



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ALINE SANTOS DE ALMEIDA**

**DISTRIBUIÇÃO DE MANGANÊS E OUTROS ELEMENTOS TRAÇO NO  
MATERIAL PARTICULADO FRACIONADO POR TAMANHO, PARTICULADO  
TOTAL - PTS E PARTICULADO RESPIRÁVEL- PM<sub>2,5</sub> NA ÁREA DE  
INFLUÊNCIA DE UMA METALURGIA Fe-Mn**

**Salvador/BA  
2022**

**ALINE SANTOS DE ALMEIDA**

**DISTRIBUIÇÃO DE MANGANÊS E OUTROS ELEMENTOS TRAÇO NO  
MATERIAL PARTICULADO FRACIONADO POR TAMANHO, PARTICULADO  
TOTAL-PTS E PARTICULADO RESPIRÁVEL- PM<sub>2,5</sub> NA ÁREA DE INFLUÊNCIA  
DE UMA METALURGIA Fe-Mn**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Química da Universidade Federal da Bahia.

**Orientadora:** Profa. Dra. Vânia Palmeira Campos

**Coorientador:** Prof. Dr. Rennan Geovanny O. Araujo

Salvador/BA  
2022



TERMO DE APROVAÇÃO

ALINE SANTOS DE ALMEIDA

"DISTRIBUIÇÃO DE MANGANÊS E OUTROS ELEMENTOS TRAÇO NO MATERIAL PARTICULADO FRACIONADO POR TAMANHO, PARTICULADO TOTAL- PTS E PARTICULADO RESPIRÁVEL- PM<sub>2,5</sub> NA ÁREA DE INFLUÊNCIA DE UMA METALURGIA DE FE-MN."

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Profª. Dra. Vania Palmeira Campos

Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araujo

Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Franciele Oliveira Campos da Rocha

Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal de Roraima

Profª. Dra. Maria Cristina Solci

Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)  
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Silvânio Silvério Lopes da Costa

Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal de Sergipe

Profª. Dra. Elizabeth da Rocha Couto

Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Centro Universitário Jorge Amado

Salvador, 07 de fevereiro de 2023

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

A447 Almeida, Aline Santos de

Distribuição de manganês e outros elementos traço no material particulado fracionado por tamanho, particulado total-PTS e particulado respirável - PM<sub>2,5</sub> na área de influência de uma metalurgia Fe-Mn/ Aline Santos de Almeida. – Salvador, 2022. 133 f.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Vânia Palmeira Campos

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, 2022.

1. Química Analítica. 2. Manganês. 3. Metalurgia. I. Campos, Vânia Palmeira. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDU 543

## AGRADECIMENTOS

À Deus pela minha criação, por ter me dado amor, saúde, coragem e sabedoria para alcançar os meus objetivos;

Aos meus Pais Luis e Rita (in memoriam), por todo amor, dedicação e educação;

Ao meu esposo Danilo e ao meu filho Arthur Felipe por todo seu amor, companheirismo, paciência nos momentos que estive ausente;

Ao meu irmão Alan pelo apoio e incentivo;

A todos os meus familiares pelo carinho, amizade e incentivo;

As minhas amigas Rosana, Patrícia e Juliana pela amizade e apoio constante;

À UFBA/Instituto de Química/Programa de Pós-Graduação em Química;

A minha orientadora, Profa. Dra. Vânia Campos pela sabedoria, paciência, disponibilidade e que acreditou no meu trabalho e estudo, sempre me apoiando, contribuindo para conclusão de mais uma etapa da minha vida.

À UFBA/Instituto de Geociências/ Núcleo de Estudos Ambientais (NEA)/Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO);

Ao Prof. Dr. Rennan Araujo por todo apoio e colaboração com execução e desenvolvimento do trabalho;

A todos os professores da UFBA que contribuíram para minha formação profissional e pessoal;

Aos colegas do LAQUAM pelo apoio dado para realização das amostragens e análises;

Aos alunos do Prof. Dr. Rennan Araujo, Felipe, Sidimar e Samir pelas contribuições nas amostragens e análises;

Aos colegas do trabalho, em especial Debora, Miguel e Mary pelo incentivo, compreensão e apoio.

A todos o meu muito obrigado e gratidão!

## RESUMO

O minério de manganês é essencial para a produção de ferroligas à base de manganês e produção de aço na indústria siderúrgica. Apesar de ser um elemento essencial ao homem, atuando na formação dos ossos e tecidos, função reprodutiva e metabolismo de carboidratos e lipídios, a exposição crônica ao Mn afeta principalmente o sistema nervoso central. A metalurgia Fe-Mn é uma fonte potencial de emissão do referido metal e o conhecimento da sua distribuição, bem como de outros elementos traço em faixas de tamanho de partículas atmosféricas é de grande importância na caracterização do risco ao qual uma população pode estar exposta. Neste trabalho foi determinado Mn e outros elementos traço (Co, Cd, Ni, Cu, Se e Pb) no material particulado atmosférico (MP) fracionado por tamanho, material particulado total em suspensão (PTS) e particulado respirável ( $PM_{2,5}$ ) em três pontos situados no município onde se encontra uma metalurgia Fe-Mn (Simões Filho) e em um ponto situado em Salvador/BA, bairro Imbuí, uma área urbana afastada da indústria, além de um ponto em área rural de Tobias Barreto/SE, considerado estação *background*. As medidas foram feitas entre março e outubro de 2017. Para a coleta do MP foram utilizados os seguintes equipamentos: Impactador em cascata, tipo Berner de 6 (seis) estágios; Amostrador de Pequeno Volume (APV) para  $PM_{2,5}$ ; Amostrador Portátil de Médio Volume para PTS. Os elementos traço Mn, Ni, Cu, Se e Pb foram determinados no MP fracionado por tamanho através de Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), sendo determinados também no PTS e  $PM_{2,5}$  Co e Cd, além daqueles elementos. O Mn, como era esperado, apresentou concentrações médias mais altas no MP amostrado das três formas diferentes, nas estações mais próximas da metalurgia: Simões filho – Área Urbana (SF-AU), Cotegipe (COT) e Mapele (MAP). A fração fina do MP apresentou para todas as localidades percentual de Mn alto variando de 71-85%, correspondendo a  $12\text{ ng m}^{-3}$  nas estações Imbuí e TB, estação *background*, a  $561\text{ ng m}^{-3}$  na estação mais próxima (1,4 km), à jusante da metalurgia (COT), ultrapassando a recomendação da Organização Mundial de Saúde (OMS) de  $150\text{ ng m}^{-3}$ . Nas estações Imbuí, em Salvador e TB, o Mn apresentou concentração média mais baixa que o limite de quantificação do método em todas as frações de tamanho do MP. A fração fina do MP amostrado no impactador (0,06-1,7  $\mu\text{m}$ ) apresentou percentual médio de elementos quantificados (Mn, Ni, Cu e Pb) em todas as localidades variando entre 65% referente ao Ni na estação Imbuí e 92% referente ao Pb em COT. À exceção do Ni, a atmosfera da estação *background* (TB), apresentou os percentuais mais baixos para os outros elementos no MP fracionado por tamanho. O Mn apresentou no PTS as concentrações médias mais altas em SF-AU ( $112\text{ ng m}^{-3}$ ), MAP ( $803\text{ ng m}^{-3}$ ) e COT ( $1697\text{ ng m}^{-3}$ ), estando nas duas últimas estações de 5 a 11 vezes acima do limite recomendado pela OMS. Também no  $PM_{2,5}$  ultrapassou esse limite em SF-AU e COT ( $155$  e  $537\text{ ng m}^{-3}$ ), o que pode agravar mais ainda a saúde da população, em função da maior facilidade de penetração das partículas menores no trato respiratório. O Cd só foi quantificado no PTS e no  $PM_{2,5}$  em COT ( $5,7$  e  $6,3\text{ ng m}^{-3}$ , respectivamente), ambos acima do padrão anual de  $5\text{ ng m}^{-3}$  estabelecido pela União Européia. As maiores concentrações de Pb no PTS foram encontradas nas estações mais próximas da metalurgia, o que assegura ser esta sua principal fonte. Tanto no PTS como no  $PM_{2,5}$  o Cu apresentou concentrações médias mais altas nas áreas com influência urbana (Simões Filho e Imbuí) devendo estar também relacionado a emissões

veiculares. O perfil de contribuição de risco (LCR), para os diferentes locais, mostraram que Cd é responsável por 100% do risco total carcinogênico em relação à exposição à PTS, na área de influência da metalurgia. Em relação à PM<sub>2,5</sub>, Cd e Ni são responsáveis por 58% e 42%, respectivamente. Pb, considerando PTS e Cd, considerando PM<sub>2,5</sub>, mostraram probabilidade de risco não carcinogênico mais alto para todas as faixas etárias (bebês, crianças e adultos), principalmente na área urbana de Simões Filho e em Cotegipe, local de amostragem mais próximo e à jusante da metalurgia. Para o Mn não foi encontrado risco não carcinogênico em nenhuma das localidades, apesar das concentrações médias acima da recomendação da OMS no PTS e PM<sub>2,5</sub>. Os resultados mostraram ainda que adultos são mais susceptíveis ao provável risco de câncer do que crianças e bebês, certamente relacionado com o tempo de exposição considerado para cada faixa etária. O maior risco médio de câncer calculado para a população foi  $6,69 \times 10^{-6}$ , encontrado em Cotegipe associado ao Cd. Na análise de componentes principais foi observada provável associação dos elementos traço Mn, Cd e Pb com as emissões atmosféricas oriundas da metalurgia Fe-Mn.

**Palavras-chave:** Material Particulado Atmosférico; Manganês; Elementos Traço; Metalurgia Fe-Mn; Avaliação de Riscos à Saúde Humana; ICP-MS.

