PROGRAMA DE MONITORAMENTO E ESTUDO DE MATERIAL PARTICULADO INALÁVEL (MP₁₀) NO CARIRI CEARENSE

1. INTRODUÇÃO

Desde a revolução industrial o homem tem se deparado com mais problemáticas relacionadas à atmosfera, devido à emissão de gases e partículas de origem antrópica, como jamais havia ocorrido. Dentre estas problemáticas, pode-se destacar o efeito do Material Particulado Inalável (MPI), mais conhecido como MP_{10} (material particulado com diâmetro aerodinâmico inferior a $10\mu m$). Estas espécies, em concentrações mais elevadas que as naturais, podem gerar algum prejuízo ao meio ambiente e a saúde do homem e animais.

Os efeitos do material particulado (MP) atmosférico vem sendo cada vez mais discutido na comunidade científica. Embora o MP contribua com menos de 1% para a composição da atmosfera, estes podem afetar a vida no planeta de muitas maneiras, destacando os efeitos diretos e indiretos no meio ambiente, na visibilidade e na saúde (FIELD et al, 2012; MAGRIN et al, 2007; FREITAS et al, 2005; GRANTZ et al, 2003; HATCH e GRASSIAN, 2008; MALM et al, 1994; LELIEVELD et al., 2015; BOWE et al; 2017(a); BOWE et al,2017(b); COHEN, et al, 2017; ALY et al, 2018). No caso das partículas ultrafinas, estão ainda relacionadas à fatores que podem inclusive afetar padrões de precipitação úmida (chuva) e a disponibilidade de água em uma dada região, uma vez que estas partículas podem atuar como núcleos de condensação de nuvem (FIELD et al, 2012; PÖSCHL, et al. 2010; TWOMEY, 1977).

Considerando os efeitos do MP associados à saúde, as partículas inaláveis requerem maior atenção, pois estão mais associados às doenças cardio respiratórias, que têm sido cada vez mais relatadas por diversos autores (GOUVEIA e FLETCHER, 2000; MARTINS et al., 2002; POPE III e DOCKERY, 2006; OSTRO et al. 2007; GUSJAR et al. 2010). Enquanto o material particulado grosso acaba sendo retido na mucosa e no trato respiratório superior, o material particulado mais fino com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5µm, pode chegar a região mais profunda pulmonar, alcançando a corrente sanguínea de forma mais efetiva (OSTRO et al. 2007).

Considerando a problemática que os materiais particulados atmosféricos estão envolvidos, o Ministério do Meio Ambiente publicou via Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) padrões de qualidade do ar em relação à presença de Partículas Totais em Suspensão (PTS) e Partículas Inaláveis (MP₁₀), cuja resoluções CONAMA 05/1989 e 03/1990 ficaram em vigência por muitos anos (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 1989 e 1990). Com o avanço científico verificouse que as partículas finas (MP_{2,5}) podiam ser mais nocivas em virtude do seu alcance no trato respiratório. Essas informações nortearam órgãos como a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) a discriminar PTS, MP₁₀ e MP_{2,5} separadamente (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2013). Todavia esses padrões eram restritos somente ao estado de São Paulo. Recentemente, em novembro de 2018 o CONAMA estabeleceu padrões mais rígidos que substituíram os valores estabelecidos pela resolução de 1990 (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2018). Estes valores podem ser observados na tabela 1.

Infelizmente a maior rigidez da nova legislação não implica em maior controle pelos órgãos competentes. Isso porque a resolução indica que o monitoramento deve ficar a encargo dos estados, mas não estabelece um número mínimo de estações de monitoramento para que estas sejam de fato representativas e nem observa-se que haja devida fiscalização sobre os estados de que esse monitoramento ocorra. Isso leva ao fato de que alguns estados nem disponham de estações de monitoramento, como ocorre na região Norte. Esses valores ficam ainda mais discrepantes quando das

257 estações registradas no país, (no ano de 2013) o estado de São Paulo contava com 83 estações enquanto toda região nordeste, a segunda mais populosa, com somente 17 (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2014; VORMITTAG, 2014; IBGE, 2017).

Tabela 1. Comparação dos valores de padrões de qualidade do ar em relação ao material particulado das resoluções CONAMA e resolução n°491 de 2018.

		Res. CONAMA n°05 de 1989/n°03 de 1990 (μg/m³)	Res. CONAMA n°491 de 2018 (μg/m³)
PTS	Concentração Média Geométrica Anual	80	80
	Concentração Média de 24 horas	240	240
MP ₁₀	Concentração Média Aritmética Anual	50	40
	Concentração Média de 24 horas	150	120
MP2,5	Concentração Média Aritmética Anual	-	20
	Concentração Média de 24 horas	-	60

Neste sentido buscar meios que viabilizem esse monitoramento que se faz necessário e permita que a população tenha acesso e ciência da qualidade do ar que respira é fundamental para nortear políticas públicas que visem fiscalização adequada ou mesmo proponha modelos e definições que contemplem as características ambientais locais.

1.1 JUSTIFICATIVA

A poluição do ar, que até poucos anos era motivo de preocupação das grandes cidades e capitais, atualmente tem se tornado discutível também em cidades emergentes, onde o número de veículos cresce estrondosamente. Em algumas regiões, além do aumento de veículos, houve a ampliação e mesmo instalação de novas indústrias que consequentemente aumentam a demanda de mão de obra e transferência de recursos humanos. A região de metropolitana do Cariri, também chamada de CraJuBa por compreender as cidades de Crato, Juazeiro do Norte e Barbalha, teve um crescimento demográfico médio de 23 a 25% nos últimos 15 anos (IBGE, 2017) e hoje supre com infraestrutura e serviços grande parte do interior Cearense e mesmo de outros estados nordestinos. A cidade de Brejo Santo fica a aproximadamente 65 km de Barbalha enquanto Inhumas, bairro de Santana do Cariri, a 76km. São municípios de menor porte se comparado a região CraJuBa. Todavia compreende uma região que passará por significativas transformações, especialmente Brejo Santo, em virtude da transposição do rio São Francisco. De fato, Brejo Santo já vem passando por transformações devido à sua proximidade com as obras, do desmatamento em prol do avanço do setor imobiliário, de sua proximidade com o Cinturão das Águas e da presença da ferrovia Transnordestina. (MINISTÉRIO DA INTEGRAÇÃO NACIONAL, 2016). Já Inhumas é um ponto de interesse devido ao seu atrativo turístico em função dos geossítios e locais de estudo arqueológicos. Além disso, o local possui uma base estratégica que viabiliza a coleta de dados e sua divulgação com a comunidade, a Casa da Pedra, um ponto de apoio construído pela Universidade Federal do Rio de Janeiro que recebe estudantes e servidores da universidade e sedia eventos de interação com a comunidade.

Apenas será possível no futuro saber a intensidade dos impactos ambientais dessas mudanças se houver um histórico que permita a comparação das condições atuais com aquelas que nos depararemos adiante. Isso é especialmente importante no que diz respeito às características atmosféricas quando muitas vezes são necessários anos e mesmo décadas para que se consiga traçar um perfil característico de uma dada região.

