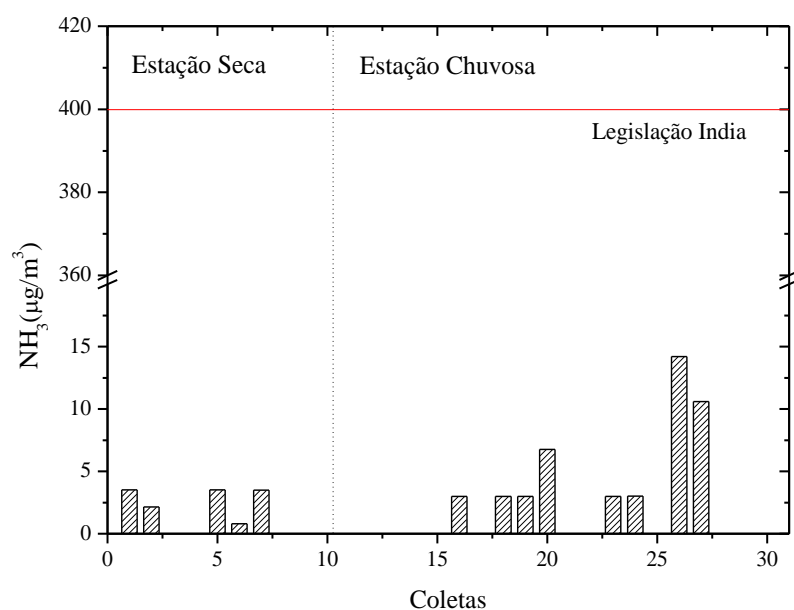
Fonte: Autor (2017).

Figura 15 – Concentrações de NO₂ (24 h) durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016 na área do Distrito Industrial de Maracanaú.



Fonte: Autor (2017).

Figura 16 – Concentrações de NH_3 durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016 na área do Distrito Industrial de Maracanaú.



Fonte: Autor (2017).

Para as concentrações de SO_2 medidas em 24 horas foi observado que, com exceção da coleta 22 ($23,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$), que ultrapassou o limite de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ estabelecido pela OMS para coletas de 24 h, todas as demais coletas permaneceram dentro dos limites indicados pelas legislações usadas como parâmetro para este poluente.

Luvsan e colaboradores (2012) realizaram o monitoramento de SO_2 em quatro regiões específicas da Mongólia, dentre elas uma região caracterizada pela presença de indústrias de aço, outra caracterizada pela presença de indústrias de mineração de cobre e outra tipicamente urbana e rural. Para as regiões industriais de aço e cobre médias diárias foram, respectivamente, de $37,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $6,84 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Para as áreas urbana e rural foram observadas concentrações médias de $27,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $7,91 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A média encontrada neste estudo de $8,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ é baixa e denota pouca influência deste poluente na área monitorada.

Estudos realizados na região de Aliaga, situada na parte ocidental da Turquia, caracterizada pela presença de refinarias, complexos petroquímicos, indústrias de aço e ferro e usinas a gás, apresentaram concentrações médias de SO_2 para os meses de dezembro de 2005, março de 2006 e fevereiro de 2007, respectivamente, de $17,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $25,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $21,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (CIVAN et al., 2015). Araújo (2011) realizou monitoramento atmosférico de SO_2 nos municípios de Coronel Fabriciano e Ipatinga, na Região Metropolitana do Vale do Aço, no leste de Minas Gerais. Os municípios são polos comerciais e industriais, conhecidos pela presença de indústrias de alimentos, de produtos a base de plásticos e borracha, materiais em

ação, cosméticos, indústrias siderúrgicas, etc. Os resultados obtidos pelo autor não ultrapassaram o padrão secundário previsto na legislação brasileira e variaram entre $13,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $31,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para Coronel Fabriciano e $9,54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $48,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para Ipatinga.

Estudos realizados na estação de monitoramento em São Caetano do Sul apresentaram concentração máxima diária de SO_2 com valor de $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e média anual de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Nas estações da Baixada Santista foram observadas cinco ultrapassagens do padrão diário ($60 \mu\text{g}/\text{m}^3$) indicado pela CETESB na estação de Cubatão Vila Parisi, com valor máximo diário de $104 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e duas ultrapassagens na estação Cubatão (CETESB, 2015).

Ainda segundo a CETESB (2015), um evento ocorrido em uma unidade industrial localizada na Vila Parisi, com emissão significativa de SO_2 , atingiu gravemente a área central de Cubatão, apresentando concentração diária de SO_2 de $1260 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ultrapassando o Nível de Atenção de $800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (qualidade do ar tipo “péssima”). Já no Interior do Estado de São Paulo, nas estações automáticas, a estação Paulínia apresentou máxima concentração diária de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, valor bastante superior ao observado neste estudo.

Silva (2010) apresentou os dados de SO_2 obtidos pela SEMACE durante os anos de 1993 a 2000, no município de Maracanaú e observou-se concentrações mais elevadas que as atuais obtidas neste trabalho. O autor apresentou a menor média geométrica anual durante o ano de 1999 de $16,30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e de $98,90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o ano de 1996. Neste estudo foi obtida uma média geométrica semestral de $8,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, permitindo observar que com o passar dos anos as concentrações para o SO_2 no município de Maracanaú vem diminuindo. Este fato pode estar relacionado às novas tecnologias aplicadas aos combustíveis e aos sistemas de filtração das chaminés industriais.

Na cidade de São Gonçalo do Amarante, Ferreira Júnior (2016) analisou as concentrações médias para os gases SO_2 e NO_2 e encontrou valores entre $6,87$ – $28,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o SO_2 , enquanto que as concentrações para o NO_2 se mostraram abaixo do limite de detecção do método oficial da USEPA (EPA, 1977).

O NO_2 , assim como os demais gases, foi medido durante um período de 24 horas, porém os valores de referência vigentes nas legislações brasileira, americana e europeia, assim como os padrões indicados pela OMS, consideram períodos de 1 hora ou anual, o que impossibilita a comparação dos resultados para esse poluente.

Na Índia, porém, o padrão de qualidade do ar para o NO_2 é referenciado para coletas de 24 horas. Neste estudo foi observado que nenhuma das coletas chegou a ultrapassar o valor indicado ($80 \mu\text{g}/\text{m}^3$) pela legislação indiana.

Os limites anuais mais restritivos referenciados pela OMS ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e pela legislação indiana de 2009 ($30 \mu\text{g}/\text{m}^3$), comparando com a média das coletas realizadas no presente estudo ($8,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) indicam que no status atual, em Maracanaú, os valores são bem inferiores aos referenciados.

Behera et al. (2015) realizaram 204 e 101 amostragens, respectivamente, nas cidades de Deli e Kampur na Índia para monitoramento das concentrações de NO_2 e observaram concentrações médias para as respectivas cidades de, $68,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $36,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, se mantendo dentro dos padrões da legislação Indiana. Na Turquia, Civan et al. (2015) encontraram concentrações de NO_2 para os meses de dezembro de 2005, março de 2006 e fevereiro de 2007, respectivamente de, $15,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $23,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $18,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Durante o ano de 2015 no estado de São Paulo, as medições de dióxido de nitrogênio (NO_2), um dos precursores do ozônio, mostraram que não houve ultrapassagem do padrão horário ($260 \mu\text{g}/\text{m}^3$) em nenhuma das estações da Região Metropolitana, sendo a máxima concentração horária registrada na estação Congonhas com o valor de $256 \mu\text{g}/\text{m}^3$, seguido por São Caetano do Sul ($244 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Pinheiros ($235 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e Cerqueira César ($229 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (CETESB, 2015).

A amônia, por sua vez, apresentou concentrações significativamente baixas, chegando a não ser detectada em, aproximadamente 57 % das coletas. Nas legislações tomadas como parâmetro nesse estudo, a amônia não é referenciada por nenhuma, porém, assim como o NO_2 , o NH_3 é considerado nos padrões de qualidade do ar na Índia. A média das concentrações diárias de NH_3 obtidas neste estudo se mantiveram muito abaixo dos padrões anual ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e de 24 horas ($400 \mu\text{g}/\text{m}^3$) considerados na legislação Indiana.

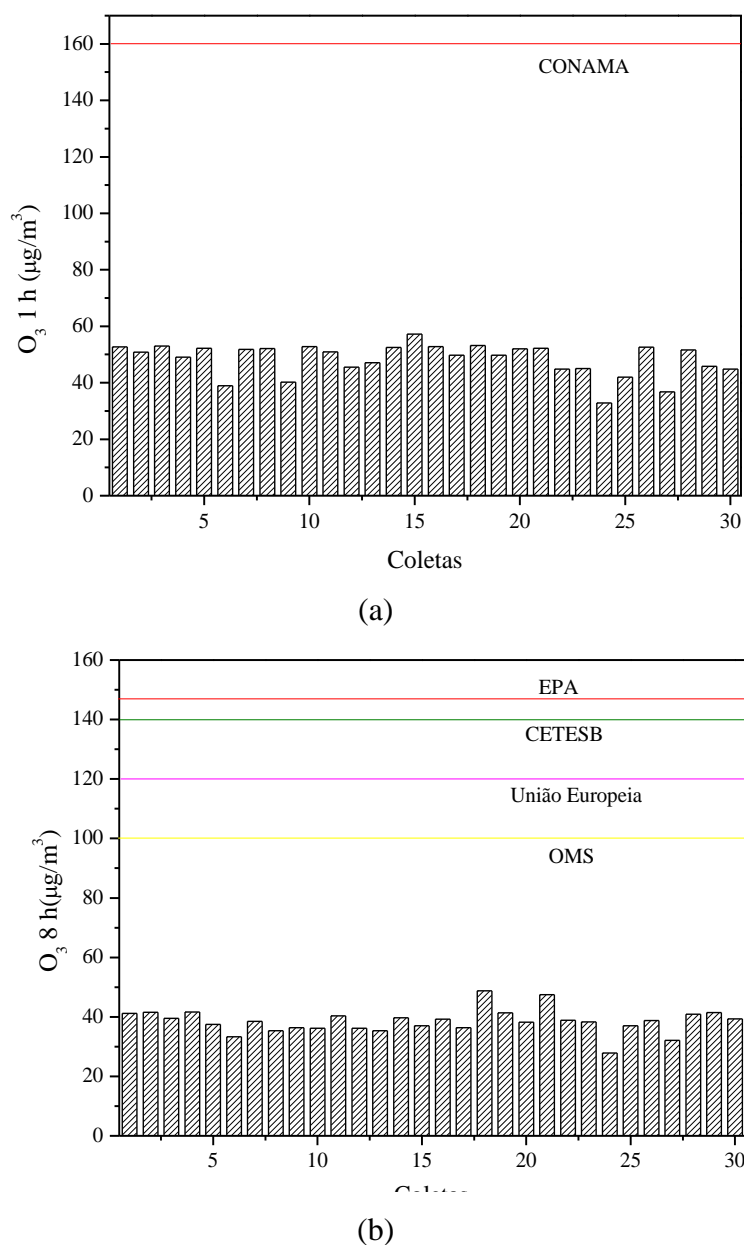
Em estudo realizado na região de Kolkata, na Índia, foram observadas concentrações de amônia associadas a emissões industriais de $35,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para os dias da semana e de $33,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para os finais de semana. Os autores observaram que as maiores fontes de NH_3 que afetam a região estudada são as móveis, com uma contribuição das fontes industriais e as usinas de energia movidas a carvão (GUPTA et al., 2008).

De acordo com Reche et al. (2015), emissões de NH_3 são típicas da decomposição de resíduos animais, das perdas de vegetação e das emissões industriais, principalmente advindas dos fertilizantes. Os autores realizaram o monitoramento de NH_3 em seis das maiores cidades da Espanha. Particularmente, Na cidade de Huelva, caracterizada pela presença de indústrias de fertilizantes foram verificadas concentrações médias de $8,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no período entre o outono e o inverno e de $0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ entre a primavera e o verão. As demais cidades não tiveram emissões de amônia associadas às áreas industriais.

Para o ozônio, a concentração média observada para períodos de 8 horas (9 às 16 h) foi de $38,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ com valores máximo de $48,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e mínimo de $27,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Já para as coletas de 1 hora para o ozônio, os valores máximo e mínimo de concentração foram de $57,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $32,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente, com uma média de $48,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

A resolução CONAMA 03/90 estabelece um padrão de monitoramento de 1 hora para O_3 , enquanto CETESB, EPA, a União Europeia e a OMS estabelecem padrão para 8 h. A Figura 17 (a e b) apresenta as concentrações de O_3 observadas durante o período do estudo.

Figura 17 – Concentrações de O_3 para períodos de 1 h (a) e 8 h (b) durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016 na área do Distrito Industrial de Maracanaú.

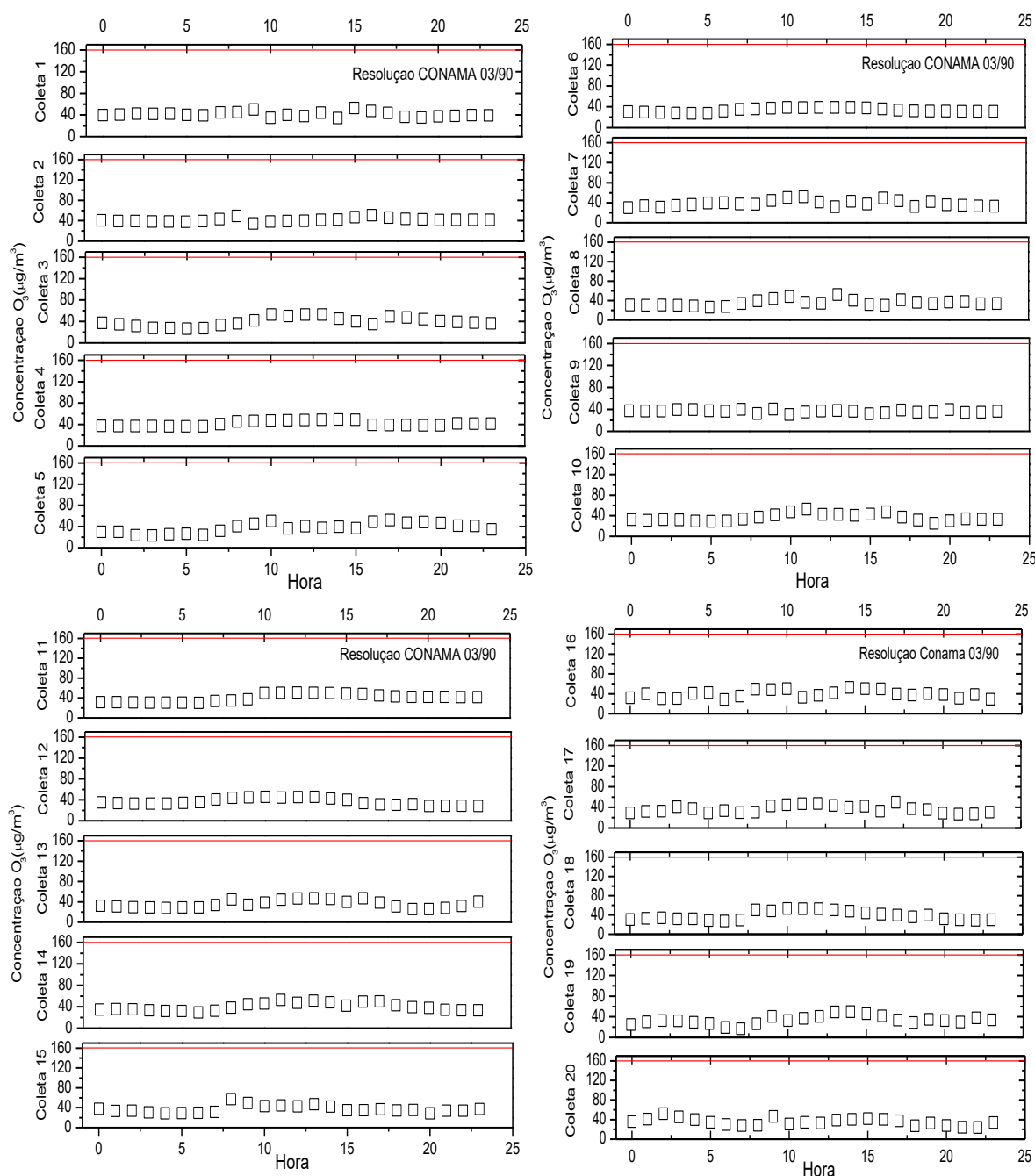


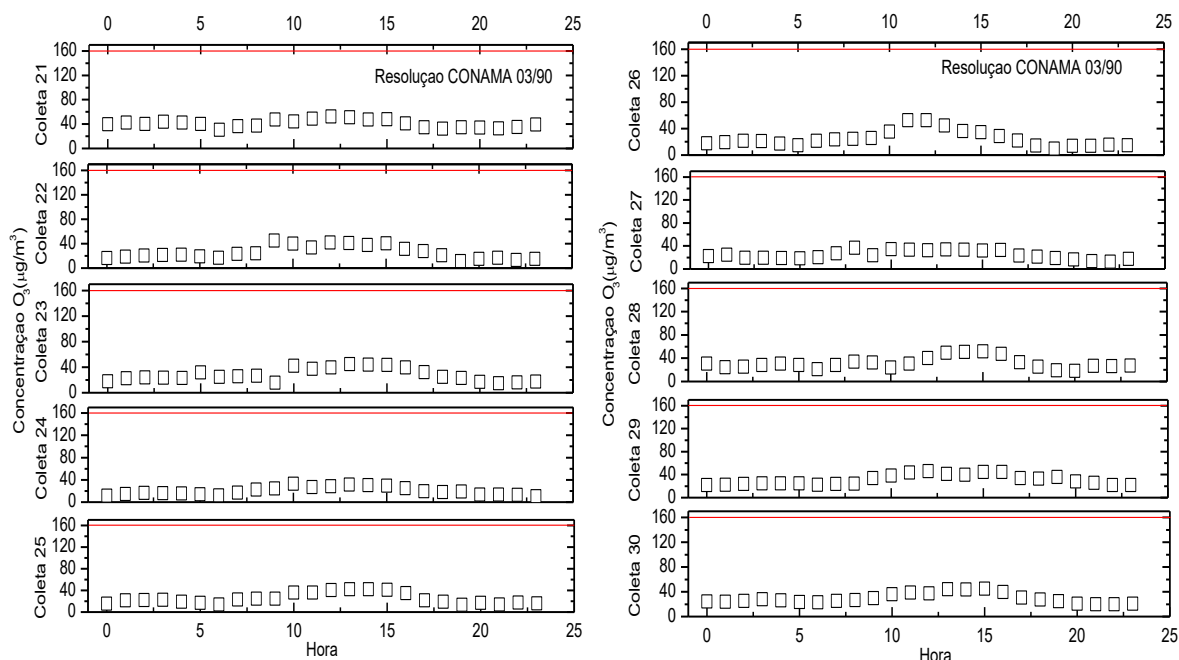
Fonte: Autor (2017).