## ABSTRACT

Manganese ore is essential for the production of manganese-based ferroalloys and steel production in the steel industry. Despite being an essential element for man, acting in the formation of bones and tissues, reproductive function and metabolism of carbohydrates and lipids, chronic exposure to Mn mainly affects the central nervous system. Fe-Mn metallurgy is a potential source of emission of this metal and the knowledge of its distribution, as well as of other trace elements in atmospheric particle size ranges, is of great importance in characterizing the risk to which a population may be exposed. In this work, Mn and other trace elements (Co, Cd, Ni, Cu, Se and Pb) were determined in atmospheric particulate matter (MP) fractionated by size, suspension total particulate matter (PTS) and breathable particulate matter (PM<sub>2,5</sub>) at three points located in the municipality where is a metallurgy Fe-Mn (Simões Filho) and at a point located in Salvador-BA, Imbuí neighborhood, an urban area far from industry, in addition to a point in the rural area of Tobias Barreto-SE, considered a background station. Measurements were taken between March and October 2017. The following equipments were used to collect MP: cascade impactor, Berner type, with 6 (six) stages; Small Volume Sampler (APV) for particles up to 2,5 micrometers (PM<sub>2,5</sub>); Portable Medium Volume Sampler for Total Particles – PTS. The trace elements Mn, Ni, Cu, Se and Pb were determined in the MP fractionated by size using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), also being determined in the PTS and PM<sub>2,5</sub> Co and Cd, in addition to those elements. Mn, as expected, showed higher average concentrations in the particulate matter sampled in the three different ways, at the stations closest to the metallurgy: Simões Filho – Área Urbana (SF-AU), Cotegipe (COT) and Mapele (MAP). The fine fraction of MP showed a high Mn percentage for all locations ranging from 71-85%, corresponding to 12 ng m<sup>-3</sup> at the Imbuí and Tobias Barreto (TB), background station to 561 ng m<sup>-3</sup> at the closest (1,4 km), downstream of the metallurgy (COT), exceeding the WHO recommendation (150 ng m<sup>-3</sup>). At the Imbuí stations, in Salvador and TB (background station), Mn showed an average concentration lower than the quantification limit of the method in all size fractions of MP atmospheric. The fine fraction of particulate matter sampled in the impactor (0,06-1,7 µm) showed an average percentage of quantified elements (Mn, Ni, Cu and Pb) in all locations ranging between 65% referring to Ni at the Imbuí station and 92% referring to Pb in COT. With the exception of Ni, the atmosphere of the background station (TB), presented the lowest percentages for the other elements in the MP fractionated by size. Mn presented in the PTS the highest average concentrations in SF-AU (112 ng m<sup>-3</sup>), MAP (803 ng m<sup>-3</sup>) and COT (1697 ng m<sup>-3</sup>), being in the last two stations from 5 to 11 times above the limit recommended by the WHO. Also in PM<sub>2,5</sub>, this limit was exceeded in SF-AU and COT (155 and 537 ng m<sup>-3</sup>), which may further aggravate the health of the population, due to the greater ease of penetration of smaller particles into the respiratory tract. Cd was only quantified in PTS and PM<sub>2,5</sub> in TOC (5,7 and 6,3 ng m<sup>-3</sup>, respectively), both above the annual standard of 5 ng m<sup>-3</sup> established by the European Union. The highest concentrations of Pb in the PTS were found in the stations closest to the metallurgy, which ensures that this is its main source. Both in PTS and in PM<sub>2,5</sub> Cu showed higher average concentrations in areas with urban influence (Simões Filho and Imbuí) and must also be related to vehicular emissions. The risk contribution profile (LCR) for the different locations showed that Cd is responsible for 100% of the total carcinogenic risk in relation to

exposure to PTS, in the area of influence of metallurgy. Regarding PM<sub>2,5</sub>, Cd and Ni are responsible for 58% and 42%, respectively. Pb, considering PTS and Cd, considering PM<sub>2,5</sub>, showed a higher non-carcinogenic risk probability for all age groups (infants, children and adults), mainly in the urban area of Simões Filho and in Cotegipe, the closest sampling site and downstream of metallurgy. For Mn, no non-carcinogenic risk was found in any of the locations, despite the average concentrations above the WHO recommendation in PTS and PM<sub>2,5</sub>. The results also showed that adults are more susceptible to the probable risk of cancer than children and babies, certainly related to the exposure time considered for each age group. The highest average cancer risk calculated for the population was  $6,69 \times 10^{-6}$ , found in Cotegipe associated with Cd. In the analysis of principal components probable association of trace elements Mn, Cd and Pb with atmospheric emissions from Fe-Mn metallurgy.

**Keywords:** Atmospheric Particulate Matter; Manganese; Trace Elements; Metallurgy Fe-Mn; Human Health Risk Assessment; ICP-MS.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> Poluentes primários e secundários na atmosfera.....	22
<b>Figura 2</b> Comparação entre os diferentes tamanhos de material particulado.....	26
<b>Figura 3</b> Esquema idealizado da distribuição de tamanho de aerossol .....	29
<b>Figura 4</b> Tempo de residência das partículas.....	30
<b>Figura 5</b> Relação entre o tamanho aerodinâmico das partículas e as regiões de deposição no sistema respiratório humano.....	40
<b>Figura 6</b> Localização dos três pontos de amostragem em Simões Filho.....	59
<b>Figura 7</b> Localização do ponto de amostragem no bairro do Imbuí, Salvador.....	59
<b>Figura 8</b> Impactador em cascata tipo Berner (seis estágios).....	61
<b>Figura 9</b> Impactador em cascata montado - vista dos estágios do impactador em cascata e filtros.....	61
<b>Figura 10</b> Concentração média dos elementos traço no material particulado fracionado por tamanho por estação em $\text{ng m}^{-3}$ , março - outubro/2017.....	75
<b>Figura 11</b> Percentual médio de manganês nas frações fina e grossa do material particulado atmosférico nas diferentes localidades (15/03 – 14/10/2017).....	76
<b>Figura 12</b> Percentual médio de níquel nas frações fina e grossa do material particulado atmosférico nas diferentes localidades (15/03 – 14/10/2017).....	78
<b>Figura 13</b> Percentual médio de cobre nas frações fina e grossa do material particulado atmosférico nas diferentes localidades (15/03 – 14/10/2017).....	80
<b>Figura 14</b> Percentual médio de chumbo nas frações fina e grossa do material particulado atmosférico nas diferentes localidades (15/03 – 14/10/2017).....	82
<b>Figura 15</b> Concentração média de elementos traço no PTS nas diferentes localidades (15/03 – 14/10/2017).....	85
<b>Figura 16</b> Concentração média de elementos traço no material particulado respirável – $\text{PM}_{2,5}$ nas diferentes localidades (15/03 – 14/10/2017).....	87
<b>Figura 17</b> Índice de risco (HI) não carcinogênico relacionado à Co, Cd, Ni, Se, Pb, Cu e Mn para diferentes faixas etárias: bebês (a), crianças (b) e adultos (c) nos diferentes locais de estudo.....	91
<b>Figura 18</b> Gráfico de pesos para os dois primeiros componentes principais para as amostras de PTS.....	96

<b>Figura 19</b> Gráfico de escores para as duas PC referentes as concentrações de Cd, Co, Cu, Mn, Ni e Pb para PTS.....	97
<b>Figura 20</b> Gráfico de pesos para os dois primeiros componentes principais para as amostras de PM <sub>2,5</sub> .....	98
<b>Figura 21</b> Gráfico de escores para as duas PC referentes às concentrações de Cd, Co, Cu, Mn, Ni e Pb para PM <sub>2,5</sub> .....	99
<b>Figura 22</b> Gráfico de escores para as duas PC referentes às frações das partículas coletadas em Simões Filho, Salvador e Tobias Barreto.....	100
<b>Figura 23</b> Gráfico de escores para as amostras de partículas fracionadas coletadas em Simões Filho, Salvador e Tobias Barreto.....	101

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1</b> Termos utilizados para MP atmosférico em função do tamanho das partículas..	26
<b>Quadro 2</b> Partículas finas e grossas: características de fontes de emissão.....	34
<b>Quadro 3</b> Relação entre tamanho da partícula e sua deposição no sistema respiratório..	40
<b>Quadro 4</b> Descrição dos pontos amostrais.....	58

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> Padrões de Qualidade do Ar referentes ao material Particulado Atmosférico – Resolução CONAMA N° 491/2018.....	53
<b>Tabela 2</b> Padrões estabelecidos para metais na Portaria INEMA n° 16.507/2018.....	54
<b>Tabela 3</b> Valores-guia recomendados pela OMS em 2021.....	54
<b>Tabela 4</b> Valores de referência adotados pela União Européia.....	55
<b>Tabela 5</b> Valores de referência adotados pela União Européia.....	55
<b>Tabela 6</b> Padrões Nacionais de Qualidade do Ar Ambiente (NAAQS).....	56
<b>Tabela 7</b> Equação da reta e coeficiente de correlação para cada elemento determinado por ICP-MS.....	67
<b>Tabela 8</b> Estimativa do limite de detecção (LD) e quantificação (LQ), em ng m <sup>-3</sup> para a metodologia ICP-MS na determinação de elementos traço em amostras de material particulado fracionado por tamanho.....	67

<b>Tabela 9</b> Limite de detecção (LD) e quantificação (LQ), em $\text{ng m}^{-3}$ para a metodologia ICP-MS na determinação de elementos traço em amostras de PTS.....	68
<b>Tabela 10</b> Limite de detecção (LD) e quantificação (LQ), em $\text{ng m}^{-3}$ para a metodologia ICP-MS na determinação de elementos traço em amostras de $\text{PM}_{2,5}$ .....	68
<b>Tabela 11</b> Valores certificado, encontrado, RSD e concordâncias para análise do CRM de MP atmosférico (BCR 176) após aplicação do procedimento de extração ácida assistida por bloco digestor por ICP-MS.....	69
<b>Tabela 12</b> Valores recomendados na equação para cálculo da dose diária de exposição.	70
<b>Tabela 13</b> Concentração média de elementos traço no material particulado fracionado por tamanho em $\text{ng m}^{-3}$ e (%) de tamanho de partícula. Média do período: março – outubro/2017.....	74
<b>Tabela 14</b> Concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ ) dos elementos traço no material particulado $\text{PM}_{2,5}$ e PTS neste trabalho e em vários locais do mundo.....	88
<b>Tabela 15</b> Estimativa de riscos não carcinogênicos (HQ) e carcinogênicos (LCR) à saúde humana por exposição aos elementos traço Co, Cd, Ni, Se, Pb, Cu e Mn nos locais amostrados.....	92