A grande questão é que associada a essas transformações e atividades urbanas estão processos que requerem energia, e uma parcela significativa desta energia provém da combustão, como carros e outros transportes movidos à combustíveis orgânicos, usinas termoelétricas e indústrias. Todos estes processos estão associados a formação de partículas atmosféricas (sólidas ou líquidas) com diferentes características, denominadas Material Particulado atmosférico. (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000)

Estas partículas são muito importantes para algumas regiões pois podem transportar nutrientes de um solo rico para uma região de solo mais pobre, tendo um papel importante na fertilização destes ambientes (GARCIA, CARDOSO E SANTOS, 2013). Porém, de modo geral, as partículas antrópicas estão mais associadas aos seus efeitos nocivos relacionados especialmente à saúde e alterações ambientais.

No ambiente estas partículas podem favorecer a formação de chuva ácida, bem como acidificação de solos e rios e o acúmulo de nutrientes favorecendo, por exemplo, a eutrofização de corpos d'agua e comprometendo a vida aquática destes meios (DUAN et al, 2016; SUTHERLAND et al, 2015). Algumas destas partículas podem ser produto de reações com óxidos de nitrogênio (NOx) ou mesmo conter estas espécies dissolvidas bem como espécies capazes de absorver e reemitir calor, como os "black carbons". Nestes casos a presença de MP pode favorecer também a transporte de nitrogênio reativo e o aquecimento global (GARCIA, CARDOSO E SANTOS, 2013; SALDIVA et al, 1994; HARMENS et al, 2016; BAIRD, 2011).

A composição química é altamente variada nos MPs atmosféricos, podendo conter espécies metálicas, hidrocarbonetos, agentes oxidantes, gases ácidos e básicos dissolvidos, íons orgânicos e inorgânicos de modo a torna-los uma espécie de micro reatores, capazes de catalisar um grande número de reações. Devido a essa mistura complexa dos MP e seus diversos processos na atmosfera, ainda não está claro o mecanismo pelo qual ele atua na saúde dos seres vivos. Todavia sua presença e inalação tem sido associada especialmente a doenças cardiovasculares, respiratórias, renais, outras doenças não transmissíveis, mortes prematuras e mais recentemente até mesmo à diabetes mellitus (LELIEVELD et al., 2015; BOWE et al; 2017(a); BOWE et al, 2017(b); COHEN, et al, 2017; ALY et al, 2018).

Desta forma a atual legislação brasileira propõe valores limites de concentração destas espécies presentes na atmosfera que visam principalmente a proteção da população e norteia a tomada de medidas governamentais que visem a manutenção dos padrões aceitáveis, cujos valores já foram apresentados na tabela 1.

Atualmente são poucos os estados que possuem estações de monitoramento da qualidade do ar. Até 2013, somente 94 municípios dos 5570 em todo o Brasil tinham algum tipo de monitoramento. Das 257 estações de monitoramento, somente 17 estavam em todo o Nordeste, localizadas nos estados da Bahia e Sergipe, não constando estações na região Norte (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2014; VORMITTAG, 2014). Esses números são ainda mais alarmantes se considerarmos que a Região Nordeste é a segunda mais populosa no Brasil e a terceira maior em área, mas que ainda possui estados sem qualquer estação de monitoramento de qualidade do ar (IBGE, 2017; MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2014). Vale ainda ressaltar que a presença de estações de monitoramento não significa

que elas estejam em quantidades representativas e nem que façam o monitoramento de todos os poluentes estabelecidos pela resolução CONAMA. Recentemente a Secretaria de Meio Ambiente do Ceará reativou em Fortaleza a única estação de monitoramento do estado em janeiro de 2019, mas instalada desde dezembro de 2016 (SEMACE, 2019). O CONAMA (BRASIL, 1990) definiu na resolução Nº 03 de 1990 e manteve na resolução Nº491 de 2018 que caberiam aos estados o monitoramento da qualidade do ar (CONAMA, 2018). Mesmo com a criação do Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR), há mais de 25 anos, pouco se observou de melhorias quanto às políticas públicas e responsabilização ao não cumprimento da resolução. Somente no fim do ano passado valores mais rígidos dos padrões de qualidade foram estabelecidos. Considerando as estações já existentes, em uma busca rápida, percebe-se que mesmo os poucos estados que fazem este monitoramento dificultam ou não tornam os dados de fácil acesso a população, oferecendo em muitos casos sites com relatórios desatualizados e nem sempre padronizados.

É fundamental destacar que, embora as cidades em estudo não sejam consideradas grandes metrópoles ou de crescimento urbano destacadamente superior à média das demais regiões brasileiras que cresceram, somente é possível identificar e quantificar os efeitos decorrentes das atividades antrópicas em uma dada região, se houver um histórico e acompanhamento de monitoração que permita posterior comparação e avaliação de diferentes períodos. Em outras palavras, é necessário que se tenha ciência do estado atual da qualidade do ar para diagnosticar se ao longo dos anos, e mesmo em quais períodos, houve melhora ou piora desta qualidade. Somente assim a população pode tomar ciência e exigir medidas e políticas públicas de prevenção e/ou mitigação de eventuais problemas encontrados.

Segundo o Ministério do Meio Ambiente (2014) e suportado pela Organização Mundial da Saúde, o monitoamento revela-se uma ferramenta indispensável ao fornecer medida espaço-temporal sobre a situação da qualidade de ar a medidah que:

"(i) permite identificar ameaças ao ecossistemas naturais; (ii) Contribui para o desenvolvimento de políticas e o estabelecimento de prioridades para ações de gestão; (iii) presta-se ao desenvolvimento, calibração e validação de outras ferrramentas tais como modelos e sistemas de informação geográfica; (iv) leva a estimativas de tendências e identificação de problemas futuros, e avaliações de progressos na gestão ou nas metas de controle; (v) facilita a identificação da contribuição das fontes; (vi) permite compor bancos de dados para fins de planejamento do tráfego e uso do solo; (vii) aplica-se ao desenvolvimento de políticas e definição de prioridades para a ação pública, dentre outros."

A questão seguinte é como avaliar a qualidade do ar enquanto os órgãos públicos não tomam as devidas medidas fiscalizadoras. O Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), reconhecido no meio científico pela sua atuação em estudos da atmosfera, teve ciência da carência de dados de qualidade do ar na Região do Cariri Cearense e vem desenvolvendo projetos que buscam levantar uma base de dados e conscientização da importância de mais informações referentes à qualidade do ar. Foi a partir destes interesses comum que iniciou-se um processo de convênio entre o Instituto de Formação de Educadores (IFE) da Universidade Federal do Cariri (UFCA) e o IGEO - UFRJ. Como fruto deste convênio foi cedido um equipamento de Amostragem Grande Volume (AGV) para coleta de partículas, recentemente instalado no novo prédio do IFE em Brejo Santo-CE. Este equipamento coleta partículas inaláveis presente em grande volume

de ar (vazão superior a 1 m³ de ar por minuto) e permite que este material seja posteriormente analisado gravimetricamente, física e quimicamente. Estas informações por conseguinte podem indicar se a concentração de MP₁₀ está dentro dos padrões estabelecidos pela legislação brasileira, sua composição físico-química e viabilizar a identificação de possíveis fontes, bem como avaliar, por meio desta base de dados acumulada se (ou quanto) as atividades antrópicas estão interferindo no padrão de qualidade do ar ao longo dos anos, o que atualmente ainda não foi possível de ser feito na região devido à ausência de informação.