As concentrações obtidas neste estudo, tanto para períodos de 1 hora quanto de 8 horas, foram baixas, permanecendo em conformidade com a legislação nacional vigente (Figura 17a), bem como com as demais legislações internacionais comparadas (Figura 17b).

A Figura 18 apresenta as concentrações horárias de O_3 durante as coletas individualizadas.

Figura 18 – Perfil horário das concentrações de O_3 nas coletas realizadas no Distrito Industrial de Maracanaú durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016.





Fonte: Autor (2017).

Os valores mostram que o O₃ mantém um perfil estável, porém com um leve aumento na concentração nos horários entre 8 e 17 horas. Segundo Tyagi et al. (2016), esses aumentos graduais das concentrações de O₃ a partir do começo da manhã são atribuídos ao aumento da radiação solar. Os autores, em estudo realizado na cidade de Deli, observaram que a maior concentração de ozônio ocorria por volta das 15 horas (51,7 ppb) e após esse horário decresciam e se mantinha baixas durante todo o período da noite devido à falta de luz solar.

Nas proximidades do Complexo Industrial do Pecém, no município de São Gonçalo do Amarante, Ferreira Júnior (2016) investigou as concentrações médias para análises de O₃ de 8 h e de 1 h e encontrou valores entre 55,2–122,8 µg/m³ e 63,8–165,6 µg/m³, respectivamente.

Um estudo realizado em 35 estações de monitoramento na cidade de Beijing, na China, apresentou uma variação diurna similar em todas as estações, com baixas concentrações de ozônio, inferiores a 30 µg/m³ para a maioria das estações, entre 6 e 8 horas da manhã. As maiores concentrações de O₃ para todas as estações monitoradas variaram entre 100 µg/m³ e 130 µg/m³, e ocorreram por voltas das 16 horas (CHEN; TANG; ZHAO, 2015).

Bari, Curran e Kindzierski (2015), na cidade de Alberta, no Canadá, encontraram baixas concentrações mensais de ozônio, entre 10,1 ppb a 56,1 ppb. Na região ocidental da Turquia, Civan et al. (2015) encontraram concentrações médias de O₃ para os meses de dezembro de 2005, março de 2006 e fevereiro de 2007, respectivamente de 44,3 µg/m³; 56,7 µg/m³ e 61,3 µg/m³.

Para mensurar o grau de correlação entre os diferentes parâmetros meteorológicos e as variáveis ambientais (particulados, gases inorgânicos e classes de compostos orgânicos) aplicou-se a determinação do coeficiente de correlação de Pearson (r) a 95% de confiança ($p < 0,05$). Na Tabela 8 estão os valores de r para as variáveis analisadas.

Tabela 8 – Coeficientes de Pearson (r) para os parâmetros meteorológicos e variáveis ambientais no estudo da qualidade do ar no Distrito Industrial de Maracanaú durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016.

	PTS	MP ₁₀	SO ₂	NO ₂	NH ₃	O ₃ 8 h	O ₃ 1 h	Umidade	Temperatura	Vel. Ventos	Precipitação
PTS	-										
MP ₁₀	<u>0,6766</u>	-									
SO ₂	0,0152	-0,0842	-								
NO ₂	-0,2036	-0,0640	-0,2258	-							
NH ₃	-0,1134	-0,1806	-0,0249	0,2327	-						
O ₃ 8 h	0,2448	0,2464	-0,1348	-0,0175	-0,1287	-					
O ₃ 1 h	0,2595	0,2972	-0,4127	0,1216	-0,0512	<u>0,6161</u>	-				
Umidade	<u>-0,5891</u>	<u>-0,5014</u>	-0,2146	0,4388	0,2666	-0,0742	0,0453	-			
Temperatura	0,2710	-0,0041	0,2192	-0,2508	0,1043	0,0266	-0,3418	-0,4173	-		
Vel. Ventos	-0,0730	-0,0824	0,1116	-0,2388	-0,2253	0,2374	-0,0155	-0,1874	0,3564	-	
Precipitação	-0,2967	-0,3298	-0,0241	0,2374	0,1726	-0,0324	0,2361	<u>0,5753</u>	<u>-0,5269</u>	-0,2922	-

Valores sublinhados representam correlações moderadas de r segundo Hinkle et al. (2003) e Mukaka (2012).

Fonte: Autor (2017).

Segundo Hinkle et al. (2003) variáveis que apresentam um coeficiente de Pearson com valor entre 0,9 e 1,0 (ou -0,9 e -1,0) possuem uma correlação positiva (negativa) muito alta. Variáveis que apresentam valores de correlação entre 0,7 e 0,9 (ou -0,7 e -0,9) possuem uma correlação positiva (negativa) alta. Para variáveis com valores de correlação entre 0,5 e 0,7 (-0,5 e -0,7), o autor afirma que a correlação é positiva (negativa) do tipo moderada. Para valores entre 0,3 e 0,5 (-0,3 e -0,5), as correlações são consideradas positivas (negativa) baixas. Por fim, para valores de correlação entre 0,0 e 0,3 (0,0 e -0,3), o autor indica que as correlações são insignificantes.

Assim, de acordo com a Tabela 8 observou-se que o parâmetro de PTS mostrou correlação positiva moderada com o MP₁₀ e negativa moderada com a umidade, indicando que a umidade pode interferir inversamente na concentração de PTS. Para as demais variáveis o PTS mostrou correlações insignificantes.

A correlação entre o MP₁₀ e a umidade também foi negativa moderada, mostrando mais uma vez a possível ocorrência da deposição seca (MOHAN, 2016). Entre o MP₁₀ e a precipitação houve uma correlação negativa baixa. Para as demais variáveis as correlações foram insignificantes. Correlações similares foram encontradas por Moreira et al. (2014) e Nicodemos et al. (2009).

As análises de ozônio de 8 h e de 1 h apresentaram correlação positiva moderada. Já a umidade apresentou uma correlação positiva moderada com a precipitação. Entre a temperatura e a precipitação houve uma correlação negativa moderada. Para as demais variáveis foram observadas apenas correlações insignificantes ou baixas.

5.1.3 Índice de qualidade do ar

A qualidade do ar da área foi calculada com base no Índice de Qualidade do Ar (IQAr), calculado através de uma função linear segmentada, que relaciona a concentração do poluente com o valor do índice, resultando um número adimensional. Para o cálculo do IQAr foi usada a Equação 11, reportada nas Orientações para Comunicação Diária da Qualidade do Ar (EPA, 2006) e os índices gerais conforme CETESB (2012; 2015).

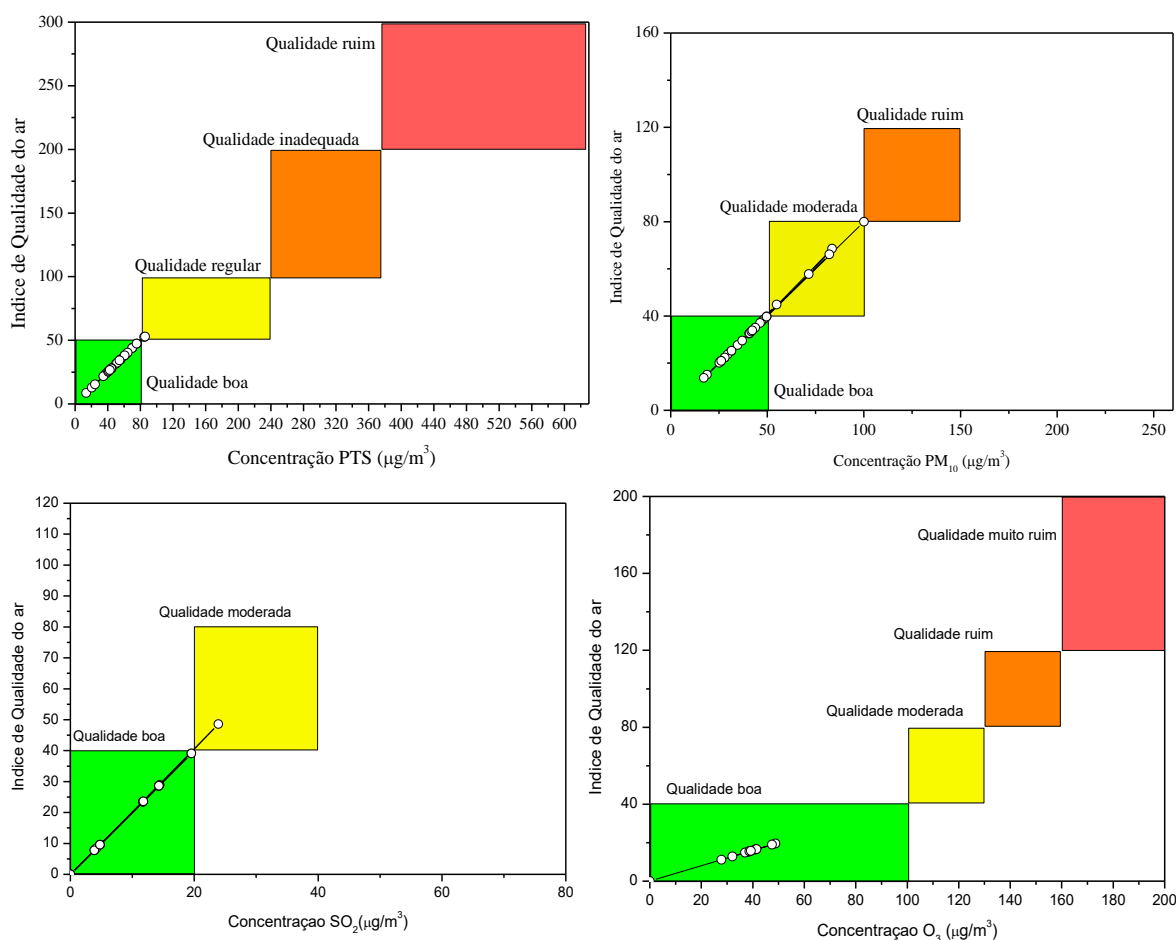
$$IQAr = \left(\frac{I_{final} - I_{inicial}}{C_{final} - C_{inicial}} \right) \times (C_{medida} - C_{inicial}) + I_{inicial} \quad (11)$$

Onde: IQAr: índice de qualidade do ar para o poluente desejado; I_{final} : valor do IQA máximo da faixa onde o poluente se encontra; $I_{inicial}$: valor do IQA mínimo da faixa onde o poluente se encontra; C_{final} : valor máximo da faixa de concentração onde o poluente se encontra; $C_{inicial}$: valor mínimo da faixa de concentração onde o poluente se encontra e C_{medida} : concentração média do poluente.

A Figura 19 mostra os valores dos respectivos índices para os parâmetros de PTS, MP_{10} , SO_2 e O_3 , apontando as zonas de classificação de cada um dos poluentes. O IQAr para o PTS foi usado pela CETESB até meados de 2013, quando o cálculo do índice e os critérios de classificação foram alterados em função dos novos padrões estabelecidos no Decreto Estadual nº 59.113/2013, porém, neste estudo, o cálculo para o PTS foi realizado usando a referência anterior, visando comparar a qualidade do ar do referido poluente com os demais.

De acordo com a CETESB (2015), a classificação da qualidade do ar está associada a efeitos à saúde e, portanto, independe do padrão ou meta intermediária em vigor.

Figura 19 – Índice de qualidade do ar para os parâmetros PTS, MP_{10} , SO_2 e O_3 .



Fonte: Autor (2017).

Considerando a área estudada e em conformidade com o IQAr estabelecido pela CETESB, pode-se inferir que a qualidade do ar para o PTS mostrou-se boa em 93,33 % (28 das 30 coletas) do período monitorado e regular em 6,67 %, correspondendo a apenas 2 coletas. A qualidade do ar para o MP₁₀ foi considerada boa em 83,33 % do período analisado, correspondendo a 25 das 30 coletas, moderada em 16,67 % do período, correspondendo a 5 coletas. Em relação ao SO₂, observa-se uma boa qualidade do ar em 96,67 % do período amostrado e uma qualidade moderada em 3,33 % do período, representando apenas uma das 30 coletas. Já para o O₃ a qualidade do ar apresentou-se boa durante todo o período de monitoramento.

Silva (2010), em estudo realizado anteriormente na área monitorada neste trabalho mostrou que a qualidade do ar se encontrou boa para PTS durante os oito anos analisados. Para o SO₂ a qualidade do ar apresentou boa para sete dos anos analisados mostrando uma qualidade regular apenas durante o ano de 1996.

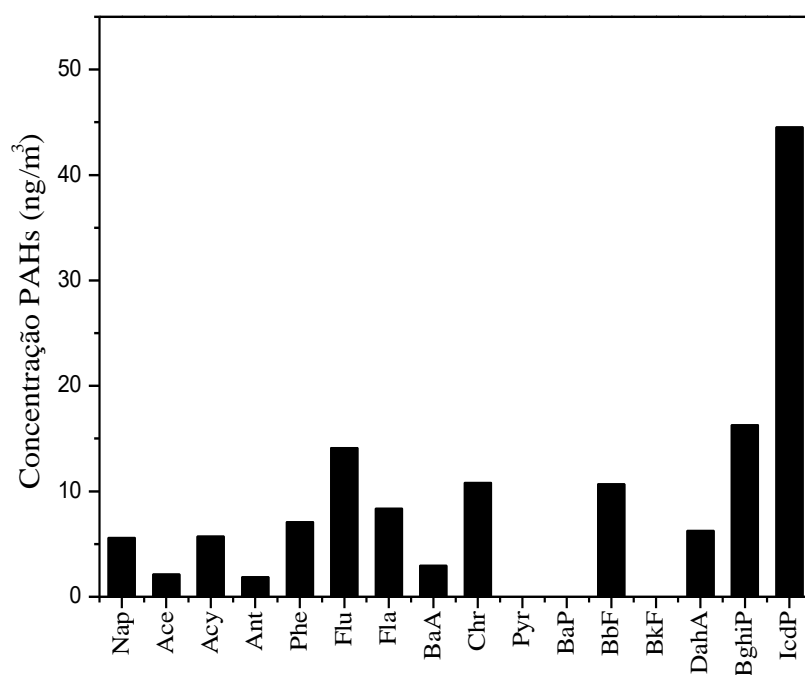
Em geral, a qualidade do ar para a região de interesse mostrou-se boa, porém a presença de alguns episódios de qualidade moderada e muito ruim e a pouca existência de estudo anteriores que permitam a melhor comparação dos resultados, mostram que é necessária mais atenção por parte das autoridades locais para estudos da qualidade do ar.

5.2 Identificação e quantificação de HPAs

Os principais HPAs identificados foram naftaleno (Nap), acenafteno (Ace), acenaftileno (Acy), antraceno (Ant), fenantreno (Phe), fluoreno (Flu), fluoranteno (Fla), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (Chr), pireno (Pyr), benzo(a)pireno (BaP), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(k)fluoranteno (BkF), dibenzo(a,h)antraceno (DahA), benzo(g,h,i)perileno (BghiP) e indeno(1,2,3-cd)pireno (IcdP).