## LISTA DE ABREVIATURAS

**AT** Tempo de Vida Médio

**APV** Amostrador de Pequeno Volume

**CETESB** Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

**CONAMA** Conselho Nacional do Meio Ambiente

**BA** Bahia

**BW** Peso Corporal

**C** Concentração

**CPVMV** Calibrador Padrão de Vazão de Médio Volume

**ED** Duração da Exposição

**EPA** Agência de Proteção Ambiental

**EF** Frequência de exposição

**ESL** Triagem dos níveis de efeitos

**EU** União Europeia

**EUA** Estados Unidos da América

**EW** Duração da exposição

**HQ** Coeficiente de Risco

**IARC** Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer

**IBAMA** Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

**IBGE** Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

**ICP-OES** Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

**ICP-MS** Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado

**INEMA** Instituto do Meio Ambiente e Recursos Hídricos

**INMET** Instituto Nacional de Meteorologia

**IQ** Instituto de Química

**IR** Taxa de inalação

**LAQUAM** Laboratório de Química Analítica Ambiental

**LCR** Risco de Câncer ao Longo da Vida

**LE** Extensão da Exposição

**LD** Limite de Detecção

**LQ** Limite de Quantificação

**MP** Material Particulado

**NAAQS** Padrões Nacionais de Qualidade do Ar Ambiente

**PM<sub>2,5</sub>** Material Particulado com diâmetro aerodinâmico equivalente de corte de 2,5 µm

**PTS** Material Particulado Total em Suspensão

**PRONAR** Programa Nacional de Qualidade do Ar

**RC** Risco de Câncer

**RfD** Fator Dose de Referência

**SE** Sergipe

**UFBA** Universidade Federal da Bahia

**WHO** Organização Mundial da Saúde

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>19</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>20</b>
3.1 POLUIÇÃO AMBIENTAL.....	20
3.2 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA.....	21
3.3 QUALIDADE DO AR.....	23
3.4 MATERIAL PARTICULADO.....	25
3.4.1 Definição.....	25
3.4.2 Formação e transformação do material particulado.....	27
3.4.3 Fontes de material particulado.....	32
3.4.4 Composição química do material particulado.....	35
3.4.5 Efeitos do material particulado à saúde.....	37
3.4.6 Características dos elementos traço (Mn, Co, Cd, Pb, Ni, Cu e Se) presentes no material particulado.....	41
3.4.6.1 Manganês (Mn).....	41
3.4.6.1.1 Fontes de emissão de Mn para atmosfera.....	42
3.4.6.1.2 Efeitos do Mn à Saúde.....	44
3.4.6.2 Cádmio (Cd).....	47
3.4.6.3 Níquel (Ni).....	48
3.4.6.4 Chumbo (Pb).....	49
3.4.6.5 Cobre (Cu).....	50
3.4.6.6 Cobalto (Co).....	50
3.4.6.7 Selênio (Se).....	51
<b>4 LEGISLAÇÃO.....</b>	<b>51</b>
<b>5 PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>56</b>
<b>5.1 ÁREA DE ESTUDO.....</b>	<b>56</b>
<b>5.2 METODOLOGIA AMOSTRAL.....</b>	<b>60</b>
5.2.1 Equipamentos e materiais para amostragem do material particulado atmosférico.....	60
5.2.1.1 Descrição do equipamento Impactador em Cascata tipo Berner de 6 Estágios .....	60

5.2.1.1.1 Metodologia de coleta do material particulado usando o impactador em cascata.....	62
5.2.1.2 Descrição do equipamento Amostrador de Pequeno Volume (APV) para partículas de até 2,5 micrômetros (PM <sub>2,5</sub> ).....	62
5.2.1.2.1 Metodologia de amostragem do PM <sub>2,5</sub> .....	63
5.2.1.3 Descrição do equipamento Amostrador Portátil de Médio Volume para Material Particulado Total - PTS (HANDI-VOL) .....	63
5.2.1.3.1 Metodologia de amostragem de material particulado total em suspensão – PTS.....	64
<b>6 TÉCNICAS ANALÍTICAS USADAS.....</b>	<b>64</b>
<b>7 METODOLOGIA ANALÍTICA .....</b>	<b>65</b>
<b>7.1 PREPARO DE AMOSTRAS.....</b>	<b>65</b>
7.1.2 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP- MS).....	65
7.1.2.1 Determinação de elementos traço por ICP- MS.....	65
7.1.2.2 Extração ácida dos elementos químicos no material particulado .....	65
7.1.2.3 Curva analítica.....	66
7.1.2.4 Exatidão e precisão.....	69
<b>8 METODOLOGIA AVALIAÇÃO DE RISCOS À SAÚDE HUMANA.....</b>	<b>70</b>
<b>9 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>72</b>
9.1 ELEMENTOS TRAÇO NO MATERIAL PARTICULADO FRACIONADO POR TAMANHO.....	72
9.2 ELEMENTOS TRAÇO NO MATERIAL PARTICULADO TOTAL EM SUSPENSÃO – PTS.....	83
9.3 ELEMENTOS TRAÇO NO MATERIAL PARTICULADO RESPIRÁVEL – PM <sub>2,5</sub> .....	85
9.4 ELEMENTOS TRAÇO NO MATERIAL PARTICULADO EM VÁRIOS LOCAIS DO MUNDO.....	87
9.5 AVALIAÇÃO DE RISCOS À SAÚDE HUMANA.....	89
9.6 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS.....	95
<b>10 CONCLUSÕES.....</b>	<b>101</b>
<b>11 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>105</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>118</b>
<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>125</b>
<b>APÊNDICE C.....</b>	<b>130</b>
<b>APÊNDICE D.....</b>	<b>132</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento econômico e o desenvolvimento industrial, as emissões antrópicas de gases e partículas para a atmosfera tendem a intensificar-se progressivamente, levando ao aumento da concentração destes poluentes na atmosfera. Alguns desses gases e partículas têm efeitos comprovados na saúde humana e no meio ambiente, razão pela qual são considerados “poluentes atmosféricos”. Por exemplo, o monóxido de carbono (CO), o ozônio troposférico (O<sub>3</sub>), o material particulado (MP), o dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), os quais são considerados poluentes convencionais (LI *et. al.*, 2018).

A poluição do ar é um dos principais problemas ambientais e de saúde pública em todo o mundo. A exposição à poluição do ar tem vários efeitos adversos na saúde humana. Entre os poluentes atmosféricos O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> e MP são atualmente os mais abundantes no meio urbano. Essa poluição pode afetar as funções respiratória, cardiovascular, cardiopulmonar e sistemas reprodutivos, podendo levar ao câncer. Dados epidemiológicos demonstram uma correlação consistente entre os níveis de MP no ar ambiente e o aumento das morbidades respiratórias e cardiovasculares (LI *et. al.*, 2018).

Os impactos da poluição atmosférica sobre os ecossistemas também merecem atenção. A deposição dos poluentes atmosféricos nas plantas pode levar à redução da sua capacidade de fotossíntese, provocando, por exemplo, queda da produtividade agrícola. A acidificação das águas da chuva e do aerossol atmosférico pode contaminar os recursos hídricos, os biomas aquáticos e o solo. A degradação da qualidade do ar e os danos nos ecossistemas causados pela liberação e subsequente deposição de MP são algumas das principais preocupações ambientais do mundo, nesse sentido muitos recursos foram investidos em monitoramento e controle da poluição atmosférica (MORERA-GÓMEZA *et. al.*, 2019).

A exposição ao material particulado fino atmosférico (PM<sub>2,5</sub>) é uma preocupação pública crescente nas últimas décadas. Estudos epidemiológicos

indicam uma associação entre a exposição a longo e curto prazo ao PM<sub>2,5</sub> e aumento da morbidade, mortalidade e internações hospitalares para doenças cardiovasculares, cerebrovasculares e isquêmicas do coração, bem como diabetes e distúrbios neurológicos. Além de seus efeitos deletérios na saúde pública, estudos também indicam que o MP afeta a visibilidade e o clima. A composição química das partículas pode ser uma informação valiosa para avaliar o risco de MP, além do número de partículas e concentrações de massa (BARI; KINDZIERSKI, 2016).

Os metais tóxicos arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), mercúrio (Hg) e níquel (Ni) emitidos para atmosfera são oriundos principalmente de vários processos de combustão e atividades industriais. Os metais tóxicos podem estar ligados ao MP e causar impacto na saúde humana quando inalados (OMS, 2013). Além de poluir o ar, os metais tóxicos podem ser depositados em superfícies terrestres ou aquáticas e posteriormente acumulados em solos ou sedimentos. Os metais tóxicos são persistentes no ambiente e podem se acumular nas cadeias alimentares (GUERREIRO, *et. al.*, 2014).

O setor de mineração e metais pode ter um impacto significativo no meio ambiente, energia e recursos naturais e é o responsável por inúmeras cadeias de fornecimento de processos e atividades humanas. O manganês é um componente crítico para a indústria de aço e aço inoxidável (DAVOURIE *et. al.*, 2017).

As atividades industriais que utilizam o Mn em seus processos podem resultar em altas exposições ocupacionais e ambientais de Mn a partir da emissão de partículas de poeira (Bowler *et. al.*, 2016; Bowler *et. al.*, 2007a; Bowler *et. al.*, 2007b; Mergler *et. al.*, 1999; Myers *et. al.*, 2003; Solís-Vivanco e Cols., 2009). A exposição do Mn no meio ambiente também pode resultar no excesso deste na água, no solo e nos alimentos (ATSDR, 2012; BOWLER *et. al.*, 2016).

Em trabalhadores expostos a inalação de manganês (Mn) tem sido associada a sequelas neuropsicológicas e neurológicas. Poucos estudos epidemiológicos e ambientais examinaram os efeitos potencialmente neurotóxicos da exposição ao Mn no ar ambiente sobre a função motora e tremor das mãos em residentes adultos de comunidades (BOWLER *et. al.*, 2016).

Embora o manganês (Mn) seja um oligoelemento essencial que desempenha um papel importante no organismo, promovendo reações enzimáticas necessárias no funcionamento celular (Gwiazda *et. al.*, 2007; Cortez-Lugo *et. al.*, 2018), a exposição a altas concentrações de Mn pode causar efeitos adversos à saúde, incluindo alterações neurológicas, reprodutivas e pulmonares, tanto na população infantil como na adulta. A exposição ao Mn no ar é considerada a rota mais perigosa, pois as partículas podem atingir o cérebro diretamente através do bulbo olfatório e/ou através da corrente sanguínea através dos pulmões, sem passar pelos mecanismos excretores homeostáticos (CORTEZ-LUGO *et. al.*, 2018).