Assim, propõe-se o início de um novo projeto, com vistas a um contínuo programa de monitoramento da qualidade do ar no município de Brejo Santo e Inhumas, Santana do Cariri, Ceará, em relação a presença e coleta de material particulado inalável. Em Inhumas essas coletas já vinham sendo realizadas pelo IGEO/UFRJ, mas agora o intuito é unir estas informações numa base de dados que venha a caracterizar minimamente a Região do Cariri Cearense. Embora o número de pontos de coleta ainda não seja representativo de toda a extensão, servirá como fonte norteadora para estudos posteriores e dará suporte à outras questões, conforme destacado em trecho itálico acima. Além disso, o monitoramento semanal de MP₁₀ irá integrar uma miniestação meteorológica que também está sendo implantada por um grupo de pesquisa do Instituto e visa fornecer dados para a comunidade e especialmente escolas de ensino fundamental e médio da cidade e região.

A difusão destas informações com a sociedade corrobora para maior consciência ambiental pois a proximidade da ciência com informações de sua própria região com a população e estudantes que, ao aprenderem a analisar e interpretar os dados meteorológicos e de qualidade do ar, tendem a se tornar cidadãos mais críticos e conscientes de seu papel socio-ambiental.

1.2. REFERENCIAL TEÓRICO

1.2.1. Aerossóis e suas características

O glossário apresentado pelo painel intergovernamental de mudanças climáticas define como aerossol as partículas sólidas ou líquidas transportadas pelo ar (FIELD et al, 2012). Estas espécies também são chamadas de material particulado atmosférico (ROCHA et al, 2009) ou material particulado em suspensão (BAIRD e CANN, 2011).

O material particulado ou aerossóis podem variar de alguns nanômetros até dimensões macroscópicas e recebem uma classificação modal de acordo com a faixa em que se encontram. Aerossóis com diâmetro inferior a 10 nm estão na faixa de nucleação e os com diâmetro entre 10 e 100nm na Aitken, sendo que ambas faixas incluem os aerossóis considerados ultrafinos. Aerossol com diâmetros entre 0,1 e 2,5 µm estão na faixa de acumulação e são considerados finos. Já os aerossóis maiores, com diâmetro entre 2,5 e 10,0 µm são considerados grossos. Na prática, os limites de cada faixa de tamanho variam de autor para autor (INTERNATIONAL..., 2007; COLBECK e LAZARIDIS, 2010), mas a classificação dos aerossóis por tamanho, como material particulado fino e grosso, é de longe a mais conhecida em virtude das propriedades que são características a cada uma destas faixas (Tabela. 2), e que faz com que cada uma influencie o ambiente, clima e a saúde de forma diferente.

Dentre as partículas finas há ainda uma subclassificação para o material particulado com diâmetros aerodinâmicos inferiores a $10\mu m$, denominados MP10 e aquele com diâmetros aerodinâmicos inferiores a $2.5\mu m$, denominado MP2.5. Estas partículas são coletadas de modo seletivo limitadas pelo tamanho e usando equipamento com eficiência de corte de 50% (SEINFELD e PANDIS,1998).

Tabela 2. Propriedades de partículas finas e grossas (adaptado de ENVIRONMENTAL, 2013).

	Modo Fino	Modo Grosso				
Formado de:	Gases e vapores	Partículas grandes sólidas/gotas				
Tipo de processo	Reação química; nucleação; condensação; coagulação; evaporação de gotículas; gotas de nuvens que absorveram gases que reagem entre si.	Quebra mecânica (p.e. abrasão, raspagem, moagem de superfícies); evaporação de sprays; suspensão de poeiras.				
Composição	Sulfato (SO ₄ ²⁻), nitrato (NO ₃ ⁻), amônio (NH ₄ ⁺), íon hidrogênio (H ⁺), carbono elementar; compostos orgânicos (p.e., HPAs); metais (p.e. Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe); partículas não solúveis em água (p.e. CaCO ₃ , SiO ₂)	Poeira ressuspendida (p.e. poeira de solo, de ruas e estradas); cinzas de carvão e de óleo combustível, óxidos de metais (SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃); CaCO ₃ , NaCl, sal marinho; pólen, esporos; fragmentos de plantas e animais.				
Solubilidade	Largamente solúvel em água, higroscópico e deliquescente.	Pouco solúvel e não higroscópico				
Fontes	Combustão de carvão, óleo, gasolina, diesel, madeira; produtos de transformações atmosféricas de NO _x , SO ₂ e compostos orgânicos incluindo espécies biogênicas (p.e. terpenos) processos a alta temperatura, como fusão, preparo de aço, etc.	Ressuspensão de poeira industrial e solo depositado sobre estradas; suspensão de solos mexidos (p.e. fazendas, estradas não pavimentadas); fontes biológicas; construção e demolição; queima de óleo e carvão; spray marinho.				
Tempo de vida	Dias até semanas	Minutos até horas				
Transporte na atmosfera	De 100 a 1000 quilômetros	< 1 até 10 quilômetros				

Partículas Primárias

Partículas primárias são aquelas emitidas diretamente da fonte para atmosfera. Processo de combustão produz partículas primárias por vaporização de compostos seguida por processo de condensação. A principal fonte em área urbana são as emissões de exaustão de veículos, particularmente de veículos a diesel (que emitem cerca de 30 a 70 vezes mais partículas primárias carbonáceas que os veículos movidos à gasolina e equipados com conversores catalíticos). Outras emissões são combustão de biomassa, assim como fontes industriais, atividades urbanas e atividades comerciais. As partículas primárias podem conter carbono elementar, hidrocarbonetos incluindo HPAs, compostos oxigenados e espécies inorgânicas como sulfatos, nitratos e muitos outros elementos traços (SEINFELD e PANDIS, 1998).

Emissões primárias significativas são provenientes do uso de transporte (não considerando exaustão do escapamento) e tem origem nos desgastes de pneus, freios e embreagem, atrito e desprendimento devido ao uso de superfície de estradas, corrosão de veículos e estruturas de autoestradas e ressuspensão de poeira de estrada. As partículas ressuspendida pelo movimento dos veículos contém material de muitas fontes, incluindo: produtos de exaustão de veículos, resíduos de pneus e frenagem, poeiras e resíduos da abrasão de superfície de rodagem, restos de vegetação de material industrial e material depositado proveniente de outras localidades (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000). Em condições de tempo seco, grande quantidade de partículas grossas provenientes do solo e vias públicas entram na atmosfera, resultado de turbulências do vento e movimento de veículos. Já a concentração de partículas finas (PM 2,5) usualmente decrescem com o aumento da velocidade do vento, resultado de efeito da diluição (ENVIRONMENTAL, 2013).