As concentrações médias para cada HPA associado ao material particulado inalável (MP₁₀) durante o período de amostragem estão apresentadas na Figura 20. Segundo Hytönen et al. (2009), os HPAs estão comumente associados as frações mais finas de particulados, o que justifica a análise somente no material com diâmetro inferior a 10 µm.

Figura 20 – Concentrações médias de HPAs prioritários associados ao MP₁₀ coletado no Distrito Industrial de Maracanaú durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016.



Fonte: Autor (2017).

A Tabela 9 apresenta as concentrações dos HPAs prioritários associados aos MP₁₀ coletados na área em estudo no Distrito industrial de Maracanaú.

Tabela 9 – Estatísticas básicas relativas às concentrações médias de HPAs prioritários associados ao MP₁₀ coletado no Distrito Industrial de Maracanaú durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016.

HPA (ng/m ³)	Nº aneis	N	Nº ocorrências	χ	Máximo	Mínimo	Σ	TEF
Nap	2	30	30	5,59	18,6	1,84	4,34	-
Ace	3	30	12	2,13	2,99	1,38	0,47	0,001
Acy	3	30	22	5,73	15,4	0,51	5,08	0,001
Ant	3	30	2	1,88	3,52	0,23	2,33	0,010
Phe	3	30	16	7,08	18,9	2,01	4,78	0,001
Flu	3	30	2	14,1	19,1	9,23	6,94	0,001
Fla	4	30	19	8,37	13,6	3,15	3,52	0,001
BaA	4	30	12	2,95	8,94	0,21	2,28	0,100
Chr	4	30	4	10,8	14,9	5,67	3,95	0,010
Pyr	4	30	0	ND	ND	ND	ND	0,001
BaP	5	30	0	ND	ND	ND	ND	1,000
BbF	5	30	30	10,7	21,9	5,03	4,71	0,100
BkF	5	30	0	ND	ND	ND	ND	0,100
DahA	5	30	30	6,27	13,1	5,32	1,61	5,000
BghiP	6	30	30	16,3	43,8	5,45	8,01	0,010
IcdP	6	30	30	44,5	84,4	16,3	17,1	0,100

ND - Não detectado.

Fonte: Autor (2017).

Na Tabela 9 observa-se que as moléculas de pireno (Pyr), benzo(a)pireno (BaP) e benzo(k)fluoranteno (BkF) não foram identificadas em nenhuma das amostras. Já, o naftaleno (Nap), o benzo(b)fluoranteno (BbF), o dibenzo(a,h)antraceno (DahA), o benzo(g,h,i)perileno (BghiP) e o indeno(1,2,3-cd)pireno (IcdP) foram detectadas em 100% das amostras, enquanto que as moléculas de acenaftileno (Acy), fluoranteno (Fla) e fenantreno (Phe) foram detectadas em 73,3 %, 63,3 % e 53,3 % das amostras, respectivamente. As moléculas de acenafteno (Ace) e benzo(a)antraceno (BaA) foram detectadas em 40 % das amostras, já as moléculas de criseno (Chr), antraceno (Ant) e fluoreno (Flu) foram detectadas em 13,3 %, 6,67 % e 6,67 % das amostras, respectivamente.

Como observado na Figura 20, a molécula de indeno(1,2,3-cd)pireno apresentou uma concentração média elevada ($44,5 \text{ ng/m}^3$) em relação aos demais HPAs, com concentração máxima de $84,4 \text{ ng/m}^3$ e mínima de $16,3 \text{ ng/m}^3$. A molécula de antraceno apresentou a menor concentração média ($1,88 \text{ ng/m}^3$), em relação às demais, com uma concentração máxima de $3,52 \text{ ng/m}^3$ e uma mínima de $0,23 \text{ ng/m}^3$.

O benzo(a)pireno é considerado um dos principais indicadores de toxicidade e carcinogenicidade dentre os HPAs prioritários (EC, 2001). A Diretiva 2004/107 da União Europeia estabelece um padrão de 1 ng/m^3 para o BaP (EC, 2004). Já em países como a Alemanha e a França são estabelecidos padrões para o BaP de $1,3 \text{ ng/m}^3$ e $0,7 \text{ ng/m}^3$, respectivamente (EC, 2001). Em tempo, observa-se que no presente estudo não foram detectadas concentrações deste HPA. Por outro lado, o DahA com toxicidade 5 vezes maior que o BaP foi encontrado em todas as amostras com uma concentração média de $6,27 \text{ ng/m}^3$, o que torna preocupante sua emissão e eventual exposição no ambiente.

Wu et al. (2014) analisaram os 16 HPAs prioritários associados às partículas inaláveis em uma área industrial na cidade de Qipanjiang, na China e encontraram as seguintes médias para cada molécula: naftaleno ($0,34 \text{ ng/m}^3$), acenaftileno ($0,11 \text{ ng/m}^3$), acenafteno, ($0,02 \text{ ng/m}^3$), fluoreno ($0,19 \text{ ng/m}^3$), fenantreno ($2,07 \text{ ng/m}^3$), antraceno ($0,28 \text{ ng/m}^3$), fluoranteno ($5,89 \text{ ng/m}^3$), pireno ($4,29 \text{ ng/m}^3$), benzo(a)antraceno ($3,34 \text{ ng/m}^3$), criseno ($8,30 \text{ ng/m}^3$), benzo(b)fluoranteno ($10,8 \text{ ng/m}^3$), benzo(k)fluoranteno, ($4,98 \text{ ng/m}^3$), benzo(a)pireno ($6,59 \text{ ng/m}^3$), dibenzo(a,h)antraceno ($3,25 \text{ ng/m}^3$), indeno(1,2,3-cd)pireno ($7,10 \text{ ng/m}^3$) e benzo(g,h,i)perileno ($30,4 \text{ ng/m}^3$).

Lopes (2007) avaliou as concentrações de HPAs associados ao MP_{10} no Porto de Aratu na cidade de Candeias–BA e verificou que as moléculas que apresentaram maior concentração foram: benzo(b)fluoranteno ($1,74 \text{ ng/m}^3$), benzo(g,h,i)perileno ($0,82 \text{ ng/m}^3$), e indeno(1,2,3-cd)pireno ($0,73 \text{ ng/m}^3$). Particularmente neste trabalho os valores encontrados foram bem superiores em níveis de $10,7 \text{ ng/m}^3$; $16,3 \text{ ng/m}^3$ e $44,5 \text{ ng/m}^3$, denotam fontes específicas destes HPAs.

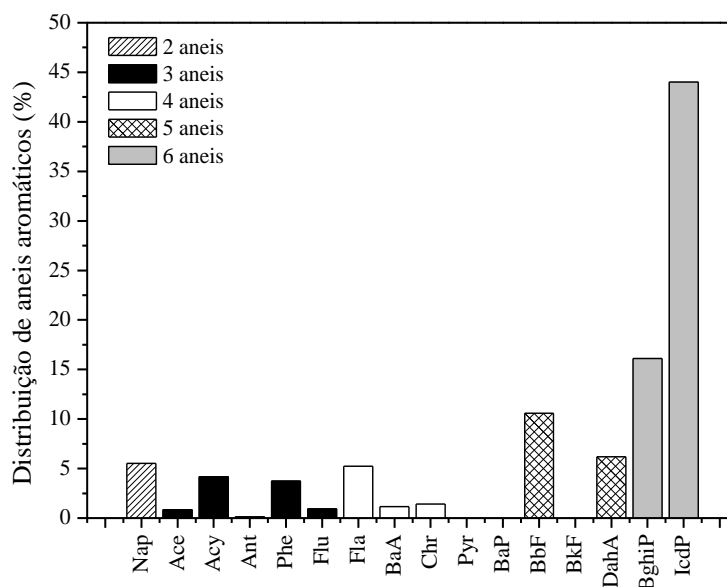
A concentração média total de HPAs associados a MP_{10} encontradas nesse estudo foi de $101,2 \text{ ng/m}^3$, a qual se mostrou duas vezes inferior a relatada por Murillo et al. (2016), que investigou as concentrações de HPAs em um sítio industrial no município de Belém na área metropolitana da Costa Rica e encontrou uma concentração média total de $46,9 \text{ ng/m}^3$.

Na China, Kong et al. (2013) analisaram os HPAs nas partículas inaláveis provenientes das cinzas de 6 fontes fixas industriais e detectaram uma concentração média total de HPAs numa faixa de 9,16 a 122,91 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a qual é inferior aos valores de 67,7 a 155,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ encontrados neste trabalho.

A molécula de indeno(1,2,3-cd)pireno (6 anéis) contribuiu com 44 % da concentração média dos HPAs, enquanto a molécula de antraceno (3 anéis) apresentou a menor contribuição para a concentração média final dos hidrocarbonetos (0,12 %).

Pirete et al. (2009) na cidade de Uberlândia, analisaram as concentrações de HPAs associados ao particulado na área urbana do município e encontraram uma concentração média total de 150,9 ng/m^3 . A Figura 21 apresenta a distribuição dos compostos quanto ao número de anéis aromáticos condensados.

Figura 21 – Distribuição quanto ao número de anéis aromáticos dos HPAs associados ao MP_{10} coletado no Distrito Industrial de Maracanaú durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016.



Fonte: Autor (2017).

De acordo com a Figura 21 observa-se que para a concentração média total das 30 amostras de HPAs associados aos MP_{10} , houve uma contribuição de 5,52 % dos compostos com 2 anéis aromáticos, 9,78 % com 3 anéis, 7,83 % com 4 anéis, 16,8 % com 5 anéis e 60,1 % com 6 anéis aromáticos. A maior proporção dos HPAs penta e hexacíclicos conjugados geralmente está associada a queima de combustíveis fósseis ou biomassas (hardwood) com moléculas de maior peso molecular em sua composição (BARI, 2010).

No Porto de Aratu-BA, Lopes (2007) investigou as concentrações de HPAs associados ao MP₁₀ apresentando uma contribuição para a concentração média final de 52,8 % e 25,1 % dos compostos com 5 e 6 anéis aromáticos (total de 77,9%), respectivamente. Estes valores apresentam uma ordem inversa de ocorrência em relação a observada neste trabalho onde as concentrações foram de 16,8 % e 60,1% (total de 76,9%).

Liu et al. (2010) investigaram a distribuição de HPAs na fase particulada e na fase gasosa em duas indústrias de fundição em Taiwan e observaram que a maioria dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos encontrados na fase gás são os que possuem 2 e 3 anéis aromáticos, enquanto que as moléculas de 4 anéis se dividem entre fase particulada e gasosa. Para as moléculas de 5 e 6 anéis foi observado que elas estão presentes em sua totalidade na fase particulada.

Na cidade de Fortaleza, Azevedo (2014) analisou as concentrações de HPAs em uma área de grande fluxo veicular e observou uma maior contribuição da fração leve para a concentração final de HPAs, apresentando uma contribuição de 4,2% das moléculas com 2 anéis aromáticos; 79,9 % com 3 anéis aromáticos; 3,3% com 4 anéis aromáticos e 12,6 % com 5 anéis aromáticos, enquanto que moléculas com 6 anéis aromáticos não chegaram a ser detectadas. O autor associou os resultados encontrados a queima de diesel e combustíveis fósseis devido ao grande fluxo veicular na área de amostragem.

Segundo Ravindra et al. (2006), os HPAs contidos em amostras de ar podem ser uma combinação dos HPAs emitidos das fontes próximas à área estudada com aqueles advindos de áreas distantes. Assim, é necessário o uso de técnicas para identificação das fontes do poluente. Uma das técnicas amplamente utilizada é a razão de diagnóstico, que usa a razão entre os HPAs constantemente encontrados em estudos da qualidade do ar. Contudo, essa identificação deve ser usada com precaução devido à reatividade de algumas moléculas de HPAs e também devido à dificuldade de se fazer distinção entre as fontes emissoras (MANOLI et al., 2004).

Dessa forma, no presente estudo foram usadas duas razões de diagnóstico para identificar as possíveis fontes de emissão de HPAs. As duas razões estão apresentadas nas Equações 12 e 13.

$$\frac{IcdP}{IcdP+BghiP} > 0,5 \quad (12)$$

$$\frac{\Sigma 2 \text{ anéis} + 3 \text{ anéis}}{\Sigma 4 \text{ anéis} + 5 \text{ anéis} + 6 \text{ anéis}} > 1 \quad (13)$$

A Equação 12 é usada para identificar contribuições vindas da combustão de carvão/biomassa e madeira, produção de aço, asfalto e fertilizantes e a Equação 13 é utilizada para identificar a origem petrogênica das emissões (YUNKER et al., 2002; CECINATO et al., 2014; TOBISZEWSKI; NAMIESNIK, 2012; ZHANG et al., 2008). As Tabelas 10 e 11 mostram as razões de diagnóstico para os HPAs encontrados na área em estudo.

Tabela 10 – Razão de diagnóstico $\frac{IcdP}{IcdP+BghiP}$ para os HPAs associados ao MP₁₀ coletado no Distrito Industrial de Maracanaú durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016.

Amostras (ng/m ³)	<i>BghiP</i>	<i>IcdP</i>	$\frac{IcdP}{IcdP + BghiP}$
1	15,3	33,5	0,69
2	20,2	37,2	0,65
3	16,3	38,1	0,70
4	20,2	43,5	0,68
5	10,4	16,3	0,61
6	20,4	25,9	0,56
7	10,4	25,4	0,71
8	20,8	25,2	0,55
9	17,3	27,2	0,61
10	15,3	31,7	0,67
11	43,9	33,5	0,43
12	5,5	37,2	0,87
13	16,3	34,8	0,68
14	16,1	34,1	0,68
15	21,2	35,4	0,63
16	16,6	33,4	0,67
17	23,2	34,5	0,60
18	8,55	56,1	0,87
19	26,1	81,7	0,76
20	22,1	58,9	0,73
21	16,3	56,3	0,78
22	7,42	61,7	0,89
23	5,45	84,4	0,94
24	10,4	56,3	0,84
25	8,40	41,7	0,83
26	10,6	58,1	0,85
27	8,40	47,2	0,85
28	11,4	68,1	0,86
29	29,1	53,5	0,65
30	15,3	65,3	0,81

Fonte: Autor (2017).

Tabela 11 – Razão de diagnóstico $\frac{\sum 2 \text{ anéis} + 3 \text{ anéis}}{\sum 4 \text{ anéis} + 5 \text{ anéis} + 6 \text{ anéis}}$ para os HPAs associados ao MP₁₀ coletado no Distrito Industrial de Maracanaú durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016.

Amostras (ng/m ³)	$\sum 2 \text{ anéis}$	$\sum 3 \text{ anéis}$	$\sum 4 \text{ anéis}$	$\sum 5 \text{ anéis}$	$\sum 6 \text{ anéis}$	$\frac{\sum 2 + 3 \text{ anéis}}{\sum 4 + 5 + 6 \text{ anéis}}$
1	2,06	4,57	9,15	23,9	48,8	0,08
2	2,28	6,95	15,8	25,9	57,4	0,09
3	2,57	1,38	18,0	28,0	54,4	0,04
4	4,69	17,7	13,4	13,0	63,8	0,25
5	8,85	20,2	0,00	12,0	26,7	0,75
6	5,42	12,9	0,00	11,1	46,3	0,32
7	3,81	25,9	0,00	12,0	35,7	0,62
8	11,3	17,4	0,00	13,0	46,0	0,49
9	6,01	14,5	0,00	12,5	44,5	0,36
10	18,6	5,08	0,00	28,2	47,0	0,32
11	17,2	14,5	0,00	17,3	77,4	0,34
12	8,26	8,31	0,00	18,6	42,6	0,27
13	12,8	11,0	2,86	20,5	51,1	0,32
14	8,85	14,2	2,86	20,5	50,2	0,31
15	4,83	20,8	11,9	17,9	56,6	0,30
16	2,47	6,95	5,59	11,8	49,9	0,14
17	3,30	7,76	13,6	16,2	57,6	0,13
18	3,58	5,81	6,31	13,2	64,6	0,11
19	5,63	5,96	18,2	18,0	107,8	0,08
20	3,52	0,00	12,6	16,3	81,2	0,03
21	2,71	2,12	10,5	16,2	72,5	0,05
22	3,66	13,3	13,2	16,8	69,1	0,17
23	3,44	7,32	4,93	15,8	89,9	0,10
24	2,71	3,03	15,5	12,4	66,6	0,06
25	2,35	1,79	8,23	13,6	50,1	0,06
26	3,30	3,18	10,8	17,7	68,7	0,07
27	1,84	20,6	6,98	13,2	55,6	0,30
28	3,01	13,9	8,85	14,2	79,4	0,16
29	4,76	6,00	15,1	20,3	82,6	0,09
30	3,74	3,91	13,3	18,9	80,6	0,07

Fonte: Autor (2017).

De acordo com a Tabela 10 e com a Equação 12 observou-se que os HPAS identificados nas 30 amostras apresentaram valores de $\frac{IcdP}{IcdP+BghiP}$ acima de 0,5, inferindo que, provavelmente, são emitidos pela combustão de carvão/biomassa nas indústrias presentes na área de amostragem.