Portanto, a prevenção dos efeitos deletérios da poluição atmosférica passa por identificar, para os principais contaminantes, os níveis minimamente seguros de proteção das condições de saúde da população, expressos em termos de valores de sua concentração no ar. Estes níveis constituem-se na referência básica para o estabelecimento de Padrões de Qualidade do Ar – PQA (SANTANA, 2012).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Este trabalho tem como objetivo a determinação de Mn e outros elementos traço (Co, Cd, Ni, Cu, Se e Pb) em partículas fracionadas por tamanho, material particulado total em suspensão (PTS) e material particulado respirável (PM<sub>2,5</sub>) na atmosfera da área de influência de uma metalurgia Fe-Mn, situada na Região Metropolitana de Salvador-Bahia, visando colaborar no entendimento da situação da qualidade do ar da área de estudo, assim como avaliar os riscos à saúde humana.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Determinar a concentração de Mn e de outros elementos traço (Ni, Cu, Se e Pb) presentes no material particulado fracionado por tamanho (0,06; 0,18; 0,55; 1,7; 4,9 e 15 µm) na atmosfera da área de estudo;

Determinar a concentração de Mn e de outros elementos traço (Co, Cd, Ni, Cu, Se e Pb) no PTS e PM<sub>2,5</sub> na atmosfera da área de estudo;

Comparar os níveis de Mn e de outros elementos traço (Co, Cd, Ni, Cu, Se e Pb) presentes no ar da área de estudo com valores de referências de legislações/recomendações internacionais vigentes e com trabalhos desenvolvidos em regiões que também tem influência de indústrias que contribuem com estas espécies para a atmosfera;

Verificar a influência da metalurgia Fe-Mn sobre as concentrações de Mn e outros elementos traço (Co, Cd, Ni, Cu, Se e Pb);

Avaliar os riscos à saúde humana a fim de estimar potenciais efeitos adversos carcinogênicos e outros efeitos tóxicos não carcinogênicos considerando três faixas etárias (bebês, crianças e adultos) e a concentração dos elementos traço no PTS e PM<sub>2,5</sub>;

Fazer a Análise de Componentes Principais (PCA) utilizando o programa computacional Statistica versão 6.0.

### **3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **3.1 POLUIÇÃO AMBIENTAL**

A poluição ambiental está sendo cada vez mais estudada e pesquisada devido aos impactos no meio ambiente e na saúde da população. Esta é definida como o lançamento, liberação ou disposição de qualquer forma de matéria ou energia nas águas, no ar, no solo ou no subsolo, em quantidades, características e duração em desacordo com os padrões estabelecidos ou que provoquem, direta ou indiretamente, a degradação ambiental (BAHIA, 2012).

As indústrias e o crescimento populacional contribuem significativamente com as emissões atmosféricas. Dentre os poluentes lançados pelas fontes antrópicas, as partículas mais finas são reconhecidas por causarem mais efeitos sobre a saúde da população, uma vez que tem capacidade de penetrar mais profundamente no trato respiratório.

As fontes antrópicas de poluentes como as indústrias, veículos, construções, contribuem muito com a emissão de poluentes para o ar, solo e recursos hídricos, podendo causar a degradação do meio ambiente e impacto na saúde. Além das fontes antrópicas, tem as fontes naturais, por exemplo, gases e partículas provenientes de erupções vulcânicas, spray marinho, pólenes, poeira, entre outros.

### **3.2 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA**

Segundo Li *et. al.*, 2018 a poluição do ar é variável em diferentes épocas do ano e entre regiões. Os poluentes no ambiente externo diferem em parte dos poluentes no ar interno. A qualidade de vida das pessoas é grandemente influenciada pela qualidade do ar que respiram. A qualidade do ar em ambientes internos está relacionada aos componentes e às características do ar que podem afetar a saúde e o conforto dos ocupantes do referido ambiente. Os contaminantes do ar podem ser facilmente distinguíveis quanto à sua natureza, sendo classificados como químicos, físicos ou biológicos ou, ainda, como sendo de origem biológica e não-biológica (LISBOA, 2007).

A poluição atmosférica pode ser classificada em função do tipo de poluente como poluição física, poluição química ou biológica. A perda de visibilidade devido a grandes concentrações de material particulado e o aumento de temperatura média do planeta, conhecido como um efeito do desequilíbrio do efeito estufa, são exemplos de poluição física. A deterioração, por exemplo, de materiais expostos à atmosfera ácida, ou seja, com alta concentração dos compostos  $SO_x$  e  $NO_x$ , precursores de ácidos na atmosfera, é considerada como um importante efeito químico da poluição. Os efeitos biológicos diretos da contaminação atmosférica podem ser observados em plantas, animais e seres humanos (doenças respiratórias, por exemplo) [ÁLVARES JR, *et. al.*, 2002].

Os poluentes atmosféricos podem se encontrar na forma de gases ou partículas líquidas, sólidas ou heterogêneas e, geralmente, são divididos em dois grupos distintos: a) poluentes primários, gases ou partículas emitidas diretamente de suas fontes para a atmosfera, como o  $SO_2$ ,  $NO_x$ , CO,  $NH_3$ , material particulado,

etc.; b) poluentes secundários, aqueles formados na atmosfera através de transformações químicas e/ou físicas, por exemplo  $O_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$  (SEINFELD, 1998, ÁLVARES, 2002).

A toxicidade do aerossol atmosférico está fortemente ligada às características físico-químicas das partículas (tamanho, morfologia e composição química), que variam de acordo com as diferentes fontes de emissão (HERNÁNDEZ-PELLÓN; FERNÁNDEZ-OLMO, 2019c).

As fontes de poluentes atmosféricos podem ser fixas ou estacionárias, móveis e fugitivas. Exemplos de fontes fixas são as emissões provenientes de refinarias, sistemas industriais de geração de energia, indústrias químicas, beneficiamento e processamento de metais, entre outras. Os carros, trens, aviões, barcos e navios são considerados fontes móveis. As emissões resultantes de vazamentos em tubulações e equipamentos, válvulas, gaxetas, bombas, são exemplos de emissões fugitivas.

A **Figura 1** ilustra essa classificação de poluentes.

**Figura 1** Poluentes primários e secundários na atmosfera



Fonte: LISBOA (2007).

Dentre os poluentes emitidos pelas fontes antrópicas, destaca-se o MP atmosférico. A exposição dos seres humanos a este tipo de poluente causa sérios

danos ao sistema respiratório e que dependendo de sua composição química e do tempo de exposição do indivíduo, pode ser agravada (SANTOS, 2012).

Entre os principais poluentes atmosféricos, está o MP, principalmente as partículas finas, como o PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>10</sub> que podem levar a impactos adversos à saúde, como mortalidade prematura, doenças pulmonares e cardiovasculares (SOLEIMANI, 2018).

O MP atmosférico contém vários poluentes orgânicos e inorgânicos, como metais tóxicos, que podem ameaçar organismos vivos. A composição química das partículas varia e depende fortemente da fonte de emissão e interação entre os poluentes que afetam a química da atmosfera (SOLEIMANI *et. al.*, 2018).

Muitos estudos relacionam a poluição atmosférica com a saúde humana e apontam que os particulados inaláveis (conjunto que engloba as partículas das modas fina e grossa menores que 10 µm), que são constituídos principalmente por sulfatos, amônia, sais marinhos, nitratos, elementos do solo (Al, Ca, Fe, Si, Ti), metais (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, V e outros) e água, podem causar mortes prematuras e problemas respiratórios pois atingem as vias respiratórias, onde o mecanismo humano para expulsão desses poluentes não é eficaz (DE MENEZES; CATALUNÃ, 2008).

O material particulado pode causar também redução da visibilidade, danos à vegetação, desgaste de edifícios e monumentos, etc. (MAGALHÃES, 2005).

### **3.3 QUALIDADE DO AR**

Eventos extremos de poluição do ar, tal qual o nevoeiro que cobriu a cidade de Londres em 1952 e causou o número estimado de 12 mil óbitos despertaram gestores públicos e legisladores para a preocupação com os efeitos adversos da poluição do ar para a saúde, levando-os ao desenvolvimento de políticas e legislações relevantes, como a lei federal americana – o Clean Air Act, criada em em 1963 (VORMITTAG, *et. al.*, 2021).

O Conselho Nacional de Meio Ambiente instituiu através da Resolução CONAMA nº 005/1989 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 com o objetivo de permitir o desenvolvimento econômico e social do país de forma ambientalmente segura, pela limitação dos níveis de emissão de poluentes por fontes de poluição atmosférica com vistas a: uma melhoria na qualidade do ar; o atendimento aos padrões estabelecidos; o não comprometimento da qualidade do ar em áreas consideradas não degradadas (BRASIL, 1989).

O ar puro é fundamental para a saúde. A qualidade do ar está intimamente ligada ao clima e aos ecossistemas da terra. Atualmente, tem-se evidências muito mais fortes para mostrar como a poluição do ar afeta diferentes aspectos da saúde em concentrações ainda mais baixas do que anteriormente entendido.

A poluição do ar é a contaminação do ambiente interno ou externo por qualquer agente químico, físico ou biológico que modifique as características naturais da atmosfera. Quase toda a população global (99%) respira ar que excede os limites das diretrizes da OMS e contém altos níveis de poluentes, sendo os países de baixa e média renda com as maiores exposições. As suas diretrizes (que vem sendo publicadas desde 1987) têm como objetivo oferecer orientações para ajudar a reduzir os níveis de poluentes atmosféricos, a fim de diminuir a enorme carga de morbidade resultante da exposição à poluição atmosférica em todo o mundo (OMS, 2021).

A qualidade do ar urbano varia de acordo com a estrutura organizacional, localização, densidade populacional, nível de industrialização, entre outros fatores (CASTRO; PIRES, 2019).

## 3.4 MATERIAL PARTICULADO

### 3.4.1 Definição

Segundo Finlayson-Pitts & Pitts Jr., 2000, o MP ou material particulado total em suspensão no ar (PTS), pode ser constituído por material sólido, líquido ou heterogêneo e possui diâmetro aerodinâmico entre  $\sim 0,002 \mu\text{m}$  e  $\sim 100 \mu\text{m}$ . As partículas atmosféricas nem sempre tem formato esférico. Muitas vezes tem formas bastante irregulares. Por isso, o tamanho dessas partículas é melhor expresso pelo diâmetro aerodinâmico,  $D_a$  que é definido como o diâmetro de uma esfera de densidade  $1\text{g cm}^{-3}$ , a qual tem a mesma velocidade de queda no ar da partícula considerada.  $D_a$  é dado pela equação 1:

$$D_a = D_g K [\rho_p / \rho_o]^{1/2} \quad (1), \text{ onde:}$$

$D_g$  = Diâmetro geométrico;

$K$  = Fator de forma = 1, no caso da esfera;

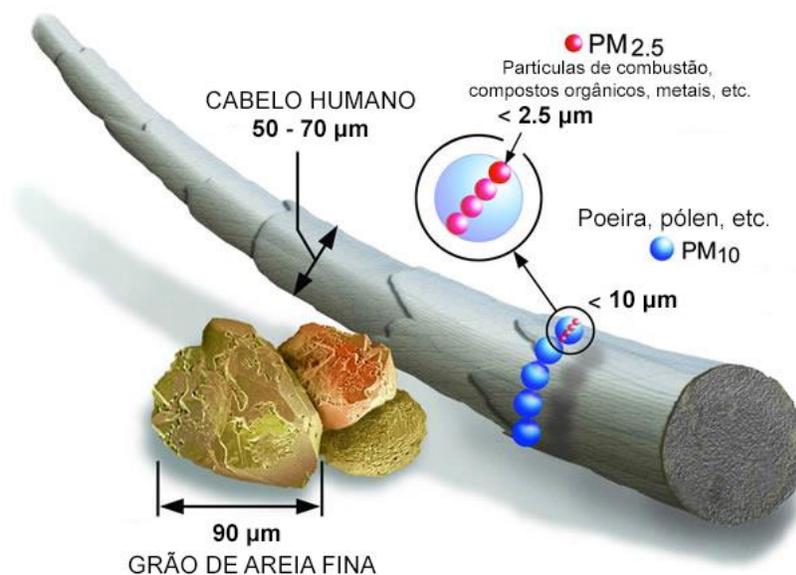
$\rho_p$  = Densidade da partícula, negligenciando os efeitos de flutuação do ar;

$\rho_o$  = Densidade de referência ( $1\text{g cm}^{-3}$ ).