Partículas biológicas primárias variam amplamente de tamanho e morfologia, e estas incluem polens, esporos, bactérias e vírus, bem como fragmentos de vários organismos. (PÖSCHL *et al.*, 2010). Os grãos de pólen são normalmente maiores que 10 μm e esporos de fungos maiores que 5 μm, entretanto desintegrações mecânicas de grãos podem produzir partículas menores que 1 μm (MATTHIAS-MASER e JAENICKE, 1995).

Emissões provenientes de agricultura ocorrem durante o manejo da terra, como aragem, aplicação de fertilizante e colheita, assim como a queima de resíduos e biomassa durante a limpeza da terra. Os particulados provenientes dos vários tipos de combustão do solo e da matéria biológica tem alta emissão durante os períodos secos do ano, assim como durante os períodos de colheita e estações de queima de resíduos de biomassa (MACHADO et al, 2008).

Partículas secundárias

Partículas secundárias são formadas e podem crescer como resultado de reações entre moléculas de gases, condensação de vapores em partículas preexistentes, reações envolvendo gases absorvidos para o interior de gotas líquidas. Nucleação homogênea resulta de reação em fase gasosa enquanto que nucleação heterogênea ocorre quando um aerossol preexistente está envolvido no processo de crescimento da partícula. Processos de nucleação homogênea aumentam a concentração do número de aerossóis, enquanto que os processos heterogêneos aumentam o tamanho e modificam quimicamente as partículas preexistentes de aerossóis (HEGG & BAKER, 2009)

Como exemplo mais comum podemos citar o gás SO2 que é absorvido por gotículas com formação de ácido sulfuroso (H₂SO₃) que é oxidado para formar ácido sulfúrico (H₂SO₄) (equação 1). Esta reação é lenta em atmosfera escassa em outras espécies químicas, mas em presença de material particulado contendo íons metálicos (por exemplo, ferro III, manganês II), ela tem a velocidade aumentada de 10 a 100 vezes devido à presença destes catalisadores metálicos e/ou outros agentes oxidantes (ALLEN et al, 2004). A gotícula contendo H₂SO₄ pode absorver amônia gasosa (NH₃) e formar o bissulfato de amônio (NH4HSO4) (equação 2) e o sulfato de amônio ((NH4)2SO4 (equação 3)). Partículas de nitrato de amônio (NH₄NO₃) (equação 4) são formadas de modo similar pela oxidação do dióxido de nitrogênio a ácido nítrico (HNO₃) (equação 5). Uma ampla variedade de compostos é emitida por vegetação, que inclui isopreno, terpeno, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos, álcoois, alquenos e alcanos (HEWITT e DAVISON, 1998), embora estas partículas sejam primárias, a oxidação destes compostos orgânicos voláteis, de origem natural, formam como produtos secundários aldeídos e ácidos carboxílicos. Aerossóis orgânicos podem ser formados substancialmente em regiões com grande extensão de vegetação (PANDIS et al, 1991). Como estes aerossóis são formados progressivamente durante transportes de massa de ar, as concentrações tendem a ser espacialmente uniformes.

$2H_{2}SO_{3(l)} + O_{2(g)}$	=	$2H_2SO_{4(l)} \\$	(equação 1)
$H_2SO_{4(aq)} + NH_{3(g)} \\$		$NH_4HSO_{4(s,\;aq)}$	(equação 2)
$H_2SO_{4(l)} + 2NH_{3(g)} \\$	=	$(NH_4)_2SO_{4(s,aq)}$	(equação 3)
$HNO_{3(g)}\!\!+NH_{3(g)}$	5	$NH_4NO_{3(s,aq)}\\$	(equação 4)
$2NO_{2(g)} + 2HO$	=	2HNO _{3(aq)}	(equação 5)

A concentração numérica de aerossol na atmosfera varia bastante podendo alcançar concentrações altas entre 10^7 e 10^8 m⁻³ (SEINFELD e PANDIS, 1998). O efeito mais claramente observado é na redução da visibilidade (MALM et al., 1994) quando os aerossóis são encontrados em altas concentrações, principalmente de partículas cujos tamanhos são comparáveis àqueles do comprimento de onda da luz visível, o que faz com que atuem principalmente como pequenos pontos de luz, devido ao efeito de espalhamento ou como pontos negros devido ao retro espalhamento da luz (SEINFELD e PANDIS, 1998). Na figura 1 é possível observar a imagem de um local urbano com típico episódio de *smog* fotoquímico em que devido à estagnação do ar, elevada concentração de gases poluentes e material particulado ocorre a formação de uma "nuvem" amarronzada que compromete a visibilidade.

Figura 1: Caso de episódio de smog fotoquímico. A coloração amarronzada da baixa troposfera é uma das características do smog fotoquímico.



Fonte. Disponível em https://pt.wikipedia.org/wiki/Smog#/media/File:Zona_Leste_-_S%C3%A3o_Paulo-Brasil.jpg Acesso: Jan/2019

1.2.2 Tipos de Fontes

Como discutido, as partículas atmosféricas podem ser emitidas tanto naturalmente quanto pelo homem. Como exemplos de emissões naturais há os vulcões que podem emitir partículas em grandes quantidades e inclusive afetar a qualidade do ar e visibilidade local. Também o vento pode ressuspender o solo e aumentar a quantidades de partícula no ar. Outras fontes naturais é a emissão pólen pelas plantas e mesmo as ondas do mar, que ao quebrarem, emitem sprays marinhos para atmosfera. Já o uso de carros, funcionamento de indústria e outros maquinários, ao fazerem uso de processos de combustão, emitem os produtos para atmosfera que podem conter ou formar partículas, além de seu tráfego também favorecer a ressuspensão do solo. Nestes casos são partículas geradas por ações do homem, e, portanto, denominadas fontes antrópicas (SEIFELD & PANDIS; 1998; FIELD et al, 2012).

A origem das partículas podem ainda ser caracterizadas em função da distribuição da emissão. Indústrias e chaminés são fontes fixas de partículas e denominas estacionárias. Já carros e caminhões emitem partículas enquanto estão constantemente se locomovendo e por isso denominadas fontes móveis ou difusas (FIELD et al, 2012). Medidas de contenção e legislação podem diferir significativamente em função dos tipos de fontes das partículas.

1.2.3 Material particulado e Saúde

A associação de diversas doenças ao aumento dos níveis de partículas inaláveis (MP_{10}) tem sido cada vez mais comprovada por pesquisadores de diferentes países, incluindo Brasil, e coloca estas partículas como claramente nocivas à saúde. (GUSJAR et al. 2010; KATSOUYANNI et al., USEPA, 1997; SALDIVA et al.,1994; COHEN, et al, 2017; ALY et al, 2018). A saber, um aumento na concentração das partículas MP_{10} foi associado ao aumento das internações hospitalares relacionadas

a problemas respiratórios, principalmente pneumonia (GOUVEIA & FLETCHER, 2000), com um aumento de mais de 20% durante os períodos mais poluídos (LIN et al., 1999).