Ainda, segundo a Tabela 11 e a Equação 13 observa-se que os valores de $\frac{\sum 2 \text{ anéis} + 3 \text{ anéis}}{\sum 4 \text{ anéis} + 5 \text{ anéis} + 6 \text{ anéis}}$ encontrados para os HPAs identificados nas 30 amostras foram todos abaixo de 1, mostrando que, provavelmente, as emissões desse poluente não sejam de fontes petrogênicas, excluindo assim as emissões por combustíveis fósseis.

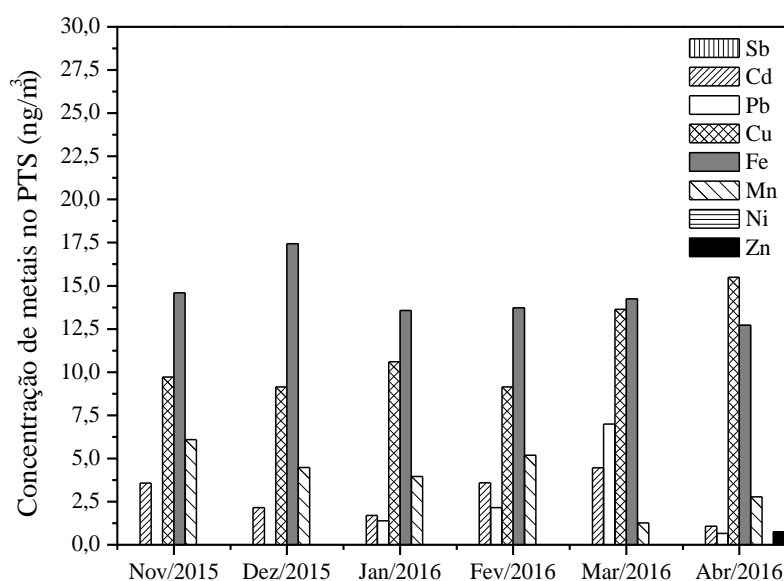
Estudos realizados em áreas industriais na Itália e na Grécia por Cecinato et al. (2014) e por Manoli et al. (2004), respectivamente, apresentaram valores sempre acima de 0,5 para a Equação 12, os quais são similares aos encontrados nesse estudo.

Em estudos realizados por Azevedo (2014), em uma área de predominante fluxo veicular, foram encontrados para a Equação 12, valores acima de 1,0; inferindo em uma provável contribuição de fontes petrogênicas, e reforçando a provável não contribuição dessas fontes no presente estudo.

5.3 Determinação de metais pesados

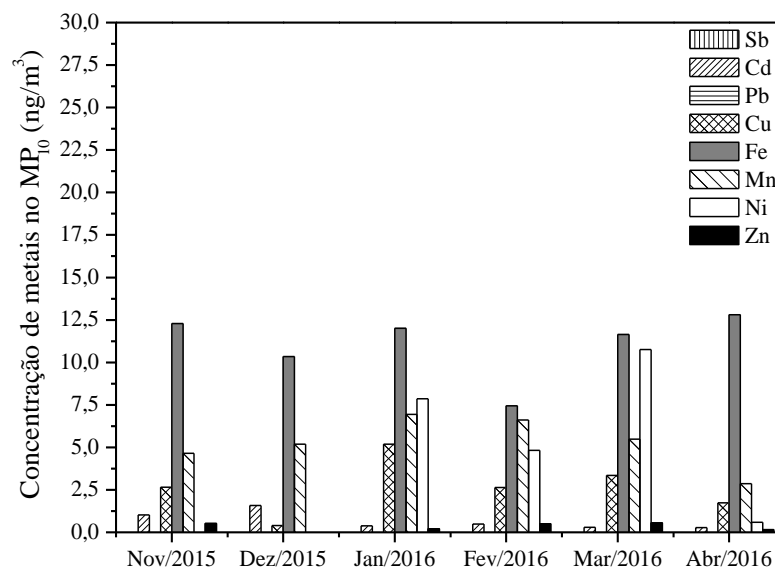
As Figuras 22 e 23 a seguir apresentam as concentrações médias mensais para os metais pesados associados ao PTS e ao MP₁₀.

Figura 22 – Concentrações médias mensais dos metais: Sb, Cd, Pb, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn, associados ao PTS coletado no Distrito Industrial de Maracanaú durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016.



Fonte: Autor (2017).

Figura 23 – Concentrações médias mensais dos metais Sb, Cd, Pb, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn, associados ao MP₁₀ coletado no Distrito Industrial de Maracanaú durante o período de novembro de 2015 a abril de 2016.



Fonte: Autor (2017).

De acordo com as Figuras 22 e 23, observou-se que tanto para os metais associados ao PTS quanto ao MP₁₀, o Fe apresentou as maiores concentrações médias em todos os meses, a exceção do mês de abril, onde para o PTS o Cu apresentou-se como metal mais abundante. Os maiores níveis de Fe na área em estudo podem estar relacionados à influência das emissões provenientes da indústria de aço com ventos predominantes em E (leste), os quais se encontram nas direções principais da estação de monitoramento utilizada na área em estudo, ou seja: E (leste), SE (sudeste), onde se encontra áreas residenciais, e NE (nordeste), onde se encontram uma indústria de celulose e outra de poliuretano.

A maior concentração de Fe quando associado ao PTS (14,9 ng/m³) também foi observado por Souza (2015) durante a determinação de metais na cidade de Limeira – SP (aproximadamente 8 ng/m³), caracterizada pela presença de indústrias de galvanoplastia.

As Tabelas 12 e 13 a seguir apresentam as concentrações médias dos metais em estudo associados ao PTS e MP₁₀ coletados na área em estudo no município de Maracanaú.

Tabela 12 – Concentrações de metais associados ao PTS coletado no período de novembro de 2015 a abril de 2016 na área do Distrito Industrial de Maracanaú.

Metais PTS (ng/m ³)	N	Nº ocorrências	χ	Máximo	Mínimo	σ
Sb	30	0	ND	ND	ND	ND
Cd	30	29	2,82	16,4	0,22	4,13
Pb	30	19	2,88	24,9	0,12	5,57
Cu	30	26	11,4	23,1	1,92	5,54
Fe	30	18	14,9	19,7	6,88	3,69
Mn	30	24	4,07	24,0	0,18	5,69
Ni	30	0	ND	ND	ND	ND
Zn	30	3	0,75	1,57	0,26	0,71

ND: Não detectado.

Fonte: Autor (2017).

Tabela 13 – Concentrações de metais associados ao MP₁₀ coletado no período de novembro de 2015 a abril de 2016 na área do Distrito Industrial de Maracanaú.

Metais MP ₁₀ (ng/m ³)	N	Nº ocorrências	χ	Máximo	Mínimo	σ
Sb	30	0	ND	ND	ND	ND
Cd	30	17	0,80	4,88	0,17	1,12
Pb	30	0	ND	ND	ND	ND
Cu	30	18	3,18	12,6	0,06	3,58
Fe	30	19	11,2	18,5	1,33	5,01
Mn	30	29	5,37	20,1	0,32	5,08
Ni	30	5	4,93	10,8	0,17	4,49
Zn	30	12	0,40	0,99	0,05	0,30

ND: Não detectado.

Fonte: Autor (2017).

Para os metais associados as 30 amostras de PTS, observou-se, que apenas o Sb e o Ni não foram detectados. Para os demais metais, o Fe e o Zn apresentaram a maior e a menor concentração média, com valores de 14,93 ng/m³ e 0,75 ng/m³, respectivamente. Para

o MP_{10} o Sb e o Pb não foram detectados e comportamento foi semelhante quanto aos níveis de Fe e Zn sendo os valores encontrados de $11,2 \text{ ng/m}^3$ e $0,40 \text{ ng/m}^3$, respectivamente.

No Brasil não há legislação para os metais determinados neste estudo, contudo o Estado de São Paulo, por meio do decreto nº 59113 de 2013 estabelece apenas para o chumbo um padrão final para concentrações médias aritméticas anuais de $0,5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (500 ng/m^3). Devido ao caráter tóxico e aos efeitos adversos que podem ser causados ao sistema nervoso, sanguíneo e endócrino, a OMS e a EPA estabeleceram valores limites para o chumbo de $0,5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (500 ng/m^3) e $0,15 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (150 ng/m^3), respectivamente. A OMS ainda estipula uma concentração de 150 ng/m^3 para o manganês. Na Europa foram, ainda, estabelecidos valores anuais de 5 ng/m^3 e $0,02 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (20 ng/m^3) para o cádmio e para o níquel, respectivamente. (EPA, 1998; WHO, 2000; SANTANA et al., 2012). Neste contexto, Os valores de PB associado aos particulados (PTS e MP_{10}) encontrados no presente estudo se mantiveram durante todo o período, abaixo dos limites estabelecidos por São Paulo (2013), WHO (2000) e EPA, (1998).

No município de São Gonçalo do Amarante, onde se localiza o Complexo Industrial do Pecém, Ferreira Júnior (2016), investigou as concentrações de Pb, Cu, Fe e Ni associados ao particulado total em suspensão e observou valores médios de 16 ng/m^3 ; $3,3 \text{ ng/m}^3$; $9,08 \text{ ng/m}^3$ e $0,6 \text{ ng/m}^3$. Em geral, a concentração encontrada para o Pb foi maior que a observada neste estudo, enquanto o Fe, Cu e Ni apresentaram níveis inferiores.

Magalhães et al. (2010) para determinações de Pb ($15,6\text{--}41,7 \text{ ng/m}^3$), Cu ($159,4\text{--}209,9 \text{ ng/m}^3$), Fe ($1200\text{--}3100 \text{ ng/m}^3$), Mn ($96,1\text{--}177,6 \text{ ng/m}^3$) e Ni ($13,9\text{--}47,3 \text{ ng/m}^3$) associados ao PTS em três pontos da cidade de Ouro Preto–MG encontraram valores bem acima dos encontrados no presente estudo.

Arshad et al. (2015), em estudo realizado na região norte do distrito industrial de Manjung na Malásia, determinou as concentrações médias de Cd (não detectado), Pb ($6,94 \times 10^{-3} \text{ ng/m}^3$), Cu ($3 \times 10^{-4} \text{ ng/m}^3$), Fe ($18,1 \text{ ng/m}^3$) e Zn ($14,9 \text{ ng/m}^3$). Notadamente, os valores encontrados para o Fe foram similares aos observados neste estudo, enquanto que para o Cd, Pb e Cu os níveis foram bem inferiores as médias encontradas.

Em um estudo realizado por Enamorado-Báez et al. (2015) durante o ano de 2002 na cidade de Seville na Espanha foram observadas concentrações médias (ng/m^3) de 2,0; 0,3; 23; 17; 1112; 19; 4,0 e 63 para os metais Sb, Cd, Pb, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn associados ao PTS.

Dai et al. (2015) investigou as concentrações de metais associados ao MP_{10} em uma área industrial na China e encontrou concentrações médias de 180 ng/m^3 para o Mn, $5542,7 \text{ ng/m}^3$ para o Fe, $10,7 \text{ ng/m}^3$ para o Ni, 154 ng/m^3 para o Cu, $1018,6 \text{ ng/m}^3$ para o Zn, $4,0 \text{ ng/m}^3$ para o Cd e $195,2 \text{ ng/m}^3$ para o Pb.

Em estudo realizado na cidade de Natal–RN, Albuquerque (2013) realizou a determinação de Cd, Pb, Cu, Ni e Mn associados ao MP_{10} e observou concentrações médias para cada metal, respectivamente de: $0,03 \text{ ng/m}^3$, $5,34 \text{ ng/m}^3$, $2,34 \text{ ng/m}^3$, $0,45 \text{ ng/m}^3$ e $0,48 \text{ ng/m}^3$. Com exceção do Pb, os demais metais apresentaram valores abaixo dos encontrados neste estudo. O autor indica que a ressuspensão de poeira do solo tem uma grande contribuição para a presença desses metais no ar.

As concentrações médias (ng/m^3) encontradas por Mendonça (2013) para determinação de Sb, Cd, Pb, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn em Salvador, respectivamente, foram de 2,15; 0,21; 7,33; 169; 5190; 99,8; 4,53; 145. Os valores foram maiores para todos os metais investigados neste estudo, com exceção do cádmio e do níquel que mostraram concentrações médias similares às encontradas neste estudo, respectivamente de $0,21 \text{ ng/m}^3$ e $4,53 \text{ ng/m}^3$. O autor atribuiu as concentrações de Sb, Cd, Cu e Zn a fontes antrópicas, enquanto que Pb, Fe, Mn, e Ni tiveram suas concentrações atribuídas às fontes naturais.

Padoan et al. (2016) em estudo realizado em Piedmont na Itália determinou a concentração de metais associados ao MP_{10} e detectou 24 metais dentre eles os 8 estudados neste trabalho. As concentrações médias encontradas pelo autor foram superiores às encontradas neste trabalho para o Sb ($10,1 \text{ ng/m}^3$), Pb ($13,7 \text{ ng/m}^3$), Cu ($67,3 \text{ ng/m}^3$), Fe (2487 ng/m^3), Mn ($28,4 \text{ ng/m}^3$) e Zn (83 ng/m^3), enquanto que as concentrações médias encontradas para o Cd ($1,1 \text{ ng/m}^3$) e Ni ($5,97 \text{ ng/m}^3$) foram similares às encontradas no presente estudo.

6 CONCLUSÕES

A partir das amostragens feitas para PTS, MP₁₀, SO₂, NO₂, NH₃, O₃, metais pesados traços e HPAs prioritários no período de novembro de 2015 a abril de 2016 no Distrito Industrial de Maracanaú, foi possível concluir que:

Em praticamente todas as coletas realizadas durante o período de seis meses, as concentrações dos poluentes analisados: PTS, MP₁₀, SO₂, NO₂, NH₃, O₃ se mantiveram abaixo dos limites estabelecidos pelo CONAMA, CETESB, EPA e EAA. O MP₁₀ também apresentou concentrações relativamente baixas ultrapassando os limites estabelecidos pela União Europeia e pela WHO (OMS) em apenas 16,7 % das coletas (com valores entre 54,9 e 100,1 µg/m³ e média de excedência de 74,5 µg/m³).

Os gases inorgânicos SO₂, NO₂, NH₃ e O₃ quando comparados às legislações CONAMA, CETESB, EPA e EAA mantiveram-se bem abaixo dos limites estabelecidos. O SO₂, entretanto, apresentou uma coleta com concentração acima do limite da WHO (média de 23,9 µg/m³).

O NO₂ e a NH₃ (ambos 24 h) não abrangidos pelas legislações usadas como referência neste trabalho foram comparados à legislação indiana e mostraram níveis bem inferiores aos limites de 80 e 400 µg/m³ estabelecido para estes gases.

Em relação ao índice de qualidade do ar (IQar), os poluentes abrangidos mantiveram uma qualidade “boa” em praticamente todo o período de monitoramento na área do Distrito Industrial de Maracanaú.

Os padrões estabelecidos pela legislação brasileira se mostraram menos restritivos que os padrões indicados pelas legislações internacionais e do estado de São Paulo, indicando a necessidade e a importância da revisão dos valores adotados para impulsionar ações que visem à redução das emissões, resultando na melhoria da qualidade de vida da população.

A análise de correlação ($p < 0,05$) para os parâmetros meteorológicos e para as variáveis meteorológicas indicou correlações moderadas negativas para: PTS × Umidade (-0,5891) e MP₁₀ × Umidade (-0,5014), ratificando a contribuição dos processos de deposição seca na remoção dos particulados atmosféricos. Adicionalmente correlações moderadamente positivas foram observadas para: PTS × MP₁₀ (+0,6766) e O₃ 1 h × O₃ 8 h (+0,6161), indicando que provavelmente as fontes emissoras (no caso dos particulados) e as reações secundárias (no caso do O₃) são semelhantes em cada caso.

As concentrações dos HPAs totais variaram de 67,7 ng/m³ a 155,6 ng/m³ e em relação à distribuição de anéis aromáticos, observou-se que as moléculas penta e hexacíclicas conjugadas contribuíram com 76,9 % do total de HPAs encontrados. A prevalência destas espécies caracteriza na área industrial o uso, em processos de combustão, de matérias primas com substâncias de mais elevado peso molecular.

Benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno com médias de 16,3 e 44,5 µg/m³ foram os HPAs predominantes na área em estudo. Antraceno com 1,88 µg/m³ foi a molécula de HPA com menor concentração média. Pireno, benzo(a)pireno e benzo(k)fluoranteno não foram detectados em nenhuma das amostras.

Estimativas de razões de diagnóstico indicam ser as emissões de HPAs na área estudada provavelmente provenientes da combustão de carvão/biomassa nas indústrias que circundam o local de amostragem.

As concentrações médias dos metais pesados (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Sb, Pb e Zn) associados ao PTS variaram entre 0,75 ng/m³ a 14,4 ng/m³ enquanto que para os MP₁₀ as variações foram de 0,40 ng/m³ a 11,2 ng/m³, caracterizando uma magnitude semelhante de ocorrência destas espécies.