O material particulado inalável pode ser dividido de acordo com seu tamanho, em ultrafino, fino ou grosso. As partículas com o  $D_a < 0,1 \mu\text{m}$  ( $100 \text{nm}$ ), são denominadas de partículas inaláveis ultrafinas ou nanopartículas; aquelas com o  $D_a > 0,1 \mu\text{m}$  e  $< 2,5 \mu\text{m}$  são denominadas de partículas inaláveis finas; partículas com  $D_a > 2,5 \mu\text{m}$  e  $< 10 \mu\text{m}$  são denominadas partículas inaláveis grossas. Quando consideradas até  $2,5 \mu\text{m}$  são chamadas simplesmente de partículas respiráveis e até  $10 \mu\text{m}$  partículas inaláveis. As frações de diâmetros aerodinâmicos diferentes possuem propriedades físicas e químicas distintas. (TAIWO *et. al.*, 2014; FINLAYLSON-PITTS; PITTS JR., 2000).

A **Figura 2** apresenta uma comparação entre os diferentes tamanhos de material particulado.

**Figura 2** Comparação entre os diferentes tamanhos de material particulado



**Fonte:** EPA (2013); MORETON GODOI; LOCATELI GODOI (2014).

O **Quadro 1** apresenta os termos utilizados para material particulado atmosférico, suas definições e tamanho da partícula, respectivamente.

**Quadro 1** Termos utilizados para MP atmosférico em função do tamanho das partículas

Termos / Diâmetro	Definição
Aerossol (0,002 – 100 μm)	Sistema constituído de partículas sólidas, líquidas ou heterogêneas suspensas em uma matriz gasosa.
Poeira (1 – 100 μm)	Partículas, secas e sólidas, geralmente formadas por processos de desintegração, tais como os encontrados em minas ou operações de redução de minério, ou por qualquer processo de atrito sobre material depositado e projetado no ar por forças naturais, como vento, por exemplo.
Fumos (0,01- < 1μm)	Partículas sólidas, geralmente resultantes de reações químicas, como oxidação ou processos de sublimação ou destilação seguido por condensação.

Fumaça ( ~0,5 $\mu\text{m}$ )	Aerossol visível resultante da combustão incompleta de matéria orgânica, consistindo de carbono, produtos ricos em carbono e partículas dispersíveis produzidas por combustão incompleta.
Neblina (5 – 40 $\mu\text{m}$ )	Termo geral aplicado a uma suspensão de gotículas em uma matriz gasosa. Em meteorologia, gotículas de água dispersas no ar que diminuem a visibilidade para menos de 1 Km.
Névoa (> 40 $\mu\text{m}$ )	Também como neblina, consiste de gotículas líquidas, produzidas por processos de atomização ou condensação, embora, maiores do que as que compõem a neblina. Reduzem a visibilidade.

**Fonte:** adaptado de CAMPOS (1995)

As partículas podem ser emitidas diretamente na atmosfera ou formadas nesta através de reações químicas e são definidas como primárias e secundárias, respectivamente.

As propriedades das partículas como a sua concentração, massa, tamanho e composição química são importantes nos processos atmosféricos. A fonte de emissão das partículas e os efeitos sobre a saúde e o clima estão relacionados com o tamanho delas. Por exemplo, as propriedades óticas das partículas estão relacionadas com o espalhamento de luz na atmosfera e os efeitos na visibilidade. Um fóton pode ser absorvido ou disperso por uma partícula. Quando o diâmetro da partícula é muito maior do que o comprimento de onda da radiação visível, este será absorvido. Se o diâmetro da partícula é muito menor que o comprimento de onda, este passará direto pela partícula e o fóton não será disperso e nem absorvido. Porém, se a partícula tiver aproximadamente o mesmo tamanho do fóton, este será disperso. Ressalta-se que a composição da partícula também interfere neste processo (AMORIM, 2004).

### **3.4.2 Formação e transformação do material particulado**

A distribuição da concentração de partículas atmosféricas, com relação ao seu tamanho, apresenta as seguintes modas: nucleação ou Aitken (diâmetro menor que 0,1  $\mu\text{m}$ ), acumulação (diâmetro entre 0,1 e 2,0  $\mu\text{m}$ ) e moda grossa (diâmetro

maior que 2,0  $\mu\text{m}$ ). Ainda, partículas com diâmetro inferior a aproximadamente 2,5  $\mu\text{m}$  constituem a fração de partículas finas (OYAMA, 2010).

As partículas ultrafinas e finas são formadas a partir de processos com alta temperatura, por exemplo, combustão em veículos, combustão de petróleo e carvão, queima de biomassa, processos industriais e reações químicas na atmosfera. Já as partículas grossas são originadas de processos de intemperismo em rochas, ressuspensão de poeiras de estradas e solo, spray marinho, erupções vulcânicas e desgaste de freios e pneus de veículos (TAIWO *et. al.*, 2014).

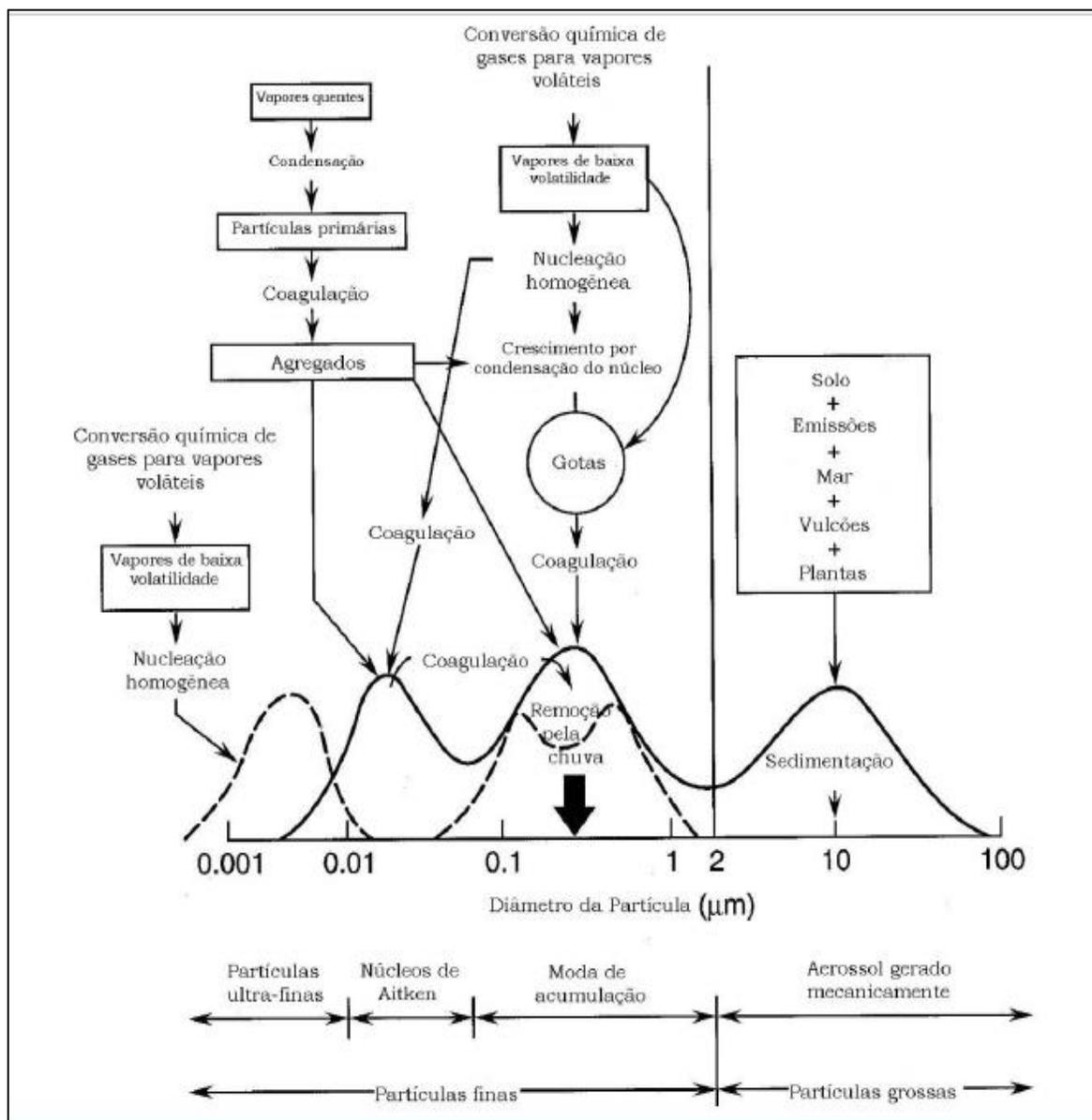
As partículas da moda grossa são produzidas por processos mecânicos, tais como trituração, vento ou erosão. São partículas relativamente grandes e deixam a atmosfera normalmente por sedimentação. Elas podem também ser removidas por captação durante a precipitação e transportadas a longas distâncias por processos convectivos.

As partículas que estão na faixa de acumulação ( $D_a$ : 0,08 - ~ 1 – 2  $\mu\text{m}$ ) são oriundas da condensação de vapores de baixa volatilidade (produzidos por combustão) e de coagulação de partículas menores (da faixa dos núcleos) ou com elas próprias ou com partículas maiores dessa mesma moda.

As partículas com  $D_a \leq 0,08 \mu\text{m}$ , conhecidas como núcleos de Aitken, são produzidas por conversão gás-partícula à temperatura ambiente e por processos de combustão, nos quais são formados vapores quentes supersaturados, que posteriormente condensam. Essas partículas atuam como núcleos de condensação de espécies gasosas de baixa pressão de vapor que crescem na moda de acumulação; estes núcleos podem crescer também por coagulação (FINLAYLSON-PITTS & PITTS JR., 2000).