Em relação a saúde, a fração orgânica dos MPs é de maior interesse já que os compostos como cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos se encontram nesta fração (AZEVEDO et al., 2002). Espécies como HPAs e nitro-HPA, altamente mutagênicos, também estão presentes nesta fração e podem ser encontradas basicamente em emissões veiculares provenientes de combustíveis fósseis (PARK et al, 2018)

Um estudo realizado na capital da Lituânia observou que nos meses de agosto e setembro de 2002 os valores de MP₁₀ foram mais elevados que no ano de 2003 no mesmo período e que isso provavelmente ocorreu devido a vários episódios de queima de biomassa na cidade no ano de 2002. Ovadnaveite (2006) também observou que nestes períodos de maior queima de biomassa foi intenso o número registros de doenças respiratórias, com valores que aumentaram cerca de 20 vezes em algumas áreas próximas às queimadas e cerca de 3 vezes em toda a cidade. A avaliação dos trabalhos acima descritos sugere que é necessário um maior número de trabalhos nessa área a fim de, entre outras possibilidades, tornar possível a elaboração de políticas de controle e monitoramento do MP mais precisas. Para se ter uma ideia do benefício que estes programas políticos podem trazer a população e a economia, Bell e colaboradores (2006) estimaram que com a implantação de programas reguladores de emissões de poluentes cerca 33 de 150.000 mortes de adultos e 3.700 mortes de crianças seriam evitadas até o ano de 2020 nas cidades de São Paulo (Brasil), Santiago (Chile) e Cidade do México (México).

1.2.4 Efeitos da Sazonalidade

Embora na região nordeste as características típicas de cada uma das quatro estações do ano não sejam claramente observadas, é possível distinguir períodos mais úmidos, que variam de dezembro a abril, sendo o mês de março de registro de maior média pluviométrica. Enquanto os demais meses são mais secos, com destaque para os meses de agosto e setembro (INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA, 2019). Períodos úmidos são caracterizados por menor presença de partículas no ar em virtude, principalmente, da precipitação úmida que acaba "lavando" a atmosfera ao carregar as espécies para o solo. Por outro lado, nos períodos secos, além de não haver essa remoção de partículas pela chuva, ainda são comuns os casos de queima de biomassa, seja por "limpeza" de terrenos, seja para facilitar a colheita de lavoras (embora a prática tenha sido proibida desde 2017) ou seja ainda por queimas acidentais em virtude de a vegetação mais seca esteja mais susceptível a combustão (CAETANO-SILA et al, 2013).

Também a intensidade solar pode variar ao longo das estações e intervir de formar distintas na formação, especialmente, de compostos secundários que envolvem reações fotocatalíticas. Características como essas e variação no deslocamento de massas de ar indicam que pode haver variabilidade química dos aerossóis ao longo das estações do ano e até mesmo entre períodos diurnos e noturnos. Se considerarmos especialmente a influência de atividades antrópicas, é possível que mesmo aerossóis oriundos de períodos dias/horários úteis sejam distintos daqueles em períodos remotos como finais de semana.

Outro fato que deve ser considerado é que geralmente os episódios de elevada poluição atmosférica e que, por muitas vezes, acabam gerando efeitos adversos à saúde, coincidem com os períodos do ano em que fatores meteorológicos e condições topográficas favorecem o acúmulo de poluentes atmosféricos o que, por usa vez, certamente pode agravar problemas respiratórios (PATERLINI, 2007). Nesse sentido Fenger (1999) propõe estudos correlacionando emissões e níveis

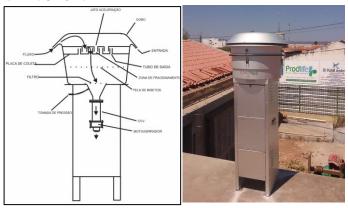
de poluição com as particularidades do ambiente. Por exemplo, ele sugere que a infraestrutura e o planejamento das cidades determinem as fontes de emissões, enquanto que as condições meteorológicas e topográficas contribuem com a dispersão e transformação do material particulado emitido na atmosfera

1.2.5 Coleta de material particulado atmosférico.

Amostragem por coletor de grande volume.

Dependendo das espécies química de interesse no MP, sua concentração pode variar bastante. As espécies iônicas, por exemplo, podem ser encontradas em concentrações diversas, dependendo da faixa de tamanho do MP analisado. Um equipamento utilizado para se conseguir material em concentrações suficientes para ser analisados é o Amostrador de Grande Volume conhecido por AGV, também como "high-volume" ou somente "hi-vol". Este equipamento aspira ar na ordem de unidades de m³ por minuto, permitindo que grande volume de material seja coletado nos filtros devidamente acoplados a ele. Este equipamento possibilita a coleta de material particulado total suspenso (PTS), de partículas inaláveis com diâmetro menor que 10 µm (MP₁₀, figura 2) ou ainda, dependendo do modelo, de partículas com diferentes tamanhos, chamado modo de impactação por cascata. O AGV com *inlet* MP10, possui um mecanismo em seu interior que faz com as partículas maiores de 10µm impactem e fiquem retidas sobre uma placa de coleta (Figura 3, a esquerda), de modo que somente as partículas menores sejam levadas pelo ar até alcançarem o filtro e serem armazenadas para coleta.

Figura 2: Esquerda – Esquema estrutural de um equipamento AGV - MP10. Direita – Foto do AGV-MP₁₀ recentemente instalado no IFE/UFCA.



Fonte: (Figura esquerda) manual energética; (Figura direta) autor

2. OBJETIVOS E METAS A SEREM ALCANÇADAS

Implementar uma base pioneira de monitoramento de qualidade do ar em relação a presença de partículas inaláveis no Cariri Cearense (Brejo Santo e Santana do Cariri (Inhumas)) em convênio com IGEO/UFRJ e viabilizar ampla divulgação dos dados à população via SEMACE.

2.1. Objetivos específicos

✓ Avaliar a qualidade do ar quanto a presença de partículas inaláveis da zona urbana de Brejo Santo (Ceará).

- ✓ Avaliar a qualidade do ar quanto a presença de partículas inaláveis no município de Santana do Cariri (Ceará)
- ✓ Identificar as trajetórias de massas de ar da qual o MP foi coletado empregando Hysplit forncecido pela National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA).
- ✓ Criar uma base de dados pioneira de presença de MP inalável, divulgá-la e disponibilizá-la para população via site da Superintendência Estadual do Meio Ambiente (SEMACE).
- ✓ Avaliar possíveis correlações de dados de internações clínicas com eventos atípicos de presença de MP₁₀
- ✓ Intensificar a parceria e colaboração com o Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IGEO/UFRJ).
- ✓ Aproximar a ciência da comunidade local/regional por meio do incentivo da educação ambiental e formação de cidadãos críticos a partir da divulgação científica dos dados obtidos.
- ✓ Viabiliziar a instalação (transferência) de uma miniestação meteorológica do grupo de pesquisa a ser instalada no campus de Brejo Santo.

3. MATERIAL E MÉTODOS

De forma resumida os procedimentos a serem seguidos ao longo do período de trabalho é apresentado no esquema da figura 3.

Coleta de MP₁₀ (Brejo Pesagem previa Santo) Formatação dos Dados e Tratamento dos filtros e dos filtros e Agrupamento Envio para SEMACE Análise Gravimétrica encaminhamendos filtros no (IGEO/UFRJ) (IFE/UFCA) to para os IFE/UFCA pontos de Coletade coleta MP₁₀ (Inhumas)

Fonte: autor

Figura 3: Esquema da sequência de atividades a serem realizadas.