O Fe apresentou as maiores concentrações em ambos os particulados, com média de 11,2 9 µg/m³ no PTS e 14,9 µg/m³ no MP₁₀. O Pb não foi encontrado no MP₁₀, entretanto, quando associado ao PTS, as concentrações variaram de 0,12 ng/m³ a 24,9 ng/m³, inferior aos estabelecidos nas legislações EPA, WHO e o Decreto nº 59113/2013 da cidade de São Paulo.

Devido à escassez de dados referentes ao monitoramento da qualidade do ar no estado do Ceará, principalmente nas áreas industrializadas, é notória a necessidade da implantação de uma rede de monitoramento na capital e na sua região metropolitana.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-SHAIFY, H. I; MANSOUR, M. S. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, p. 107–123, 2016.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10736**: Material particulado em suspensão na atmosfera - Determinação da concentração de fumaça pelo método da refletância da luz. Rio de Janeiro, 1989.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13412**: Material em suspensão na atmosfera - Determinação da concentração de partículas inaláveis pelo método do amostrador de grande volume acoplado a um separador inercial de partículas. Rio de Janeiro, 1995.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 9546**: Dióxido de enxofre no ar ambiente determinação da concentração pelo método da pararrosanilina. Rio de Janeiro, 1986.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 9547**: Material particulado em suspensão no ar ambiente - Determinação da concentração total pelo método do amostrador de grande volume. Rio de Janeiro, 1997.
- ADON, M. et al. Measurements of NO₂, SO₂, NH₃, HNO₃ and O₃ in West African urban environments. **Atmospheric Environment**, v. 135, p. 31–40, 2016.
- ALBUQUERQUE, M. H. O. Determinação da concentração de metais no material particulado (MP₁₀ e MP_{2,5}) do ar atmosférico em uma área urbana da cidade de Natal–RN. 113 f. Dissertação (Mestrado em Química)–Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.
- AMORIM, W. B. **Monitoramento da concentração e caracterização do material particulado suspenso na atmosfera**. 2004. 165 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- ANEJA, V. P. Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment. **Atmospheric Environment**. v. 35, n. 11, p. 1903–1911, 2001.
- APHA. American Public Health Association. **Methods of air sampling and analysis**. 3. ed. James P. Lodge Jr (Edit.). New York: Intersociety Committee; Chelsea: Lewis Publishers, 1989.
- AQUINO, C. A. B. **Identificação de compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos por florestas na Região Amazônica**. 2006. 89 p. Dissertação (Mestrado em Física e Meio Ambiente) – Universidade Federal de Mato Grosso, Mato Grosso, 2006.
- ARAÚJO, L. F. P.; FARIAS, M. K. Qualidade do Ar de Fortaleza e do Distrito Industrial de Maracanaú – Ceará. In: Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y ambiental, 26 (AIDIS 98), Lima, 1–5 nov. 1998. **Anais... APIS**, 1998. p.1–15.

ARAÚJO, V. M. R. **Monitoramento da qualidade do ar na região do Vale do Aço – MG:** municípios de Coronel Fabriciano e Ipatinga. 2011. 169 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano, 2011.

ARAÚJO, V. N. **Poluição do ar em Salvador, Bahia:** uma abordagem para a tomada de decisão baseada em análise de risco. 2014. 156 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

ARSHAD, N. et al. Determination of heavy metals concentrations in airborne particulates matter (APM) from Manjung district, Perak using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectrometer. **American Institute of Physics**: doi.org/10.1063/1.4916878, 2015.

ASMAN, W. A. H.; SUTTON, M. A.; SCHJORRING, J. K. Ammonia: emission atmospheric transport and deposition. **New Phytol.**, v. 139, p. 27–48, 1998.

ATKINSON, R. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review. **Atmospheric Environment**, v. 24A, n. 1, p. 1–41, 1990.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Polycyclic aromatic hydrocarbons**. US Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, 1995.

AZEVEDO, J. A. H. **Monitoramento atmosférico de material particulado, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e metais em um trecho urbano da cidade de Fortaleza**. 2014. 99 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Fortaleza, 2014.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844 p

BANERJEE, T; BARMAN, S. C.; SRIVASTAVA, R. K. Application of air pollution dispersion modeling for source-contribution assessment and model performance evaluation at integrated industrial estate-Pantnagar. **Environmental Pollution**, v. 159, p. 865–875, 2011.

BARI, M. A. et al. Particle-phase concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of rural residential areas in southern Germany. **Air Qual. Atmos. Health**, v. 3, n. 2, p. 103–106, 2010.

BARI, M. A.; CURRAN, R. L. T.; KINDZIERSKI, W. B. Field performance evaluation of Maxxam passive samplers for regional monitoring of ambient SO₂, NO₂ and O₃ concentrations in Alberta, Canada. **Atmospheric Environment**, v. 114, p. 39–47, 2015.

BEHERA, S.N. et al. Ammonia in the atmosphere: a review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 20, n. 11, p. 8092–8131, 2013.

BEHERA, S. N. et al. Passive measurement of NO₂ and application of GIS to generate spatially-distributed air monitoring network in urban environment. **Urban Climate**, v. 14, p. 396–413, 2015.

BHANARKAR, A. D. et al. Inventory of SO₂, PM and toxic metals emissions from industrial sources in Greater Mumbai, India. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 3851–3864, 2005.

BORGIE, M. et al. Comparison between ultrafine and fine particulate matter collected in Lebanon: Chemical characterization, in vitro cytotoxic effects and metabolizing enzymes gene expression in human bronchial epithelial cells. **Environmental Pollution**, v. 205, p. 250–260, 2015.

BRAGA, B. et al. **Introdução à Engenharia Ambiental**: o desafio do desenvolvimento sustentável. 2 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 003**, de 28 de junho de 1990. Estabelece padrões de qualidade do ar para concentração de poluentes atmosféricos, e dá outras providências. Diário Oficial da União. Poder Executivo, de 28 ago. 1990.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 008**, de 28 de dezembro de 1990. Dispõe sobre o estabelecimento de limites máximos de emissão de poluentes no ar para processos de combustão externa de fontes fixas de poluição. Diário Oficial da União. Poder Executivo, de 28 dez.1990.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 05, de 15 de junho de 1989**. Instituir o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar - PRONAR, como um dos instrumentos básicos da gestão ambiental para proteção da saúde e bem-estar das populações e melhoria da qualidade de vida. Diário Oficial da União. Poder Executivo, de 30 ago.1989.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 436**, de 22 de dezembro de 2011. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas ou com pedido de licença de instalação anteriores a 02 de janeiro de 2007. Diário Oficial da União. Poder Executivo, de 26 dez.2011.

BOLDEN, A. L.; KWIATKOWSKI, C. F.; COLBORN, T. New Look at BTEX: Are Ambient Levels a Problem?. **Environ. Sci. Technol.**, v. 49, p. 5261–5276, 2015.

BOUWMAN, A. F. et al. A global high-resolution emission inventory for ammonia. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 11, n. 4, p. 561–587, 1997.

BROOK, R. D. et al. Particulate Matter Air Pollution and Cardiovascular Disease An Update to the Scientific Statement From the American Heart Association. **Circulation**, v. 121, n. 11, p. 2331–2378, 2010.

CAMARINHA, G. C. **Determinação Quantitativa de Fontes de Material Particulado Inalável na Atmosfera da Região Metropolitana do Rio de Janeiro**. 2010. 175 p. (Dissertação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2010.

CAMPOS, V. P. et al. Monitoramento atmosférico passivo de SO₂, NO₂ e O₃ em áreas urbanas e de influência industrial como prática de química ambiental para alunos de graduação. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 872–875, 2006.

CARVALHO, V. S. B. et al. Air quality status and trends over the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil as a result of emission control policies. **Environmental science & policy**, v. 47, p. 68–79, 2015.

CAUTREELS, W.; VAN CAUWENBERGHE, K. Experiments on the distribution of organic pollutants between airborne particulate matter and the corresponding gas phase. **Atmospheric Environment**, v. 12, p. 1133–1141, 1978.

CECINATO A. et al. Use of the PAH fingerprints for identifying pollution sources. **Urban Climate**: doi.org/10.1016/j.uclim.2014.04.004.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo. **Qualidade do ar no Estado de São Paulo**. Série Relatórios. Disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-relatorios>>. Acesso em: 01/05/2016.

CHAI, F. et al. Spatial and temporal variation of particulate matter and gaseous pollutants in 26 cities in China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, p. 75–82, 2014.

CHEN, W.; TANG, H.; ZHAO, H. Diurnal, weekly and monthly spatial variations of air pollutants and air quality of Beijing. **Atmospheric Environment**, v. 119, p. 21–34, 2015.

CHEN, Y. et al. Evidence on the impact of sustained exposure to air pollution on life expectancy from China's Huai River policy, **PNAS**, v. 110, n. 32, p. 12936–12941, 2013.

CIVAN, M. Y. et al. Spatial and temporal variations in atmospheric VOCs, NO₂, SO₂, and O₃ concentrations at a heavily industrialized region in Western Turkey, and assessment of the carcinogenic risk levels of benzene. **Atmospheric Environment**, v. 103, p. 102–113, 2015.

CLEVELAND, M. J. et al. Characterization of urban aerosol using aerosol mass spectrometry and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Atmospheric Environment**, v. 54, p. 511–518, fev. 2012.

COLLINS et al. Potency equivalency factors for some polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives. **Regulatory Toxicology Pharmacology**, v. 28, p. 45–54, 1998.

CROES, K. et al. Assessment of estrogenic and androgênica activity in PM₁₀ air samples from na urban industrial and rural área in Flanders (Belgium) using the CALUX bioassay. **Environmental Research**, v. 150, p. 66–72, 2016.

DAI, Q. et al. Characterization and source identification of heavy metals in ambient PM₁₀ and PM_{2.5} in an integrated iron and steel industry zone compared with a background site. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 15, p. 875–887, 2015.

DÄMMGEN, U.; ERISMAN, J. W. Emission, transmission, deposition and environmental effects of ammonia from agricultural sources. **Europe Agriculture**, p. 97–112, 2005.

DAPPER, S. N.; SPOHR, C. ZNINI, R. R. Poluição do ar como fator de risco para a saúde: uma revisão sistemática no estado de São Paulo. **Estudos avançados**, v. 30, n. 86, p. 83–97, 2016.

DEFRA. Department for Environment, Food and Rural Affairs. **Nitrogen Dioxide in the United Kingdom**. Air Quality Expert Group, 2004.

DERWENT, R. G. Sources, Distributions, and Fates of VOCs in the Atmosphere. In: HARRISON, R. M; HESTER, R. E. **Volatile Organic Compounds in the Atmosphere**, 1995.

DI VAIO, P. et al. Level, potential sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matter (PM₁₀) in Naples. **Atmospheric Environment**, v. 129, p. 186–196, 2016.

DOCKERY, W. D.; POPE III, C. A. Acute respiratory effects of particulate air pollution. **Annu. Rev. Public Health**, v. 15, p. 107–32, 1994.

EC. European Comission. **Air Quality Standards**. 2015. Disponível em: <<http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>>. Acesso em: 22 jan. 2015.

EC. European Comission. Directive 2004/107/EC of the European parliament and of the council of 15 December, 2004. **Relating to Arsenic, Cadmium, Mercury, Nickel and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air**. 2004.

EC. European Commission. **Working group on polycyclic aromatic hydrocarbons ambient air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)** (Position paper. EC/DG Envirom). 2001.

EEA – European Environment Agency. **Air quality in Europe**. 2016. Disponível em: <<http://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2016#tab-figures-used>>. Acesso em: 19/12/2016.

EEA – European Environment Agency. **Exceedance of air quality limit values in urban areas**. 2014. Disponível em <<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/exceedance-of-air-quality-limit-3/assessment-1>>. Acesso em: 19/05/2016.

ELORDUY, I. et al. Diurnal variation of particle-bound PAHs in an urban area of Spain using TD-GC/MS: Influence of meteorological parameters and emission sources. **Atmospheric Environment**, v. 138, p. 87 - 98, 2016.

ENAMORADO-BAÉZ, S. M et al. Levels of 25 trace elements in high-volume air filter samples from Seville (2001–2002): Sources, enrichment factors and temporal variations. **Atmospheric Research**, v. 155, p. 118–129, 2015.

Energética. **Manual de operação do amostrador de grande volume para partículas de até 10 µm (AGV MP₁₀)**. 2012. Disponível em: <http://www.energetica.ind.br/wp/env1/wp-content/uploads/2016/01/env1_manual-mp10_rev_11.pdf>. Acessado em: 22/05/2016.

Energética. **Manual de operação do amostrador de orgânicos tóxicos (Amotox)**. 2012. Disponível em: <<http://energetica.ind.br/wp/env1/wp-content/uploads/2016/01/Manual.pdf>>. Acessado em: 22/05/2016.

Energética. **Manual de operação do amostrador de pequeno volume para coleta de até três gases (Trigás)**. 2012. Disponível em: <http://www.energetica.ind.br/wp/env1/wp-content/uploads/2016/01/env1_manual_trigas-rev_10.pdf>. Acessado em: 22/05/2016.

EPA. United States Environmental Protection Agency. **Compendium method IO-2.1 - Sampling of ambient air for total suspended particulate matter (SPM) and PM₁₀ using high volume (HV) sampler**. In: EPA. Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambiente air. EPA/625/R-96/010a.Cincinnati, 1999.

EPA. United States Environmental Protection Agency. **Guidance for sitting ambient air monitors around stationary lead sources**. 1998. Disponível em: <<http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockkey=000033L7.TXT> > Acessado em 05/07/2016.

EPA. United States Environmental Protection Agency. **Guidelines for the reporting of Daily Air Quality – the Air Quality Index (AQI)**. 2006. Disponível em: <<https://www3.epa.gov/ttn/caaa/t1/memoranda/rg701.pdf>>. Acesso em: 05/07/2016.

EPA. United States Environmental Protection Agency. **Pararosaniline method for the determination of sulfur dioxide in the atmosphere - technicon II automated analysis system**. Epa designated equivalent method n°. EQS-0775-002. Research Triangle Park, 1975.

EPA – United States Environmental Protection Agency. **Particulate Matter (PM) Standards - Table of Historical PM National Ambient Air Quality Standards**. 2013. Disponível em <http://www.epa.gov/ttn/naaqs/standards/pm/s_pm_history.html> Acesso em: 19/05/2016.

EPA. United States Environmental Protection Agency. **Sodium arsenite method for determination of nitrogen in the atmosphere**.EPA designated equivalent method n°. EQN-1277-026. Research Triangle Park, 1977.

ESPREME - Integrated Assessment of Heavy Metal Releases in Europe. **National Emission Inventories**. Disponível em: < <http://espreme.ier.uni-stuttgart.de/> >. Acesso em:05/06/2016.

FANG, G. C. et al. Characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and source identification for fine and coarse particulates at Taichung Harbor near Taiwan Strait during 2004–2005. **Science of the Total Environment**, v. 366, p. 729–738, 2006.

FANG, G. C. et al. Measuring metallic elements of total suspended particulates (TSPs), dry deposition flux, and dry deposition velocity for seasonal variation in central Taiwan. **Atmospheric Research**, v. 143, p. 107–117, 2014.

FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, v. 27, p. 123–130, 2004.

FERREIRA JÚNIOR, A. C. **Avaliação da qualidade do ar no município de São Gonçalo do Amarante**. 2016. 81 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Fortaleza, 2016.

FREITAS, A. M.; SOLCI, M. C. Caracterização do MP₁₀ e MP_{2,5} e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1750–1754, ago. 2009.

FUNCEME. Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos. Calendário das Chuvas no Estado do Ceará. **Funceme**, 2016a. Disponível em: <<http://www.funceme.br/app/calendario/produto/municipios/maxima/diario>>. Acesso em: 01/07/2016.

FUNCEME. Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos. Previsão da Funceme antecipa ações da Defesa Civil e diminui ocorrências. **Funceme**, 02/04/2016b. Disponível em: <<http://www.funceme.br/index.php/comunicacao/noticias/710-previs%C3%A3o-da-funceme-antecipa-a%C3%A7%C3%B5es-da-defesa-civil-e-diminui-ocorr%C3%Aancias>>. Acesso em: 01/07/2016.

FUNCEME. Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos. Prognóstico da quadra chuvosa de 2016 será divulgado no dia 20. **Funceme**, 18/01/2016c. Disponível em: <<http://www.funceme.br/index.php/comunicacao/noticias/700-progn%C3%B3stico-da-quadra-chuvosa-de-2016-ser%C3%A1-divulgado-no-dia-20>>. Acesso em: 01/07/2016.

GHOZIKALI, M. G. et al. Evaluation of chronic obstructive pulmonary disease (COPD) attributed to atmospheric O₃, NO₂, and SO₂ using AirQModel (2011–2012year). **Environmental Research**, v. 144, p. 99–105, 2016.

GONG, L. et al. Role of atmospheric ammonia in particulate matter formation in Houston during summertime. **Atmospheric Environment**, v. 77, p. 893–900, 2013.