A **Figura 3** apresenta as transformações do material particulado em função do tamanho deles.

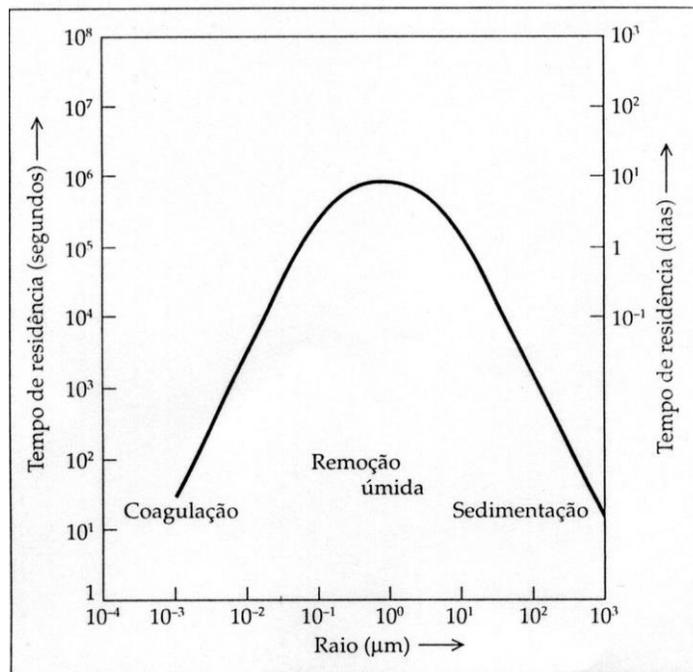
**Figura 3** Esquema idealizado da distribuição de tamanho de aerossol



**Fonte:** FINLAYLSON-PITTS & PITTS JR. (2000); OYAMA (2010)

A **Figura 4** mostra o tempo médio que as partículas dos diferentes tamanhos permanecem em suspensão na atmosfera.

**Figura 4** Tempo de residência das partículas



**Fonte:** BAIRD (2002)

O tempo de residência na atmosfera pode ser definido como o tempo médio que uma molécula ou aerossol permanece na atmosfera após ser lançada ou gerada nela. É função não somente das taxas de emissão, mas das taxas de perdas por processos de remoção físicos e químicos (CALVERT, 1994).

Partículas com dimensões de  $10^{-3}$   $\mu\text{m}$  sofrem intenso movimento Browniano e se chocam com qualquer “corpo” disponível no ar em poucos segundos ou minutos, aí permanecendo, além de coagularem muito rapidamente com outras partículas maiores (WARNECK, 1987; CAMPOS, 1995). Partículas de tamanho  $10^{-2}$   $\mu\text{m}$ , são mais estáveis e não coagulam com outras partículas tão rapidamente. A partir desse tamanho tem sido possível observações diretas por microscopia eletrônica.

A difusão turbulenta é um dos principais processos de mistura na atmosfera. Esta é causada por flutuações nas direções e velocidades dos ventos, temperatura e concentrações de partículas no ar. A dispersão dos poluentes na atmosfera, é praticamente limitada à região da troposfera. Dependendo dos parâmetros

meteorológicos e da altura de emissão, os poluentes atmosféricos são misturados verticalmente até cerca de 2 km e horizontalmente podem ser transportados por 1.000 km ou mais (FRIEDLER, 1982; CAMPOS, 1995).

A inversão térmica é uma condição meteorológica que ocorre quando uma camada de ar quente se sobrepõe a uma camada de ar frio, impedindo o movimento ascendente do ar, uma vez que, o ar abaixo dessa camada fica mais frio, portanto, mais pesado, fazendo com que os poluentes se mantenham próximos da superfície. Este fenômeno pode levar a altas concentrações de poluentes, podendo ocasionar problemas de saúde (CETESB, 2011). Segundo Campos, 1995, no Recôncavo Baiano, por exemplo, devido à pequena variabilidade de temperatura entre o dia e a noite, regime constante de ventos e a inexistência de altas elevações geográficas, a ausência de inversões térmicas na sua maior parte é favorecida.

A estabilidade atmosférica também deve ser considerada na dispersão dos poluentes atmosféricos. Quanto mais estável for a condição atmosférica, menor será a diluição e o transporte de poluentes, contribuindo para aumentar a poluição do ar em determinados locais.

Ressalta-se que a topografia também é importante na análise da dispersão de poluentes. Por exemplo, os fundos de vales são propícios para manter os poluentes aprisionados, sendo o processo agravado quando ocorrem inversões térmicas (MORETON GODOI; LOCATELI GODOI, 2014).

Os principais mecanismos para a remoção do MP e seus componentes são a eliminação (deposição úmida e a deposição seca). No entanto, como a contribuição relativa de ambos os mecanismos depende muito das condições meteorológicas locais, uma avaliação adequada da deposição atmosférica deve incluir tanto a deposição seca quanto úmida. Portanto, o estudo da deposição atmosférica é importante não apenas como um mecanismo de remoção e transporte de poluentes e como uma medida da carga de poluentes para o solo, água e ecossistemas, mas também sob a perspectiva do risco à saúde (HERNÁNDEZ-PELLÓN; FERNÁNDEZ-OLMO, 2019a).

### 3.4.3 Fontes de material particulado

O MP é parcialmente formado por minerais de diferentes origens. Quartzo, albita, ortoclásio, microclina, moscovita e clorite pertencem aos minerais ressuspensores comuns. Os minerais secundários formam partículas originadas na atmosfera por reações físicas e químicas (gesso, boussingaultite, sal amoníaco, halite e lecontite). Os carbonatos (calcita e magnesita) podem ser componentes de materiais de construção ou podem ser libertados durante a dosagem de calcário em altos-fornos, ou podem fazer parte da ressuspensão (SÝKOROVÁ *et. al.*, 2016).

Sabe-se que a ressuspensão das partículas de poeira das estradas urbanas é uma fonte importante de poluição atmosférica. Estudos indicaram que as partículas de poeira da estrada, com diâmetros inferiores a 100 µm, podem ser facilmente ressuspensores pelo tráfego ou pelo vento, e que algumas das partículas podem subsequentemente ser redepositadas em estradas (ZHAO *et. al.*, 2016).

Rogge *et. al.*, 1993, Zhao *et. al.*, 2014b, verificaram que as partículas de poeira da estrada contribuem de forma significativa para PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>, respectivamente.

As partículas grossas são produzidas principalmente por ressuspensão de poeiras, obras de demolição e construção, combustão em aquecedores locais e fontes biogênicas. As partículas finas originam-se principalmente na combustão, nos processos de altas temperaturas da conversão gás-partícula nas reações atmosféricas e processos biogênicos da vegetação. (SÝKOROVÁ *et. al.*, 2016).

Existe uma variedade de fontes potenciais de emissão de metais traço no material particulado para o ambiente. Entre as fontes antrópicas estão combustão de carvão e óleo (incluindo gasolina), queima de madeira, incineração de resíduos, metalurgias e mineração. As principais fontes naturais de metais são ressuspensão de poeira, spray marinho, queimadas nas florestas, emissões de vulcões, e emissões oriundas da vegetação. Os processos mecânicos como ressuspensão de poeira, geram apenas metais no material particulado da moda grossa, e outros

processos, por exemplo, de combustão, geram metais no material particulado da moda fina (FINLAYLSON-PITTS; PITTS JR., 2000).

Muitas atividades naturais e antrópicas como tempestades de poeira e atividades industriais são responsáveis por emitir para atmosfera metais tóxicos. Esses poluentes em áreas urbanas estão diretamente relacionados a várias fontes móveis e estacionárias, como indústrias, tráfego (exaustão e não exaustão), intemperismo de construção e pavimentação, combustão de combustíveis fósseis, lixo e tabaco e deposição atmosférica.

As fontes de metais tóxicos incluem também os incêndios florestais, atividades de construção e demolição, mineração e processamento mineral, atividades agrícolas, poeira levada pelo vento e poeira de estradas e atividades de transporte. Metais tóxicos podem existir nos materiais da crosta sendo de ocorrência natural e serem distribuídos no solo.

Durante a mineração e a fundição de ligas de manganês são geradas partículas, sendo as partículas oriundas das atividades de mineração tipicamente maiores que aquelas de atividades de fundição ou soldagem (DAVOURIE *et. al.*, 2017).

Os elementos traço presentes no MP é de especial interesse em áreas urbanas e industriais, nas quais as emissões veiculares oriundas dos processos de combustão e atividades industriais, como a produção de aço ou ferro - ligas, são consideradas as principais fontes dos elementos ferro (Fe), zinco (Zn), chumbo (Pb) e manganês (Mn), por exemplo. As partículas metálicas podem ser transportadas a longas distâncias da fonte de emissão, dependendo da altura das fontes pontuais, das condições meteorológicas e das características físico-químicas das partículas. Os níveis de tais elementos no ar não são apenas dependentes de suas taxas de emissão e mecanismos de dispersão atmosférica, mas também de sua taxa de remoção da atmosfera (HERNÁNDEZ-PELLÓN; FERNÁNDEZ-OLMO, 2019a).

A composição química da partícula pode variar não somente com o tipo de combustível, mas também com as condições operacionais dos processos industriais (FINLAYLSON-PITTS; PITTS JR., 2000).

O **Quadro 2** apresenta as características das partículas finas e grossas e suas respectivas fontes de emissão.

**Quadro 2** Partículas finas e grossas: características de fontes de emissão

	Partículas finas (até 2,5 µm)		Partículas grossas
	(< 0,1µm) Inaláveis ultrafinas	(0,1 - 2,5 µm) Inaláveis finas	(2,5 - 10 µm) Inaláveis grossas
<b>Fonte</b>	Combustão, transformação de SO <sub>2</sub> e alguns compostos orgânicos, processos com temperaturas elevadas.	Combustão de carvão, óleo, gasolina, diesel e madeira, produtos de transformação atmosférica do NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> e compostos orgânicos. Processos sob temperaturas elevadas, fundições, siderúrgicas, etc.	Ressuspensão de poeira industrial, e de solo depositado. Suspensão de solo de atividades de mineração e agrícolas. Construção e demolição. Combustão de óleo e carvão. Aerossol Marinho. Fontes biológicas.
<b>Formação</b>	Nucleação Condensação Coagulação.	Condensação, coagulação, reação de gases no interior ou exterior das partículas, evaporação de gotas de névoa contendo gases dissolvidos	Atrito mecânico, evaporação de "sprays", suspensão de poeira, reação de gases no interior e exterior das partículas.
<b>Composição</b>	Sulfatos, carbono elementar, compostos de metais, compostos orgânicos com baixa pressão de vapor de saturação.	Íons de sulfato, nitrato, amônio e hidrogênio, carbono elementar, compostos orgânicos, metais (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, etc.).	Nitratos, cloretos, sulfatos de reações de HNO <sub>3</sub> /HCl/SO <sub>2</sub> com partículas grossas. Óxidos de elementos da crosta terrestre, sais de CaCO <sub>3</sub> , NaCl, sal marinho. Pólen, esporos de fungos, fragmentos de plantas e animais, desgastes de pneus, pavimentos.