Paralelamente ao monitoramento de MP₁₀ serão coletados dados junto a unidade de pronto atendimento dos municípios sobre os casos de internações clínicas. Também trajetórias das massas de ar dos períodos amostrados serão projetadas pelo site da NOAA. A seguir são dados mais detalhes.

3.1 INSTRUMENTO DE COLETA DE MATERIAL PARTICULADO

Para a coleta do material particulado atmosférico será utilizado um amostrador de grande volume para coleta de partículas inaláveis ECOTECH – 3000 (inlet PM₁₀) indicado na figura 2, cedido pelo IGEO/UFRJ, recentemente instalado no campus da UFCA. Para deposição do MP₁₀ serão utilizados filtros de fibra de vidro a serem custeados pelo proponente.

3.1.1 Locais de amostragem

As coletadas serão realizadas por instrumentos instalados no campus do Instituto de Formação de Educadores da Universidade Federal do Cariri, no município de Brejo Santo e na base da Universidade Federal do Rio de Janeiro, denominada Casa da Pedra, no minicípio de Santanda do Cariri, bairro Inhumas, ambos pontos na Região do Cariri Cearense, conforme sinalizado no mapa da figura 4. A Região do Cariri se estente por outros estados nordestinos, mas possui sua região metropolina designada no sul do estado do Ceará, representada pelo mapa da figura 4. As cidades se distanciam por 132 km via CE292 e CE293 e estão a aproximadamente 530 km da capital Fortaleza, que hoje conta com a única estação de medida de material inalável do estado.

CARIRI

ARTONINA
DO NORTE

ASSARE

CAMPOS SALES

ASSARE

CARRAFAS

OF ARRAS

Figura 4. Região do Cariri Cearense.

Fonte: Governo do Estado do Ceará (Adaptado).

3.2 COLETAS E EFEITO DA SAZONALIDADE

As coletas serão feitas semanalmente, por período a ser otimizado em função da presença de MP média no ar. No campus de Brejo Santo as coletas, calibração de equipamento e tratamento dos filtros serão efetuados por alunos bolsista de Iniciação Científica. Enquanto em Inhumas a coleta dos filtros será feita por funcionário da Casa de Pedra e os filtros amostrados enviados para Brejo Santo para tratamento gravimétrico e os devidos encaminhamentos. Além das coletas semanais, serão realizadas campanhas de amostragens em períodos caracterizados pelo baixo e alto índice pluviométrico, a saber: agosto/setembro (período seco) e março/abril (período úmido). A duração de cada campanha, bem como o volume de ar amostrado serão definidos conforme características do local. Havendo material particulado suficiente, também pretendem-se avaliar a amostragem em período noturno e diurno, separadamente. Atividades industriais, circulação de veículos e o transporte de massas de ar podem ser significativamente diferentes ao longo do dia e noite podendo afetar a concentração e composição química de material particulado de maneira distinta (CAETANO-SILVA et al, 2013).

3.3. TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

3.3.1 Análise gravimétrica

Todos os filtros devem ser previamente armazenados 24h em dessecador e então pesados em balança analítica antes das coletas. Após cada coleta os filtros serão novamente armazenados 24 horas em dessecador e então pesados em balança analítica. A diferença entre as massas finais e iniciais indica a a massa de ass indicam a massa de material particulado coletado com diâmetro inferior a 10μm. a massa de MP coletada. Todos os filtros coletados serão fracionados. Frações destinadas às análises química de íons serão condicionados em sacos plásticos tipo "ziplock" e refrigerados à -4°C. Frações estoques serão mantidas em envelopes de celulose, em condições ambientes, ao abrigo do Sol e umidade.

3.3.2 Análise Química

A presença de alguns íons majoritários solúveis pode indicar possíveis fontes típicas de MP. Espécies ricas em cálcio e magnésio, por exemplo, sugerem a presença de partículas primárias provenientes de ressuspensão de solo, enquanto a presença de íons sulfato e amônio são característicos de espécies secundárias, resultado de reações atmosféricas (LIU e MAUZERALL, 2007; CAETANO-SILVA et al, 2013). A análise de íons será feita no Instituto de Química da Universidade Paulista Júlio de Mesquita Filho (IQ-UNESP). Para isso os filtros contendo as amostras serão refrigerados a temperatura próxima de -14°C. Para extração dos íons solúveis do material particulado utilizar-se-á uma fração do filtro, a qual será solubilizada em água deionizada e submetida à agitação. As soluções serão utilizadas para a determinação cromatográfica utilizando equipamento Dionex/Thermo Scientific ICS-5000 em modo simultâneo (a mesma amostra é utilizada para determinação de cátions e ânions), com sistema de autos supressão e detecção por condutividade.

3.4 PARÂMETROS METEOROLÓGICOS E MASSAS DE AR.

Parâmetros meteorológicos, como temperatura, precipitação, velocidade do vento e umidade relativa do local de coleta serão obtidos pelo Centro de Previsão do Tempo e Estudos Climáticos – CPTEC, e pela miniestação meteorológica de nosso grupo de pesquisa que também está sendo instalado no local. Trajetórias e deslocamento de massas de ar serão obtidas pelo site da *National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)*, empregando o modelo de trajetória *Hysplit* (NOAA, 2019).

3.5 DADOS DE INTERNAÇÕES E ANÁLISES EXPLORATÓRIAS

Serão buscados dados de internações na cidade de Brejo Santo junto as unidades de pronto atendimento e, sendo possível, também no bairro e Inhumas de Santana do Cariri. Serão selecionados somente os casos relativos as queixas por problemas respiratórios. Para análise exploratória dos dados será feito um estudo por análise hierárquica de agrupamentos (AHA), do inglês HCA "*Hierarchical Cluster Analysis*" e Análise de Componente Principal, do inglês PCA "*Principal Componets Analysis*" relacionando as respectivas internações com os valores obtidos de MP₁₀ e umidade relativa do ar (TOWNEND, 2009). Para tanto, serão avaliadas valores de médias mensais, com o objetivo de avaliar possíveis efeitos no organismo humano que possa ter sido resultado de uma resposta física não imediata (PATERLINI, 2007).

4. PRINCIPAIS CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFCAS, TECNOLÓGICAS OU DE INOVAÇÃO DA PROPOSTA;

A criação de base de dados sobre qualidade de ar no Cariri Cearense, será pioneira no que tange a determinação de partículas inaláveis (MP₁₀). Será também uma das poucas fontes de informação em todo o Nordeste sobre a presença destas partículas, haja vista o baixo conteúdo disponível na literatura sobre estas espécies e menor ainda o número de estações de monitoramento, considerando que no próprio estado do Ceará foi reativada a única estação de monitoramento no estado somente em janeiro de 2019 (menos de 2 meses atrás) em Fortaleza.

Estes estudos fortalecerão o convênio da UFCA com o Instituto de Geociências da UFRJ, um instituto reconhecido pelos seus estudos da atmosfera e que poderá auxiliar o aprofundamento de novas pesquisas relacionadas à qualidade de ar do Cariri. Bem como propiciar o intercâmbio entre discentes que poderão adquirir experiência e melhorar a qualidade dos recursos humanos da região.