GRUNDSTRÖM, M et al. Variation and co-variation of PM₁₀, particle number concentration, NO_x and NO₂ in the urban air e Relationships with wind speed, vertical temperature gradient and weather type. **Atmospheric Environment**, v. 120, p. 317–327, 2015.

GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, M. C. Poluentes atmosféricos provenientes da queima de combustíveis fósseis e biocombustíveis: Uma Breve Revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 434–445, 2011.

GUO, L. C. et al. Significance of wet deposition to removal of atmospheric particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons: A case study in Guangzhou, China. **Atmospheric Environment**, v. 83, p. 36–144, 2016.

GUPTA, A. K. et al. Spatio-temporal characteristics of gaseous and particulate pollutants in an urban region of Kolkata, India. **Atmospheric Research**, v. 87, p. 103–115, 2008.

HINKLE, D. E., WIERSMA, W., JURS, S. G. **Applied Statistics for the Behavioral Sciences**. 5ed., Boston: Houghton Mifflin, 2003.

HSIEH, L. T; CHEN, T. C. Characteristics of ambient ammonia levels measured in three different industrial parks in southern Taiwan. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 10, p. 596–608, 2010.

HYTÖNEN, K. et al. Gas–particle distribution of pahs in wood combustion emission determined with annular denuders, filter, and polyurethane foam adsorbent. **Aerosol Science and Technology**, v. 43, p. 442–454, 2009.

HU, J. et al. Spatial and temporal variability of PM_{2.5} and PM₁₀ over the North China Plain and the Yangtze River Delta, China. **Atmospheric Environment**, v. 95, p. 598–609, 2014.

IARC. International Agency for Research on Cancer. **Evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Polinuclear Aromatic Compounds** – Part I, Chemical, Environmental and Experimental Data. Working Group on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans (1983: Lyon, France), v.32, 1983.

IARC. International Agency for Research on Cancer. **Evaluations of carcinogenicity to humans. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures**. Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans (2010: Lyon, France), v.92, 2010.

IPECE–Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará. **Perfil Básico Municipal de Maracanaú**, 2016.

JONES, A. M.; HARRISON, R. M. BAKER, J. The wind speed dependence of the concentrations of airborne particulate matter and NO_x. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 1682–1690, 2010.

KANSAL, A. Sources and reactivity of NMHCs and VOCs in the atmosphere: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 17–26, 2009.

KIM, K. et al. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. **Environment International**, v. 60, p. 71–80, 2013.

KIM, K.; KABIR, E.; KABIR, S. A review on the human health impact of particulate matter. **Environmental International**, v. 74, p. 136–143, 2015.

KONG, S. et al. Characterization of PAHs within PM₁₀ fraction for ashes from coke production, iron smelt, heating station and power plant stacks in Liaoning Province, China. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 3777–3785, 2011.

KONG, S. et al. Emission and profile characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} and PM₁₀ from stationary sources based on dilution sampling. **Atmospheric Environment**, v. 77, p. 155–165, 2013.

LEE, S. W. Fine particulate matter measurement and international standardization for air quality and emissions from stationary sources. **Fuel**, v. 89, p. 874–882, 2010.

LEPEULE, J. et al. Chronic exposure to fine particles and mortality: an extended follow up of the Harvard six cities Study from 1974 to 2009. **Environmental Health Perspectives**, v. 120, n 7, p. 965–970, 2012.

LEYTEM, A. B.; DUNGAN, R. S.; BJORNEBERG, D. L. Case study: seasonal and spatial distribution of ambient ammonia concentrations measured at a large open-lot dairy. **The Professional Animal Scientist**, v. 25, p. 786–793, 2009.

LIU, H. H et al. Risk assessment of gaseous/particulate phase PAH exposure in foundry industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 105–111, 2010.

LIU, Y et al. Particulate matter, gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban traffic tunnel of China: Emission from on-road vehicles and gas-particle partitioning. **Chemosphere**, v. 134, p. 52–59, 2015.

LOPES, W. A. **Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos associados ao material particulado atmosférico**. 2007. 184 f. Tese (Doutorado em Química)–Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

LU, X. et al. Estimation of health and economic costs of air pollution over the Pearl River Delta region in China. **Science of the Total Environment**, v. 566–567, p. 134–143, 2016.

LUVSAN, M.; SHIE, R.; PUREVDORJ, T.; BADARCH, L.; BALDORJ, CHAN, C. The influence of emission sources and meteorological conditions on SO₂ pollution in Mongolia. **Atmospheric Environment**, v. 61, p. 542–549, 2012.

MAGALHÃES, L. C. et al. Determinação de metais traço no material particulado em suspensão em Ouro Preto, Minas Gerais. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 519–523, 2010.

MAGALHÃES, L. C. **Estudo do material particulado atmosférico e metais associados às partículas totais em suspensão na cidade de Ouro Preto, MG**. 2005. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)-Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005.

MAIOLI, B. G. **Quantificação e caracterização do material particulado fino (MP_{2,5}) na região metropolitana da grande Vitória - ES**. 2011. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal Do Espírito Santo. 2011.

MAISONET, M. et al. A review of the literature on the effects of ambient air pollution on fetal growth. **Environmental Research**, v. 95, p. 106–115, 2004.

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. 7. ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2000. 876 p.

MANOLI, E., KOURAS, A., SAMARA, C. Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. **Chemosphere**, v. 56, p. 867–878, 2004.

MARACANAÚ. **Aspectos Gerais**. Disponível em: <<http://www.maracanau.ce.gov.br/aspectos-gerais/>>. Acessado em: 19/12/2016.

MARCHETTI, P. et al. Children living near chipboard and wood industries area at an increased risk of hospitalization for respiratory diseases: A prospective study. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 217, p. 95–101, 2014.

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

MARTINS, D. O. **Estudo do controle de emissões de compostos orgânicos voláteis em tanques de armazenamento de produtos químicos**. 2004. 179 p. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2004.

MASIOL, M. et al. Thirteen years of air pollution hourly monitoring in a large city: Potential sources, trends, cycles and effects of car-free days. **Science of the Total Environment**, v. 494–495, p.84–96, 2014.

MELKONYAN, A.; KUTTLER, W. Long-term analysis of NO, NO₂ and O₃ concentrations in North Rhine-Westphalia Germany. **Atmospheric Environment**, v. 60, p. 316–326, 2012.

MILESTONE. **Application book SK-10 High Pressure Rotor**, 2011.

MINGUILLÓN, M. C. et al. Seasonal and spatial variations of sources of fine and quasi-ultrafine particulate matter in neighborhoods near the Los Angeles–Long Beach harbor, **Revista Meio Ambiente Industrial**, v. 42, p. 7317–7328, 2008.

MIRANDA, J. P. **Material particulado inorgânico atmosférico total e fracionado por tamanho em áreas de influência industrial no recôncavo baiano**. 2011. 144 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

MOHAN, S. M. An overview of particulate dry deposition: measuring methods, deposition velocity and controlling factors. **Int. J. Environ. Sci. Technol.**, v. 13, p. 387–402, 2016.

MOHANRAJ, R.; AZEEZ, P. A.; PRISCILLA, T. Heavy metals in airborne particulate matter of urban coimbatore. **Environ. Contam. Toxicol.**, v. 47, p. 162–167, 2004.

MONK, P. S. et al. Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 15, p. 8889–8973, 2015.

MOREIRA, P. S. P. et al. Concentração de material particulado na região de tangará da serra-mt, sul da amazônia legal. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 7, n. 6, p. 1145–1152, 2014.

MORENO, T. et al. Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 6791–6803, 2006.

MUKAKA, M. M. Statistics corner: a guide to appropriate use of correlation coefficient in medical research. **Malawi Medical Journal**, v. 24, n. 3, p. 69–71, 2012.

MUNIZ, A. M. V. Produção do espaço metropolitano de Fortaleza e a dinâmica industrial. **Mercator**, Fortaleza, v. 14, n. 3, p. 61–74, 2015.

MURILLO, J. H. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2,5} and PM₁₀ atmospheric particles in the Metropolitan Area of Costa Rica: Sources, temporal and spatial variations. **Atmospheric Pollution Research**: doi.org/10.1016/j.apr.2016.10.002.

NAHAVANDI, M. Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO by ammonia over V₂O₅/TiO₂ catalyst in a catalytic filter medium and honeycomb reactor a kinetic modeling study. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 04, p. 875–893, 2015.

NICODEMOS, R. M. et al. Estudo da relação entre variáveis meteorológicas e concentração de MP₁₀ no centro da cidade de Uberlândia–MG. In: VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2009, Minas Gerais. **Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, 2009.

NISBET, I. C. T.; LAGOY, P. K. Toxic equivalency factors (tefs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 16, p. 290–300, 1992.

OLIVEIRA, M. L. M. et al. Diesel exhaust emission control by selective catalytic reduction of NO_x with ammonia on metal/zeolite catalysts. **International Journal of Energy for a Clean Environment**, v. 9, n. 1–4, p. 103–120, 2009.

OLIVEIRA, M. L. M. et al. Modelling of NO_x emission factors from heavy and light-duty vehicles equipped with advanced aftertreatment systems. **Energy Conversion and Management**, v. 52, p. 2945–2951, 2011.

OLIVEIRA, P. C. S.; SANTOS, G. B.; ALVES, F. Monitoramento de material particulado em um centro universitário da região centro-sul de BH, MG. **Revista Petra**, v. 1, n. 1, p. 88–100, 2015.

PADOAN, E. et al. Spatial distribution and potential sources of trace elements in PM₁₀ monitored in urban and rural sites of Piedmont Region. **Chemosphere**, v. 145, p. 495–507, 2016.

PEREIRA, J. L. G.; FORTES, J. D. N.; MARTINS, E. M. Poluição do ar por material particulado em área intra urbana no Rio de Janeiro: aspectos metodológicos. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v.10, n. 3, p. 53–67, 2015.

PETRY, T. et al. Human health risk evaluation of selected VOC, SVOC and particulate emissions from scented candles. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 69, p. 55–70, 2014.

PIPAL, A. S.; SATSANGI, P. G. Study of carbonaceous species, morphology and sources of fine (PM_{2,5}) and coarse (PM₁₀) particles along with climatic nature in India. **Atmospheric Research**, v. 154, p. 103–115, 2015.

PIRES, D. O. **Inventário de emissões atmosféricas de fontes estacionárias e sua contribuição para a poluição do ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro**. 2005. 194 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

- PIRETE, M. et al. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes no material particulado da atmosfera uberlandense no período de janeiro a setembro de 2008. In: VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2009, Minas Gerais. **Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, 2009.
- POLICHETTI, G et al. Effects of particulate matter (PM₁₀, PM_{2,5} and PM₁) on the cardiovascular system. **Toxicology**, v. 261, p. 1–8, 2009.
- PORTEOUS, A. Incineration - what prospects? **Wastes Manage**, v. 82, p. 193–202, 1992.
- QUINTANILHA, L. O universo das emissões atmosféricas e a atuação do setor industrial. **Revista Meio Ambiente Industrial**, São Paulo, p. 26–40, 2009.
- RAMÍREZ, N et al. Risk assessment related to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particle phases near industrial sites. **Environmental Health Perspectives**, v.119, n.8, p.1010–1016, 2011.
- RAVINDRA, K.; SOKH, R.; GRIEKEN, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**, v.42, p.2895–2921, 2008.
- RAVINDRA, K et al. Seasonal and site specific variation in vapor and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. **Atmospheric Environment**, v.40, p.771–785, 2006.
- RECHE, C. et al. Urban NH₃ levels and sources in six major Spanish cities. **Chemosphere**, v. 119, p. 769–777, 2015.
- RODRIGUES, C. G. et al. Projeção da mortalidade e internações hospitalares na rede pública de saúde atribuíveis à poluição atmosférica no Estado de São Paulo entre 2012 e 2030. **R. bras. Est. Pop.**, v. 32, n. 3, p. 489–509, 2015.
- RYERSON, T. B. et al. Effect of petrochemical industrial emissions of reactive alkenes and NO_x on tropospheric ozone formation in Houston, Texas. **J. Geophys. Res.**, v. 108, n. D8, 2003.
- SANTANA, E. et al. Padrões de qualidade do ar Experiência comparada Brasil, EUA e União Europeia. Instituto de Energia e Meio Ambiente, SP- 2012.
- SANTOS, D. F. et al. Análise experimental de um motor diesel de médio porte em operação mono e bicomustível. **Sci. Cum Ind.**, v. 4, n.1, p. 38–47, 2016.
- SÃO PAULO. **Decreto Estadual Nº. 59.113**, de 23 de abril de 2013. Estabelece novos padrões de qualidade do ar e dá providências correlatas. Diário Oficial do Estado de São Paulo. Poder Executivo, de 24 abr. 2013.
- SAPEK, A. Ammonia emissions from non-agricultural sources. **Pol. J. Environ. Stud.**, v. 22, n. 1, p. 63–70. 2013.

SATSANGI, P. G. et al. Characteristics of trace metals in fine (PM_{2,5}) and inhalable (PM₁₀) particles and its health risk assessment along with in-silico approach in indoor environment of India. **Atmospheric Environment**, v. 92, p. 384–393, 2014.

SCHIRMER, W. N.; LISBOA, H. M. Química da atmosfera: constituintes naturais, poluentes e suas reações. **Tecno-Lógica**, v. 12, p. 37–46, 2008.

SCHIRMER, W. N; RUDNIAK, A. Avaliação das emissões gasosas de diferentes tipos de combustíveis utilizados e seus impactos ambientais. **Tecno-Lógica**, v.13, n.1, p.25–34, 2009.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006, 1225p.

SILLMAN, S. Tropospheric Ozone and Photochemical Smog. In: HOLLAND, H. D.; SHAO, P. et al. Source apportionment of VOCs and the contribution to photochemical ozone formation during summer in the typical industrial area in the Yangtze River Delta, China. **Atmospheric Research**, v. 176–177, p. 64–74, 2016.

SHARMA, M. et al. Role of atmospheric ammonia in the formation of inorganic secondary particulate matter: A study at Kanpur, India. **J. Atmos. Chem.**, v. 58, p. 1–17, 2007.

SHMOOL, J. L. C. et al. Saturation sampling for spatial variation in multiple air pollutants across an inversion-prone metropolitan area of complex terrain. **Environmental Health**, v. 13, n. 28, p. 1–16, 2014.

SILVA, J. A. **Um estudo da qualidade do ar na cidade de Fortaleza**. 2010. 112 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Físicas Aplicadas) - Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2010.

SILVA, M. G. **Análise da qualidade do ar com base no fluxo de veículos e variáveis climáticas: o caso da cidade de Uberlândia**. 2007. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)-Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2007.

SKINDER, B. M. et al. Brick kiln emissions and its environmental impact: A review. **J. Ecol. Nat. Environ.**, v.6, n. 1, p. 1–11, 2014.

SMARGIASSI, A. et al. Associations between personal exposure to air pollutants and lung function tests and cardiovascular indices among children with asthma living near an industrial complex and petroleum refineries. **Environmental Research**, v. 132, p. 38–45, 2014.

SOARES, L. G. et al. Análise da qualidade do ar de Uberlândia: partículas totais em suspensão (PTS). In: XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, São Paulo, 2015.

SOUZA, A. F. E. **Caracterização de material particulado atmosférico na cidade de Limeira-SP**. 127 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia)-Universidade Estadual de Campinas, Limeira, 2015.

SONG, X. et al. Mineralogical and geochemical composition of particulate matter (PM₁₀) in coal and non-coal industrial cities of Henan Province, North China. **Atmospheric Research**, v. 143, p. 462–472, 2014.

SÝKOROVÁ, B., KUCBEL, M.; RACLAVSKY, K. Composition of airborne particulate matter in the industrial area versus mountain area. **Perspectives in Science**, v. 7, p. 369–372, 2016.

THERMO SCIENTIFIC. **Application Note 20572**: Analysis of 18 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Using a Hypersil Green PAH Column. 2012. Disponível em: <http://www.bioszeparacio.hu/_user/browser/File/Thermo/Applik%C3%A1ci%C3%B3/AN20572_E%2008-12S_v3_18PAHs_Hypersil_GREEN_PAH.pdf>. Acessado em: 05/07/2016.

TIWARI, S. et al. Aerosol optical properties and their relationship with meteorological parameters during wintertime in Delhi, India. **Atmospheric Research**, v. 153, p. 465–479, 2015.

TYAGI, S. et al. Spatial variability of concentrations of gaseous pollutants across the National Capital Region of Delhi, India. *In press*: doi.org/10.1016/j.apr.2016.04.008, 2016.

TOBISZEWSKI, M.; NAMIESNIK, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. **Environmental Pollution**, v. 162, p. 110–119, 2012.

UNAL, Y. S. et al. Influence of meteorological factors and emission sources on spatial and temporal variations of PM₁₀ concentrations in Istanbul metropolitan área. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 5504–5513, 2011.

URBANIÁK, M. Polychlorinated biphenyls: sources, distribution and transformation in the environment - a literature review. **Acta Toxicologica**, v. 15, n. 2, p. 83–93, 2007.