<b>Processos de remoção</b>	Crescimento dentro da moda de acumulação. Difusão em direção a gotas de chuva.	Formação de gotas de chuva em nuvens e precipitação. Deposição seca.	Deposição seca. Remoção por precipitação de gotas de chuva.
<b>Tempo de residência</b>	Minutos a horas.	Minutos a horas.	Minutos a horas.
<b>Distâncias percorridas durante o tempo de residência</b>	Até dezenas de km.	Centenas a milhares de km.	Até dezenas de km. Centenas a milhares de km em tempestades de areia

Fonte: adaptado de Souza (2010)

### 3.4.4 Composição química do material particulado

Segundo Alves, 2005, para a caracterização do aerossol atmosférico (sistema físico constituído por partículas sólidas ou líquidas em suspensão no ar), deve-se analisar a concentração de massa do material particulado, a distribuição do diâmetro aerodinâmico das partículas e sua composição química, sendo que esta composição dependerá de sua origem e das transformações que possam ocorrer na atmosfera. Exemplos de composição destas partículas são: nitratos, sulfatos, metais, hidrocarbonetos, entre outros. Estes parâmetros são importantes também para avaliação do comportamento toxicológico.

O monitoramento e a caracterização do MP têm se tornado cada vez mais comum, e o conhecimento da composição química das partículas é muito importante.

O MP pode ser composto por uma variedade de materiais, incluindo núcleos carbonáceos inertes com múltiplas camadas de muitos compostos adsorvidos ou misturas de muitos materiais, incluindo metais, vapores orgânicos, sais ácidos e elementos biológicos, como endotoxinas, alérgenos e fragmentos de pólen.

A composição química das partículas finas é diferente das partículas grossas derivadas principalmente do solo e oceano. Os componentes químicos que estão presentes nas partículas finas são principalmente, sulfato, nitrato, carbono orgânico e elementar e íons amônio. Também contém uma variedade de metais traço

provenientes de processos de combustão. As concentrações e as proporções relativas destas espécies no material particulado dependem de alguns fatores tais como, natureza das emissões na atmosfera, atividade fotoquímica (intensidade solar) e meteorologia (umidade relativa).

As partículas podem permanecer muito tempo em suspensão na atmosfera, até serem removidas por mecanismos de depuração, e apresentarem na sua composição, espécies químicas tóxicas, por exemplo, metais tóxicos, compostos orgânicos voláteis (COVs), entre outros.

A composição química das partículas finas e grossas geralmente são diferentes devido às suas origens. As da moda de acumulação, por exemplo, contém mais orgânicos do que as partículas grossas, assim como inorgânicos solúveis, como  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc. As partículas grossas são geralmente compostas de elementos do solo, sobre os continentes e de elementos do sal marinho, sobre os oceanos. Estas partículas são originadas também de processos de moagem, trituração, abrasão de superfícies de materiais, e são transportadas para a atmosfera através da ação do vento, ressuspensão de poeira e ação antropogênica. Os elementos principais encontrados na fração das partículas grossas são Si, Al, Ca, Fe, K, Ti, Mn e Sr, os quais estão normalmente no aerossol nas mesmas relações encontradas no material da crosta terrestre. Os aerossóis em áreas marinhas, geralmente possuem as mesmas características do sal marinho. Junto com o sal marinho também está algum material orgânico, associado com as bolhas das quais se formou o spray marinho. As substâncias traço são constituintes em concentração  $< 10^{-2}$  % (FINLAYLSON-PITTS; PITTS JR., 2000).

Os metais estão presentes em concentrações de traços em combustíveis fósseis e biomassa e podem estar presentes no material particulado. A combustão e os processos industriais podem ser, portanto, fonte desses metais na atmosfera (Smeets *et. al.*, 2010). Os metais V, Pb, Fe, Cr, Co, Mo, Ni, Cd, As, Sb e Zn são produzidos principalmente pela indústria. Por outro lado, o tráfego de veículos produz principalmente V, Fe, Pb, Zn, Cd, Mn, Ba, Sr, Al, U, Th, Zr, Cs, Rb, Sb, Sn e Cu. A combustão de combustíveis fósseis produz principalmente V, As, Cu, Co, Mo, Ni, Sb, Cr, Fe, Mn e Sn (MORENO *et. al.*, 2006).

As instalações de fundição de ferro e aço através de suas variadas atividades e processos de produção geram grandes quantidades de material particulado atmosférico. O MP resultante contém uma variedade de metais tóxicos, tem impactos potencialmente prejudiciais na saúde humana e no meio ambiente (OGUNDELE *et. al.*, 2017).

A toxicidade do MP está relacionada com as fontes e intensidades das emissões, seus constituintes químicos e o transporte de massas de ar (COSTA *et. al.*, 2019; TAN *et. al.*, 2016; XUE *et. al.*, 2015).

No Rio de Janeiro, Brasil, foram determinadas concentrações de metais tóxicos em amostras de PM<sub>2,5</sub> tendo como resultados o grupo 1 (Cu, Cd, Pb), grupo 2 (Cr, Mn, Ni, V e Zn) e grupo 3 (Na, K, Ca, Ti, Al, Mg, Fe) oriundos de área industrial, tráfego e fontes naturais, respectivamente.

Em uma cidade industrial do norte da China foram determinadas as concentrações de material particulado (PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>10</sub>) e os metais tóxicos Cr, Ni, Pb, Cd, Cu, Mn, Co e Zn. Os resultados revelaram os riscos de câncer de pulmão ao longo da vida para os residentes, devido à presença de Cr, Cd e Co em MP (SOLEIMANI *et. al.*, 2018).

### **3.4.5 Efeitos do material particulado à saúde**

Estudos epidemiológicos mostram associações consistentes entre a exposição ao material particulado atmosférico e efeitos sobre a saúde. Indivíduos com doença cardiovascular ou pulmonar, especialmente se eles são idosos, são mais propensos a sofrer efeitos graves na saúde (mortalidade ou hospitalização) relacionados com a exposição ao material particulado. Crianças e asmáticos também são suscetíveis a certos efeitos do MP, por exemplo, aumento de sintomas respiratórios e diminuição da função pulmonar. Fumantes também constituem um grupo populacional em maior risco de efeitos da exposição do MP ambiente (EPA, 1996).

O transporte e a distribuição de elementos traço no material particulado atmosférico entre os diferentes compartimentos é fortemente influenciado pelo

tamanho da partícula e das condições meteorológicas. O tamanho da partícula depende da fonte emissora. As partículas finas permanecem por longo tempo na atmosfera e são levadas a grandes distâncias, enquanto as partículas de tamanho grande se depositam nas proximidades da fonte de emissão.

A evidência epidemiológica associa as partículas à doença e à mortalidade de forma mais direta do que qualquer poluente gasoso. Em 1970, foi realizado um estudo em seis cidades norte-americanas, com 8.111 voluntários, com idade entre 14 e 16 anos. Foi constatado nesta pesquisa que o aumento nos índices de mortalidade estava relacionado com o aumento nas concentrações de partículas finas (aumento de 26% em uma faixa de 18,6%  $\mu\text{g m}^{-3}$  de concentrações de partículas finas), decorrente de todas as causas, mas principalmente de doença cardiopulmonar. Ressalta-se que esta correlação foi confirmada pela American Cancer Society, que também realizou estudos (SPIRO e STIGLIANI, 2009).

A inalação de material particulado de diferentes tamanhos contendo metais em sua composição pode causar alguns danos à saúde, por exemplo, inflamações celulares, redução da função pulmonar, redução de peso ao nascer, formação de radicais livres em fluídos pulmonares (SANTOS, 2012).

O MP mais fino atinge as vias respiratórias inferiores (alvéolos pulmonares), podendo causar mortes prematuras e problemas respiratórios. E o particulado grosso é preocupante também, pois tende a se acumular nas vias respiratórias superiores, agravando problemas tais como o da asma (QUEIROZ, *et. al.*, 2007).

As partículas maiores com  $D_a > 30 \mu\text{m}$ , são depositadas na região nasal por impactação nos pêlos do nariz e nos desvios das passagens nasais e podem provocar pequenas irritações, podem também serem expelidas nas trocas gasosas das vias superiores com o ar externo. As partículas inaláveis em suspensão no ar com diâmetro  $< 10 \mu\text{m}$ , são consideradas muito nocivas à saúde humana. Estas partículas, após serem inaladas, podem ficar alojadas na traqueia e nos brônquios. As partículas com diâmetro  $\leq 2,5 \mu\text{m}$ , podem ficar retidas no tecido pulmonar por anos, levando à bronquite crônica, enfisema e até a doenças cardíacas. Aquelas

partículas com diâmetro de aproximadamente 0,1 µm, podem ser transferidas para o sangue e chegar aos alvéolos (MORETON GODOI; LOCATELI GODOI, 2014).

Dessa forma, o MP apresenta sérios riscos à saúde humana devido à sua composição variável e complexa e tamanho do diâmetro. A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) classificou a poluição do ar externo e o MP, como seu principal componente, como carcinogênico para humanos (Grupo 1) com base em evidências suficientes para o câncer de pulmão (FERETTI *et. al.*, 2019; IARC, 2016).

Além da distribuição do tamanho das partículas no material particulado atmosférico influenciar na saúde, a toxicidade está relacionada também com os compostos tóxicos e carcinogênicos presentes no material particulado (SÝKOROVÁ *et. al.*, 2016).

Alguns estudos têm mostrado sólida evidência de relação entre os efeitos sobre a saúde humana decorrentes da inalação de material particulado de diferentes tamanhos e a presença de metais nas partículas (MAGALHÃES, 2005).

Os principais componentes tóxicos no material particulado fino (PM<sub>2,5</sub>) são os metais tóxicos. A exposição ao PM<sub>2,5</sub> pode causar muitos efeitos fisiológicos adversos em seres humanos, como câncer de pulmão, mortalidade prematura, irritação respiratória superior, inclusive quando essas partículas finas têm um alto nível de poluentes nas frações lixiviáveis (XIE *et. al.*, 2019). Os metais tóxicos têm potencial carcinogênico e toxicidade direta. A toxicidade dos contaminantes é uma ameaça para a saúde humana, sendo uma função da concentração biologicamente disponível (OGUNDELE *et. al.*, 2017).