Considerando a complexidade da composição atmosférica e efeitos no ambiente, fica evidente que conhecer as principais fontes de material particulado, também de gases presentes na atmosfera, quando possível, e criar um modelo local próprio é essencial para prover informações para um melhor entendimento da interação entre partículas atmosféricas, seus efeitos na saúde pública e sobre o clima. Elaborar modelos próprios é indispensável para a construção de estratégias de controle que visam a redução de emissões de compostos poluentes para a atmosfera com consequente ganho ambiental. Ainda nessa questão ambiental, em especial em estudos sobre a atmosfera, é importante que cada região estude e construa o seu próprio modelo local e apresente suas particularidades, pois modelos feitos para um determinado ambiente quase sempre não servem para outro. Uma lei ambiental elaborada sobre um modelo "importado" quase sempre está fadada ao insucesso (FINLAYSONPITTS E PITTS, 2000; PATERLINI, 2007). Este estudo traz a oportunidade de se construir modelos que reflitam as particularidades do Cariri, cujas características atmosféricas podem diferir significativamente dos atuais pontos de monitoramento (quando existentes) do Nordeste, normalmente localizados em capitais litorâneas. Estes locais possuem umidade relativa do ar, índices de precipitação e fontes poluentes que podem variar completamente da região Cariri Cearense. Pensar nestes locais como padrões similares de qualidade do ar pode levar a informações pouco realistas e que induzam a população e órgãos governamentais a interpretações equivocadas.

Outrossim, estes dados poderão subsidiar o entendimento de problemas associados a estas partículas na região, sejam eles de cunho ambiental ou de saúde pública. Também servirá como referência para direcionar pesquisadores em buscas mais específicas acerca do problema. Em alguns estados, como São Paulo, foram feitas pesquisas que indicaram correlação positiva entre o número de internações/atendimentos hospitalares de pacientes com quadros de problemas respiratórios e eventos de poluição aguda (SALDIVA et al, 1994). Outra consequência decorrente de resultados de pesquisas científicas que identificaram fontes de emissão de partículas finas e seus danos à saúde, foi a adoção pioneira pela CETESB em diferenciar limites para estas partículas finas (<2,5 μm), das partículas inaláveis (<10μm) e de particulado total em suspensão (PTS), enquanto o CONAMA ainda mantinha a resolução 05/1989 e 03/1990 que previa limites somente para PTS e inaláveis (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 1989 E 1990). Mas como consequência destas pesquisas uma nova resolução foi publicada em novembro de 2018, com padrões de qualidade do ar mais rígidos e valores distintos para as frações de partículas (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2018). Acredita-se que este trabalho incite um programa contínuo de monitoração e viabilize pesquisas significativas como as que ocorreram em São Paulo. O próximo passo, será estender a base de dados de internações do município de Brejo Santo para outras cidades próximas. Isso seria facilitado buscando estabelecer parceria, por exemplo, com o curso de medicina da UFCA para realizar acompanhamentos junto aos hospitais da região a fim de relacionar condições de qualidade do ar com o agravamento de internação clínicas devido a problemas respiratórios, trazendo um panorama ainda não estabelecido para os efeitos da qualidade do ar na região do Cariri Cearense.

Outro ponto de destaque é que estes dados de monitoramento irão alimentar periodicamente o site da Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará (SEMACE) fornecendo dados de MP₁₀ de Brejo Santo e Santana do Cariri. Esta possibilidade foi viabilizada pelo convênio da UFCA com a UFRJ, que por sua vez iniciou diretamente este contato com a SEMACE. A divulgação destas informações possibilitará o planejamento e alocação de outras estações de monitoramento na região, podendo inclusive nortear o direcionamento de ações sobre a saúde da população. O fácil acesso destes dados pela população contribuirá ainda para uma maior divulgação científica e do papel importante da universidade em trazer a população informações que nem sempre são fornecidas pelo governo. Por conseguinte, estas informações incentivam o exercício da educação ambiental e formação de cidadão mais críticos.

Cronograma de Atividades: Março / 2019 – Fevereiro / 2020.

	2019						2020					
Atividade	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Jan	Fev
Seleção de bolsistas e treinamento de utilização e calibração do equipamento de AGV												
Treinamento de bolsistas para utilização e calibração da miniestação meteorológica.	X	X										
Estudo e projeção de massas de ar via NOAA			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Amostragem de monitoramento de MP	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Campanha de coleta para estudo sazonal (Período úmido e período seco)	X	X				X	X					
Coleta e levantamento estatístico de atendimentos na UPA de Brejo Santo relacionados a queixas respiratórias.	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Submissão de amostras para análises químicas (IQ/UNESP)				X					X			
Tratamento de dados, redação de artigos e participação em Eventos Científicos		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Redação de Relatório Final												X

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; ROCHA, G. O. da. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in southeastern Brazil. **Atmos. Environ.**, v. 38, p. 5025-5038, 2004.

ALY, et al. The 2016 global and national burden of diabetes mellitus attributable to $PM_{2.5}$ air pollution, **The Lancet Planetary Health**, 2018, v. 2, n. 7, 301-312.

AZEVEDO, D. A.; SANTOS, C. Y. M. dos; AQUINO NETO, F. R. Identification and seasonal variation of atmospheric organic pollutants in Campos dos Goytacazes, Brazil. **Atm. Environ.**, v. 36, p. 2383-2395, 2002.

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

BELL, M. L.; et al. The avoidable health effects of air pollution in three Latin American cities: Santiago, São Paulo, and Mexico City. **Environ. Research,** v. 100, p. 431-440, 2006.

BOWE B, XIE Y, LI T, YAN Y, XIAN H, AL-ALY Z. Associations of ambient coarse particulate matter, nitrogen dioxide, and carbon monoxide with the risk of kidney disease: a cohort study. **Lancet Planet Health** 2017(a); v. 1; p. 267–276.

BOWE B, XIE Y, LI T, YAN Y, XIAN H, AL-ALY Z. Particulate matter air pollution and the risk of incident ckd and progression to ESRD. **J Am Soc Nephrol** 2017 (b); n. 29, p 218–230.

CAETANO-SILVA, L. C. et al. An analysis of diurnal cycles in the mass of ambient aerosols derived from biomass burning and agro-industry. **J. Geophys. Res.**; v. 118, p. 8675–8687, 2013.

COHEN AJ, BRAUER M, BURNETT R, ET AL. Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to ambient airpollution: an analysis of data from the Global Burden of Diseases Study 2015. **Lancet** 2017; 389: 1907–18.