VIEIRA, N. R. **Poluição do ar**: indicadores ambientais. Rio de Janeiro: E-papers, 2009. 220 p.

VORMITTAG, E. M. P. A. et al. **Avaliação do impacto da poluição atmosférica no Estado de São Paulo sob a visão da saúde**. São Paulo: Instituto Saúde e Sustentabilidade, 2013. 82p.

VORMITTAG, E. M. P. A. et al. **Monitoramento da qualidade do ar no Brasil**. São Paulo: Instituto Saúde e Sustentabilidade, 2014. 99 p.

WANG, G. et al. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons of atmospheric aerosols in five locations of Nanjing urban area, China. **Atmospheric Research**, v. 81, p. 54–66, 2006.

WANG, J. et al. Size distributions and health risks of particulate trace elements in rural areas in northeastern China. **Atmospheric Research**, v. 168, p. 191–204, 2016.

WHO. World Health Organization. **Air guidelines for Europe**. 2. ed. European Series N°. 91. Copenhagen: WHO Regional Publication, 2000. 273 p.

WHO. World Health Organization. **Air pollution levels rising in many of the world's poorest cities**. 2016. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2016/air-pollution-rising/en/>>. Acesso em: 31/05/2016.

WHO. World Health Organization. **Ambient (outdoor) air quality and health**. 2014. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/>>. Acesso em: 31/05/2016.

WHO. World Health Organization. **Available evidence for the future update of the WHO Global Air Quality Guidelines (AQGs)**. 2015. Disponível em: <http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0013/301720/Evidence-future-update-AQGs-mtg-report-Bonn-sept-oct-15.pdf>. Acesso em: 31/05/2016.

WHO. World Health Organization. **Exposure to benzene: a major public health concern**. 2010. Disponível em: <<http://www.who.int/ipcs/features/benzene.pdf>>. Acesso em: 01/06/2016.

WHO. World Health Organization. **Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide**. Reported on a WHO Working group, Germany, 2003.

WHO. World Health Organization. **Health risks of ozone from long-range transboundary air pollution**. 2008. Disponível em: <http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/78647/E91843.pdf>. Acesso em: 01/06/2016.

WHO. World Health Organization. **Mortality from ambient air pollution**. Disponível em: <http://www.who.int/gho/phe/outdoor_air_pollution/burden_text/en/>. Acesso em: 31/05/2016.

WHO. World Health Organization. **The Public Health Impact of Chemicals: Knowns and Unknowns**. Switzerland, 2016.

WILLIAMS, M. L.; ATKINSON, R. W.; ANDERSON, H. R. Associations between daily mortality in London and combined oxidant capacity, ozone and nitrogen dioxide. **Air Qual. Atmos. Health**, v. 7, p. 407–414, 2014.

WU, D. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric PM_{2.5} and PM₁₀ at a coal-based industrial city: Implication for PAH control at industrial agglomeration regions, China. **Atmospheric Research**, v. 149, p. 217–229, 2014.

WU, G. et al. Chemical composition, mass closure and sources of atmospheric PM₁₀ from industrial sites in Shenzhen, China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 8, p. 1626–1635, 2013.

YANG, M. et al. Attribution of atmospheric sulfur dioxide over the English Channel to dimethyl sulfide and changing ship emissions. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 16, p. 4771–4783, 2016.

YUNKER, M. B. et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 489–515, 2002.

ZHANG, W. et al. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. **Environmental Pollution**, v. 153, p. 594–601, 2008.

ZHAO, S. et al. Annual and diurnal variations of gaseous and particulate pollutants in 31 provincial capital cities based on in situ air quality monitoring data from China National Environmental Monitoring Center. **Environment International**, v. 86, p. 92–106, 2016.

ZHOU, J. et al. Health risk assessment of personal inhalation exposure to volatile organic compounds in Tianjin, China. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 452–459, 2011.

ZOU, Y. et al. Characteristics of 1 year of observational data of VOCs, NO_x and O₃ at a suburban site in Guangzhou, China. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 15, p. 6625–6636, 2015.

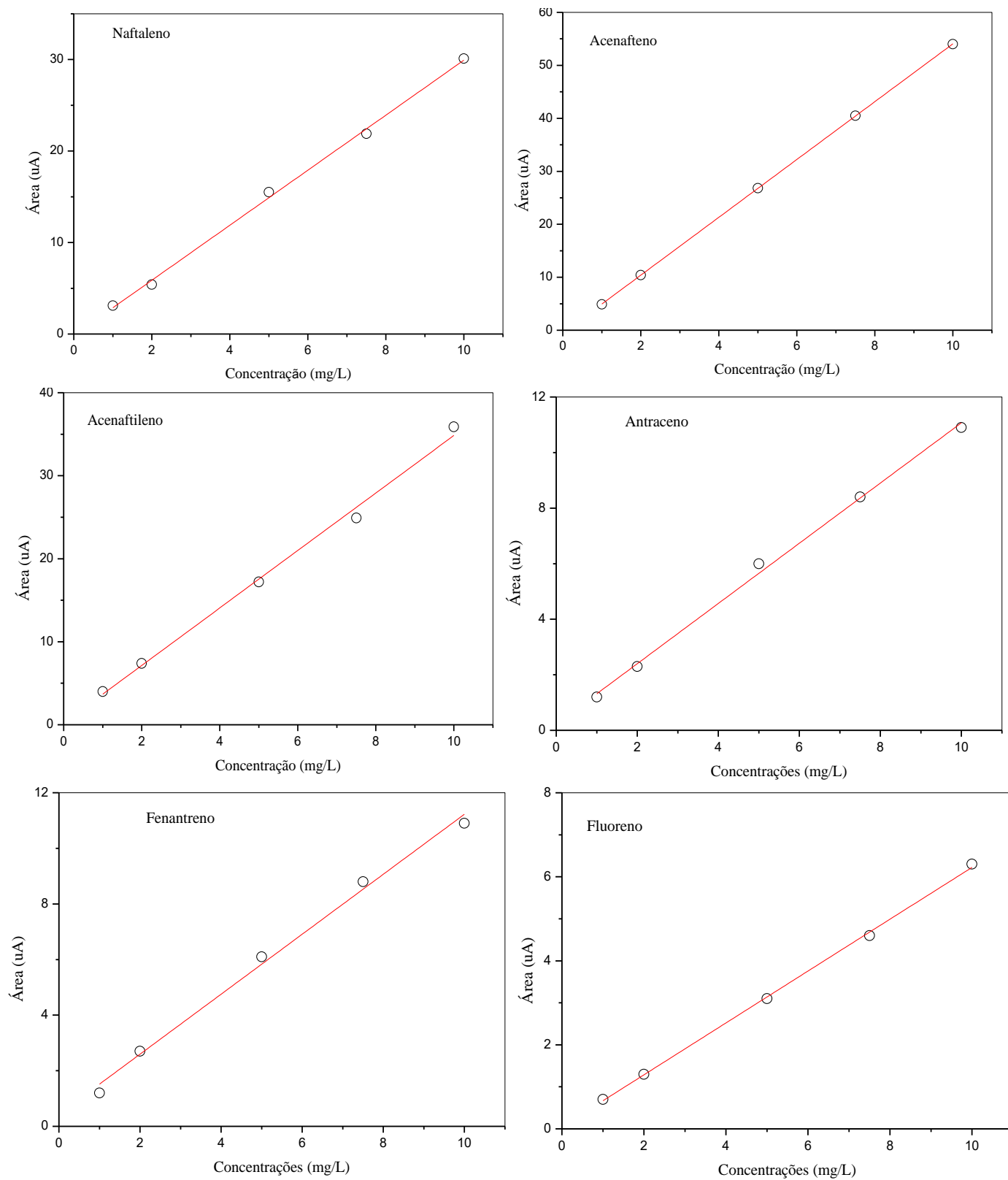
ANEXOS

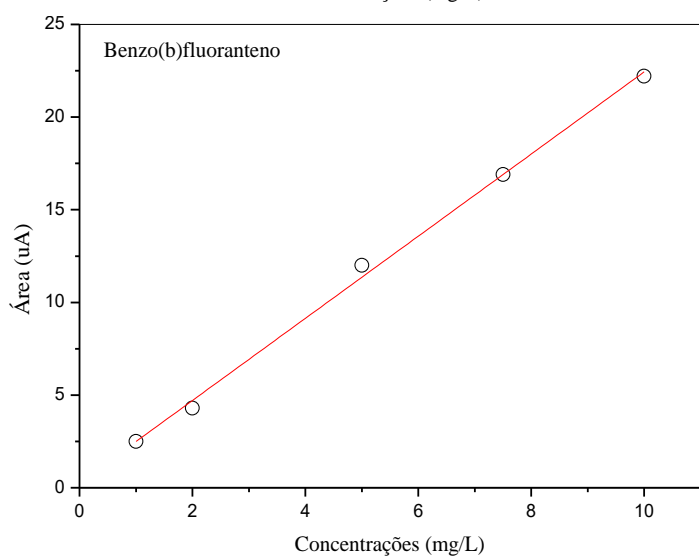
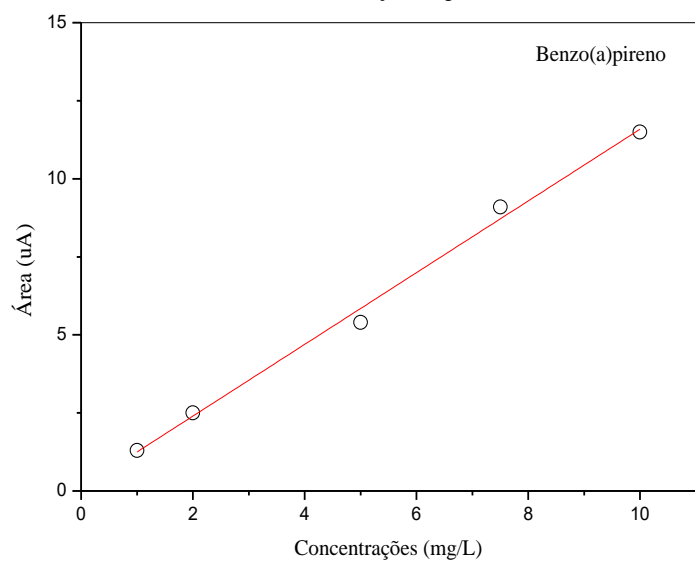
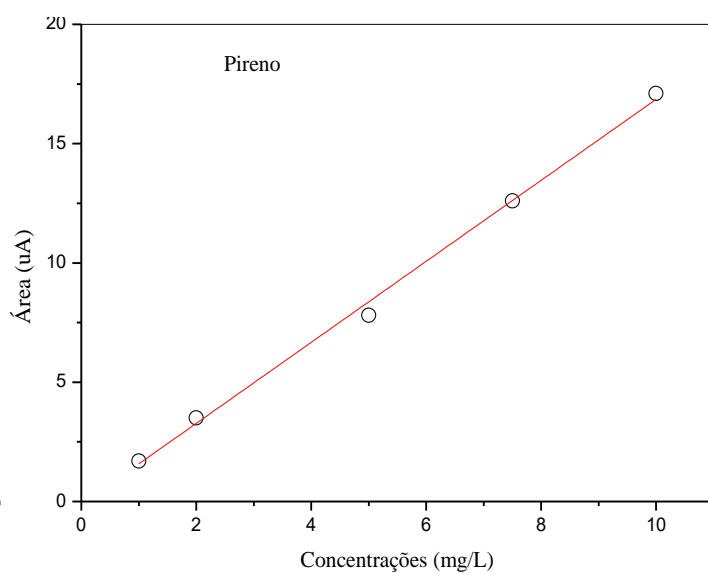
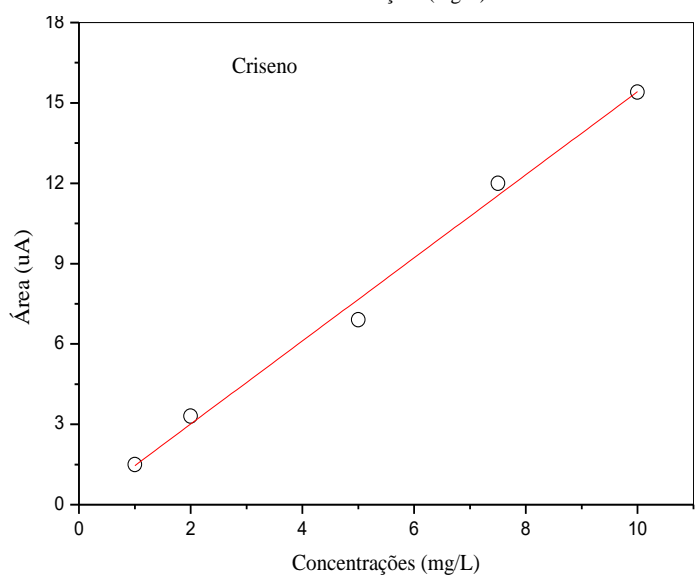
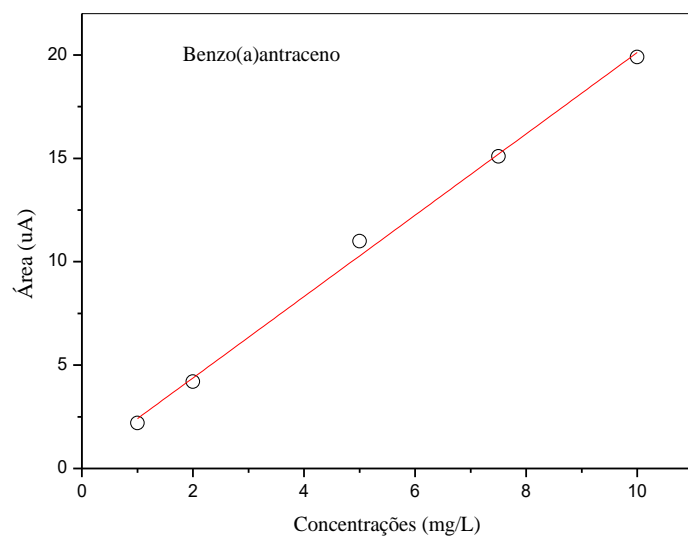
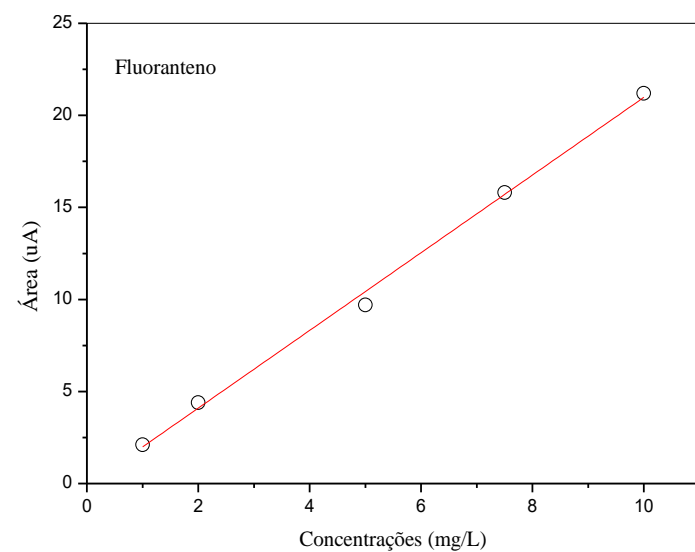
Anexo A – Médias por coleta referente às variáveis meteorológicas observadas no período de novembro de 2015 a abril de 2016 na área do Distrito Industrial de Maracanaú.