COLBECK, I.; LAZARIDIS, M. Aerosol and environmental pollution. **Naturwissenschaften**, v. 97, p. 117-131, 2010.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Padrões de qualidade do ar** (2013). Disponível em https://cetesb.sp.gov.br/ar/padroes-de-qualidade-do-ar/ Acesso em: Mar/2019.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). 2012. **Publicações e relatórios**. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar>. Acesso em: 26 jul. 2013.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução n. 491, de 19 de novembro de 2018.** Dispõe sobre padrões de qualidade do ar.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução nº 3, de 28 de junho de 1990.** *Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR.*

- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução nº 5, de 15 de junho de 1989.** Dispõe sobre o Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar PRONAR.
- DUAN, L. et al. Acid deposition in Asia: Emissions, deposition, and ecosystem effects. **Atm. Environ.**, 2016, v. 146, p. 55-69.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Particulate Matter (PM)**. Disponível em: < http://www.epa.gov/airquality/particlepollution/>. Acesso: 26 jul. 2013.
- FENGER, J. Urban air quality. **Atm. Environ,** v. 33, p. 4877-4900, 1999.
- FIELD, C. B. et al. A special report of working groups I and II of the intergovernmental panel on climate change: glossary of terms. Cambridge: Cambridge University Press, 2012.
- FINLAYSON-PIITS, B. J.; PITTS, J. N. Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments and applications. San Diego: Academic Press, 2000.
- FREITAS, S. R. et al. Monitoring the transport of biomass burning emissions in South America. **Environ. Fluid Mech.**, v. 5, p. 135-167, 2005.
- GARCIA, G.; CARDOSO, A. A.; SANTOS. O. A. M.; Da escassez ao estresse do planeta: um século de mudanças no ciclo do nitrogênio. **Quim. Nova**, v. 36, n. 9, p.1468-1476, 2013.
- GOUVEIA, N.; FLETCHER, T. Time series analysis of air pollution and mortality: effects by cause, age and socioeconomic status. **J. Epidemiol. Comm. Hlth.**, v. 54, p. 750-755, 2000.
- GRANTZ, D. A.; GARNER, J. H. B.; JOHNSON, D. W. Ecological effects of particulate matter. **Environ. Internat.**, v. 29, p. 213-239, 2003.
- GUSJAR, B. R. et al. Human health risks in megacities due to air pollution. **Atmos. Environ.**, v. 44, p. 4606-4613, 2010.
- HARMENS, H. at al. Air Pollution and Vegetation. ICP Vegetation Annual Report **2015/2016**. Ucrânia: DEFRA, 2016. 35 p.
- HATCH, C. D.; GRASSIAN, V. H. Applications of analytical techniques in laboratory studies of the chemical and climatic impacts of mineral dust aerosol in the Earth's atmosphere. **J. Environ. Monit.**, v. 10, p. 919-934, 2008.
- HEGG, D. A.; BAKER, M. B..; Nucleation in the atmosphere, 2009, **Rep. Prog. Phys.** n. 72, p. 056801-056822.
- HEWITT, C. N.; DAVISON, B. M. Formation of aerosol particles from biogenic precursors. In: HARRISON, R. M.; VAN GRIEKEN, R. E. (Ed.). **Atmospheric particles**. Chichester: Wiley & Sons, 1998. v. 5, p. 369-384.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Indicadores**. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/mapa_site/mapa_site.php#populacao. Acesso em: 12mai. 2017.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). **Gráficos Climatológicos.** Disponível em http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/graficosClimaticos Acesso: Jan/2019.

INTERNATIONAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Fourth assessment report "Climate Change 2007". Geneva, 2007. Disponível em: <www.ipcc.ch>. Acesso em: ago/2016.

LELIEVELD, J.; et al. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. **Nature**; 525: 367–71, 2015.

LIU, J. F.; MAUZERALL, D. L. Potencial influence of inter-continental transport of sulfate aerosols on air quality. **Environ. Res. Lett.**, v. 2, n. 4, p. 045029-045036, 2007.

MACHADO, C. M. D.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Atmospheric emission of reactive nitrogen during biofuel ethanol production. **Environ. Sci. Technol.**, v. 42, p. 381-385, 2008.

MAGRIN, G. et al. Impacts, adaptation and vulnerability. In: PARRY, M. L. et al. (Ed.). **Climate Change 2007**. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. p. 581-615.

MALM, W. C. et al. Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extrinction in the United States. **J. Geophys. Res.**, v. 99, p. 1347-1370, 1994.

MARON, D. M.; AMES, B. N. Revised methods for Salmonella mutagenicity test. **Mutation Res.**, v. 113, p. 173-215, 1983.

MARTINS, L. C. et al. Air pollution and emergency room visits due to chronic lower respiratory diseases in the elderly: an ecological time-series study in São Paulo, Brazil. **J. Occup. Environ. Med.**, v. 44, p. 622-627, 2002.

MATTHIAS-MASER, S.; JAENICKE, R. The size distribution of primary biological aerosol particles with radii $>0.2 \mu m$ in an urban / rural influenced region. **Atmos. Res.**, v. 39, p. 279-286, 1995.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (2014) - **1º Diagnóstico da Rede de Monitoramento da Qualidade do Ar no Brasil**. Instituto de Energia e Meio Ambiente. 277 p. Disponível em: http://www.mma.gov.br/images/arquivo/80060/Diagnostico_Re_de_Monitoramento_da_Qualidade_do_Ar.pdf) Acesso: mar/2019.

NOAA - NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION. **Air Resources Laboratory** – **Hysplit.** Disponível em < https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php> Acesso em: mar. 2019

OSTRO, B. et al. The effects of components of fine particulate air pollution on mortality in California: results from CALFINE. **Environ. Health Perspect.**, v.115, p.13-19, 2007.

OVADNAVEITE, J.; KVIETKUS, K.; MARSALKA, A. 2002 summer fires in Lithuania: impact on the Vilnius city air quality and the inhabitants health. **Sci. Total Environ.**, v. 356, p. 11-21, 2006.

PANDIS, S. N. et al. Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and β -pinene. **Atmos. Environ.**, v. 25A, p. 997-1008, 1991.

PARK, C. G.; et al. Comparison of Mutagenic Activities of Various Ultra-Fine Particles. **Toxicol. Res.,** v. 34, n. 2, p. 163-172, 2018.

PATERLINI, Willian César. Fontes e composição das partículas atmosféricas na área urbana e rural da região central do Estado de São Paulo. 2007. 68 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química., 2007.

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

PÖSCHL, U. et al. Rain forest aerosol nuclei of clouds in the Amazon. **Science**, v. 39, p. 1513-1516, 2010.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SALDIVA, P.; et al. Association between air pollution and mortality due to respiratory diseases in children in São Paulo, Brazil: a preliminary report. **Environ. Res.,** v. 65, p. 218-225, 1994.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. New York: John Wiley & Sons, 1998.

SUTHERLAND, J; et al. Brooktrout Lake Case Study: Biotic Recovery from Acid Deposition 20 Years after the 1990 Clean Air Act Amendments. **Environ. Sci. & Techn.**, 2015, v. 49, n. 5, p. 2665-2674

TOWNEND, J. **Practical statistics for environmental and biological scientists**. Chinchester: John Wiley & Sons, 2009.

TWOMEY, S. Influence of pollution on shortwave albedo of clouds. **J. Atmos. Sci.**, v. 34, p. 1149-1152, 1977.

USEPA, US National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter. **Final Rule.** United States Environmental Protection Agency/40 CFR part 50. Federal Register 62, N° 138, July, 1997.

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