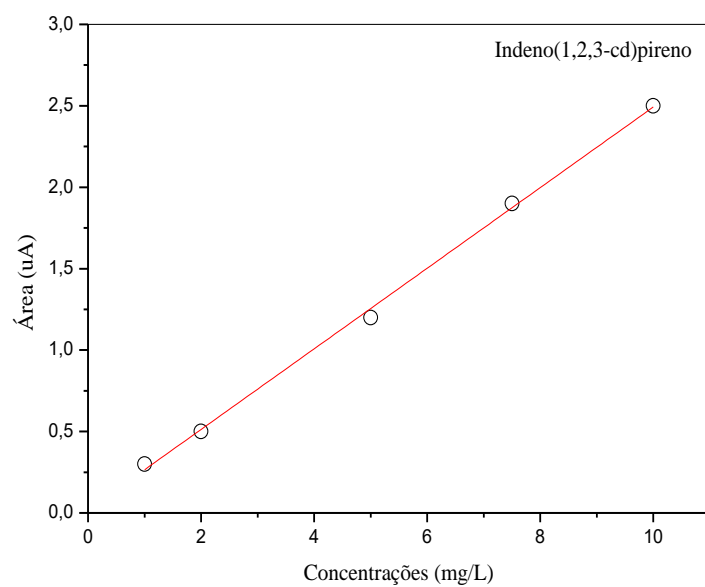
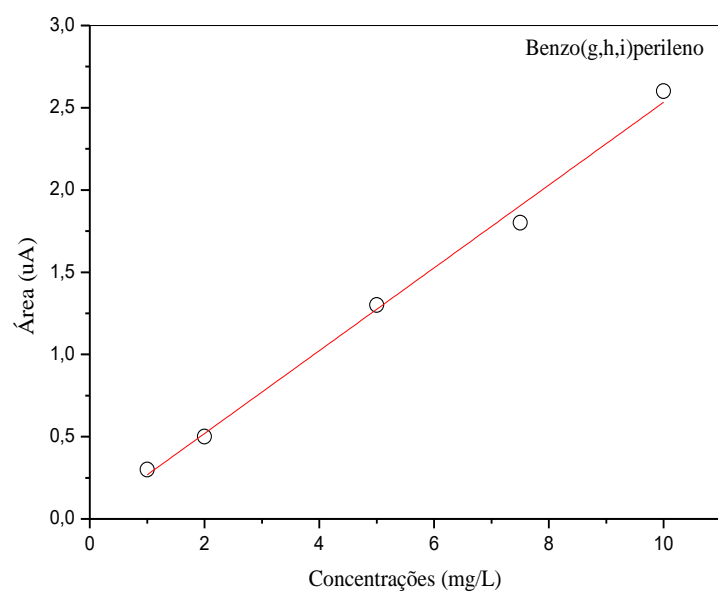
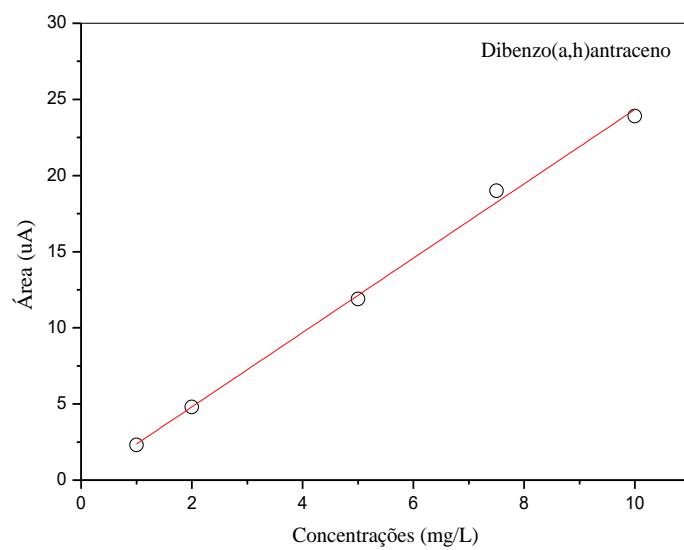
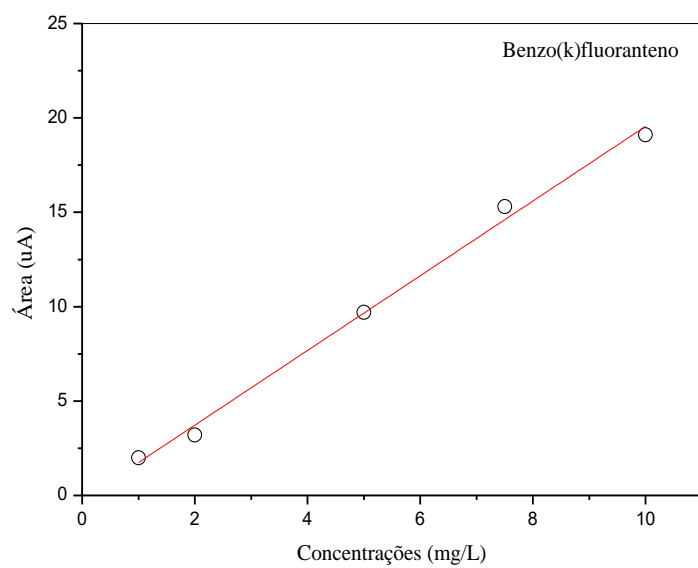
Umidade (%)	Temperatura (°C)	Velocidade do vento (m/s)	Precipitação (mm)	Precipitação Acumulada (mm)
63,16	28,65	1,06	0,00	0,00
66,36	28,48	1,10	0,00	0,00
68,92	28,71	1,00	0,58	14,40
70,92	28,51	1,17	0,00	0,00
71,24	28,93	1,05	0,00	0,00
68,24	28,59	0,98	0,00	0,00
73,16	28,49	1,18	0,00	0,00
77,88	28,09	1,03	0,56	14,10
72,44	28,17	1,08	0,04	0,90
71,48	27,62	0,79	0,04	0,90
75,40	28,86	1,08	0,00	0,00
82,40	27,04	0,72	0,01	0,30
81,44	27,82	1,24	0,00	0,00
95,84	25,60	0,82	0,84	21,00
78,00	29,18	1,66	0,01	0,30
86,96	27,41	0,90	0,29	7,20
70,96	28,66	0,93	0,00	0,00
77,72	29,69	1,30	0,00	0,00
79,16	28,84	1,22	0,10	2,40
78,04	29,91	1,27	0,05	1,20
72,84	30,04	1,21	0,00	0,00
80,40	29,69	1,07	0,00	0,00
82,72	28,95	1,13	0,29	7,20
75,96	30,56	1,04	0,01	0,30
77,08	30,11	1,06	0,17	4,20
88,76	27,81	0,77	0,54	13,50
78,68	29,90	1,08	0,08	2,10
73,60	29,24	2,82	0,00	0,00
71,80	29,58	3,17	0,00	0,00
75,68	29,28	2,87	0,00	0,00

Fonte: Autor (2017).

Anexo B1 – Curvas de calibração para os HPAs analisados.

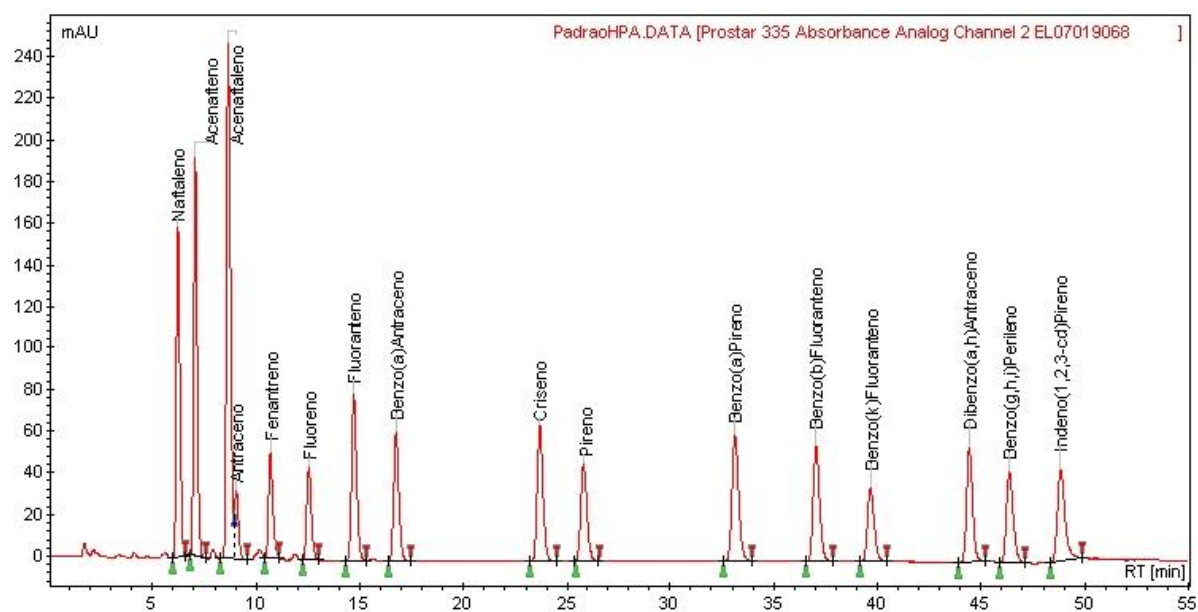






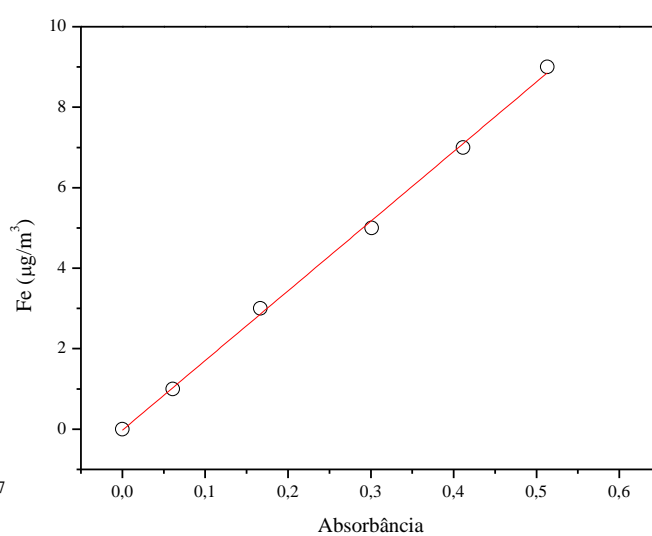
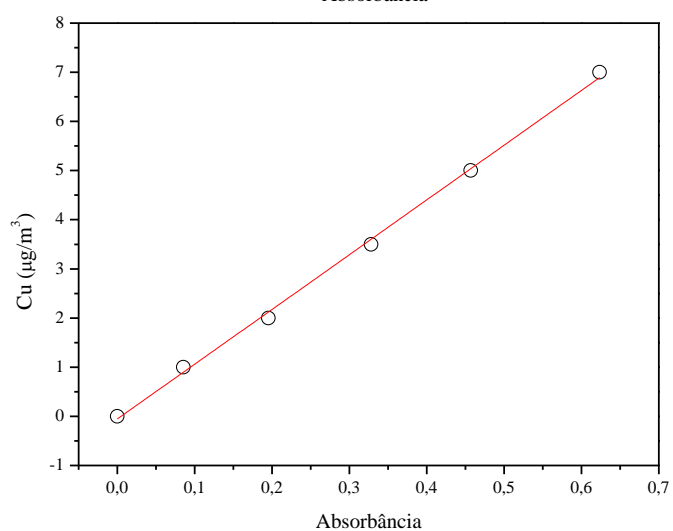
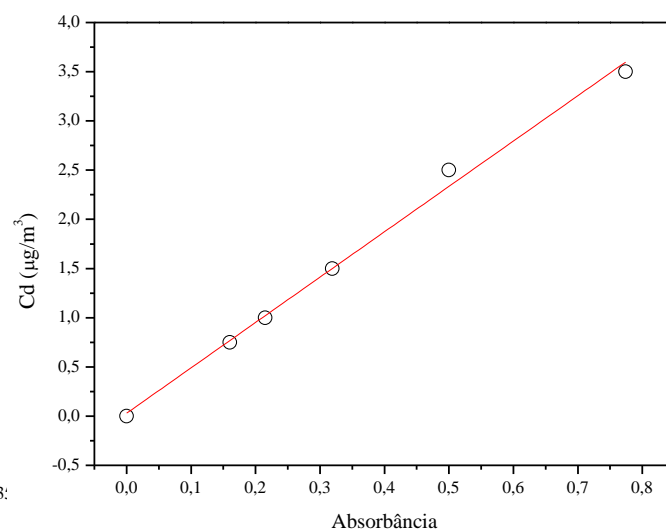
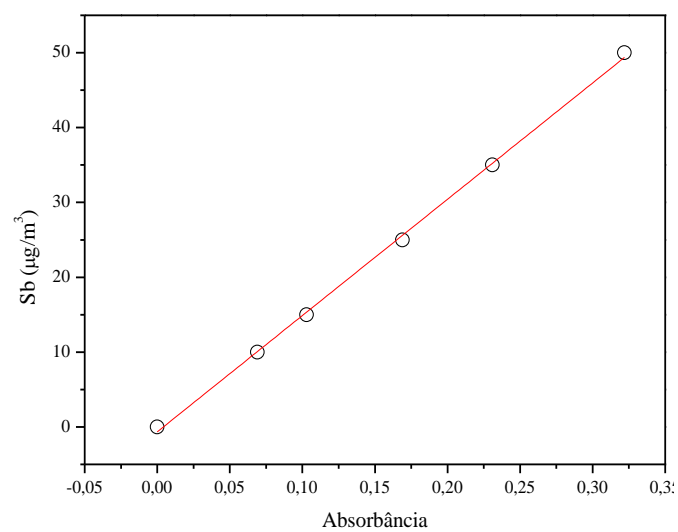
Fonte: Autor (2017).

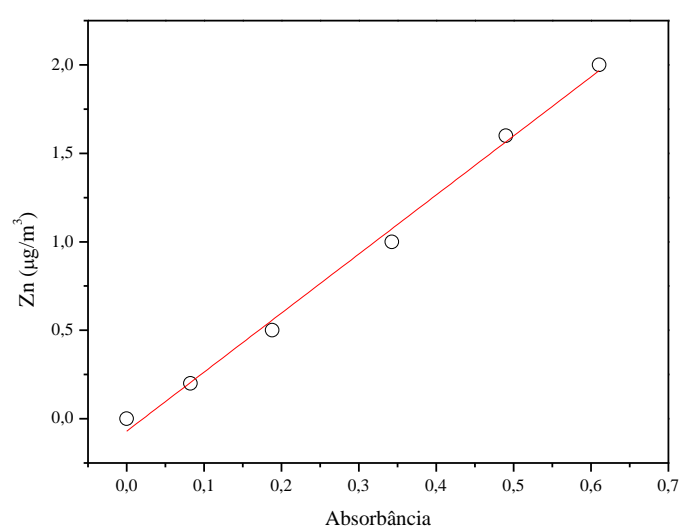
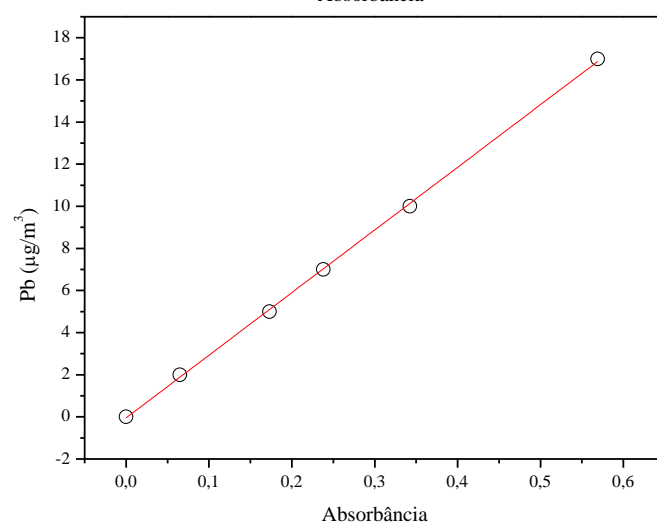
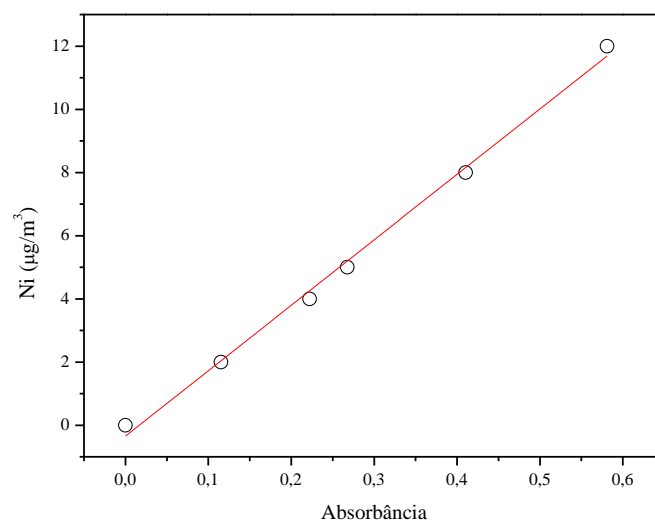
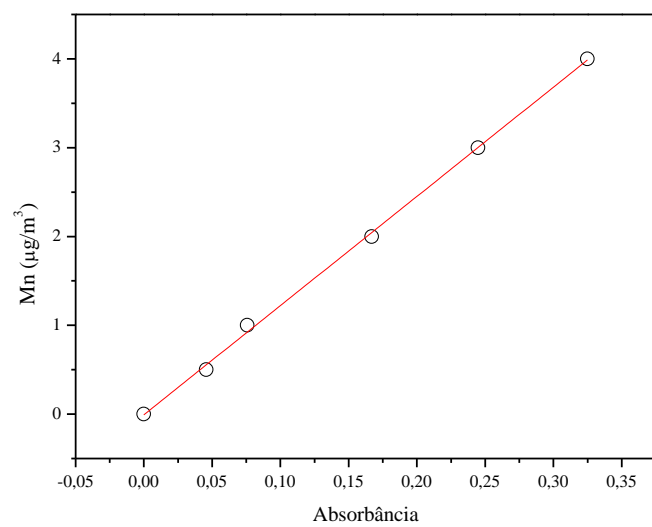
Anexo B2 – Cromatogramas da análise do padrão analítico dos HPAs prioritários por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC/UV-Vis).



Fonte: Autor (2017).

Anexo C – Curvas de calibração para os metais analisados.





Fonte: Autor (2017).