Como comentado anteriormente, o MP urbano pode conter quantidades significativas de metais podendo contribuir com os efeitos na saúde. Os metais biodisponíveis no MP aerotransportado têm sido particularmente associados à hiperresponsividade das vias aéreas, à resistência imune alterada e à inflamação pulmonar (BORGESSE *et. al.*, 2011).

Além do conhecimento da composição química do material particulado atmosférico ser importante, a biodisponibilidade dos constituintes tem papel

fundamental na saúde. Os oligoelementos (por exemplo, Cr e Pb, entre outros) compreendem uma importante fração do MP e estão associados à indução de carcinogênese, sendo Fe e Cu associados aos distúrbios respiratórios e estresse oxidativo dentro das células afetadas. As fontes típicas de oligoelementos são principalmente biogênicas ou antrópicas (COSTA *et. al.*, 2019; CHARRIER; ANASTÁCIO, 2012; JESUS *et. al.*, 2017).

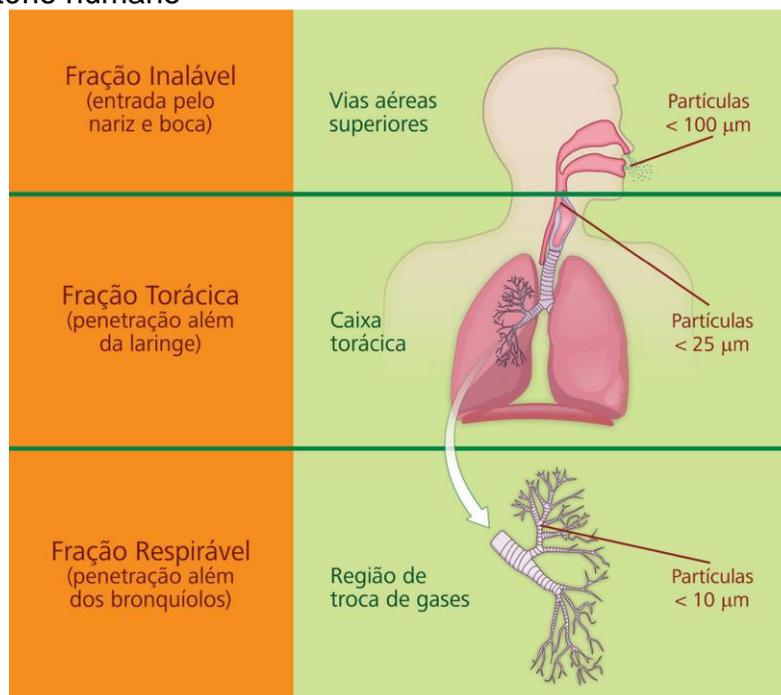
O **Quadro 3** e a **Figura 5** apresentam a relação entre o Da das partículas e as regiões onde elas podem se depositar.

**Quadro 3** Relação entre tamanho da partícula e sua deposição no sistema respiratório

Tamanho aproximado ( $\mu\text{m}$ )	Região - sistema respiratório
0 a 10	Penetra nos bronquíolos, atingindo a região de trocas gasosas (alvéolos pulmonares).
0 a 25	Penetra através da laringe
0 a 100	Entra através do nariz e da boca.
>100 (Não mais consideradas partículas atmosféricas)	Não conseguem penetrar no trato respiratório, embora possam provocar dermatites, cânceres, alergias.

**Fonte:** PEIXOTO; FERREIRA (2013).

**Figura 5** Relação entre o tamanho aerodinâmico das partículas e as regiões de deposição no sistema respiratório humano



**Fonte:** PEIXOTO; FERREIRA (2013).

### **3.4.6 Características dos elementos traço (Mn, Co, Cd, Pb, Ni, Cu e Se) presentes no material particulado**

Alguns elementos são necessários às funções biológicas em determinadas concentrações e outros podem provocar danos à saúde humana e ao meio ambiente, mesmo em baixas concentrações. São contaminantes que estão em evidência na área científica, devido à sua toxicidade. Mesmo quando as concentrações atmosféricas de As, Cd, Pb, Hg, Ni, por exemplo, são baixas, eles podem se depositar e acumular em solos, sedimentos e organismos. Estes não se decompõem no meio ambiente e alguns bioacumulam (isto é, acumulam gradualmente nas plantas e animais e não podem ser excretados por eles). Portanto, as plantas e os animais podem ser envenenados durante um longo período, por meio de um longo prazo de exposição a pequenas quantidades de elementos tóxicos (EEA, 2015).

Muitos estudos têm tentado investigar as fontes, o transporte e a especiação química de metais, incluindo o ferro (Fe), o manganês (Mn) e o cromo (Cr) presentes no material particulado. Estes metais podem contribuir significativamente para os impactos adversos à saúde humana, através de vários mecanismos, incluindo as vias de estresse oxidativo (por exemplo, a formação de espécies reativas de oxigênio), que podem iniciar a ativação de processos inflamatórios em células e tecidos (WANG *et. al.*, 2016).

#### **3.4.6.1 Manganês (Mn)**

O manganês (Mn) é um elemento relativamente abundante, que compreende aproximadamente 0,085% na crosta terrestre. É um dos metais mais utilizados na indústria, o que resulta em elevados níveis presentes no ambiente circundante (PEARSON; GREENWAY, 2005).

O manganês (Mn) é um metal cinza claro que não ocorre na forma pura (elementar), mas combinado com outras substâncias, com o oxigênio, enxofre e cloro. O Mn inorgânico, extraído de rochas, é usado na fabricação de ligas metálicas, pilhas, palitos de fósforo, vidros, fogos de artifício, na indústria química, de couro e têxtil e como fertilizante (CETESB, 2012e).

O manganês é usado como um elemento de liga na indústria de metais, onde é ligado com silício e ferro formando ligas silício manganês e ferromanganês. Na produção de aço, a adição de Mn às ligas de ferromanganês confere propriedades físicas, como resistência à tração e flexibilidade em relação aos aços de liga de ferro com menores níveis de Mn (LUCAS *et. al.*, 2015).

Considerando que existem na natureza mais de 30 (trinta) óxidos de Mn (minerais) em uma grande variedade de configurações geológicas, os óxidos insolúveis  $MnO_2$  e  $Mn_3O_4$  são os mais abundantes na natureza. Níveis maiores de Mn podem, portanto, ser encontrados nos solos, resultantes da erosão das rochas da crosta, levando ainda à deposição de Mn em plantas (MICHALKE; FERNSEBNER, 2014).

#### **3.4.6.1.1 Fontes de emissão de Mn para atmosfera**

O manganês e seus compostos podem existir na atmosfera na forma de partículas em suspensão, resultantes da erosão do solo, emissões industriais e vulcânicas (CETESB, 2012e).

A poluição antrópica do manganês está associada à extração, trituração e fundição de minérios, bem como à produção de aço e ferro, às descargas de águas residuais urbanas e às lamas de depuração, à utilização de fungicidas e à combustão de combustíveis fósseis.

A indústria siderúrgica consome 90% do Mn produzido mundialmente e representa uma das principais fontes de emissão de Mn para o meio ambiente, contribuindo com 80% das emissões industriais de Mn (LUCAS *et. al.*, 2015).

Segundo Queiroz, 2006, o Mn na crosta terrestre possui uma concentração média de  $950 \text{ mg Kg}^{-1}$  e sua concentração no ar em áreas rurais varia de 10 a  $30 \text{ ng m}^{-3}$  e em áreas situadas próximas a indústrias de ferro manganês de  $500 \text{ ngm}^{-3}$ .

O ferromanganês juntamente com ferro fundido e superligas, é usado na fabricação de aço para melhorar sua dureza e rigidez. O dióxido de manganês é utilizado na produção de baterias de células secas, fogos de artifício, fósforos, porcelana e materiais de ligação de vidro. Sulfato de manganês pode ser

encontrado em fertilizantes, vernizes, esmaltes, cerâmicas e fungicidas. O cloreto de manganês é utilizado como catalisador na cloração de compostos orgânicos, na suplementação animal e no fabrico de pilhas secas. O permanganato é utilizado para purificar água e água salgada dos compostos orgânicos devido às suas propriedades de oxidação. Monometilpentadieno manganês tricarbonil (MMT) é usado como um aditivo para aumentar a octanagem da gasolina. O MMT é utilizado em alguns países da Europa, Ásia e América do Norte e do Sul. (GRYGO-SZYMANKO, E.; TOBIASZ, A.; WALAS, 2016).

O minério de manganês é essencial para a produção de ferro-ligas à base de manganês (Fe-Mn) e produção de aço na indústria siderúrgica (MME, 2009a). A produção de ferro-manganês é baseada em uma mistura de óxidos de manganês como matéria prima. Os principais minerais em fontes comerciais do metal são: pirolusita ( $Mn^{4+}O_2$ ); psilomelano [ $BaMn^{2+}Mn_8^{4+}O_{16}(OH)_4$ ]; manganita ( $Mn^{3+}_2O_3 \cdot H_2O$ ) (FEAM, 2010; CETEM, 2005). O processo produtivo das indústrias de ferro-ligas de manganês causa impactos negativos no ambiente, dada a geração de resíduos sólidos, efluentes líquidos e, principalmente, emissões atmosféricas. Durante o transporte e armazenamento de matérias primas e fundição de metais nestas metalúrgicas, são emitidos para a atmosfera gases e material particulado que podem degradar a qualidade do ar das regiões que sofrem influência destas indústrias e causam danos à saúde. O material particulado proveniente do processo de produção de Fe-Mn é composto principalmente por óxidos de manganês (FEAM, 2010; MME, 2009b).

Os processos industriais que utilizam Mn podem resultar em exposições ocupacionais e ambientais de Mn devido às emissões de material particulado. A exposição ao Mn no ambiente também pode resultar do excesso de Mn na água, no solo e nos alimentos (BOWLER, 2016).

A seguir a contribuição de emissões diretas e indiretas de material particulado para cada fase do processo de uma planta de manganês: Extração e transporte (34%) – emissões dos produtos de combustão provenientes da escavação, explosões em rochas, manuseio de materiais e transporte de minério e resíduos de rocha; Fornos de manganês (30%) - emissões do forno primário provenientes da

redução de minérios de manganês utilizando carvão e coque; Fundição, trituração e peneiramento (13%) – emissões durante a extração do metal; Produção de sinterização (7%) – emissões provenientes do manuseio de minério e durante a redução parcial de minérios de manganês com carvão e coque; Refinação (5%) - emissões geradas em conversores de oxigênio e durante a fundição de ferromanganês de baixo e médio carbono. Em comparação, as fontes indiretas de emissões de MP compõem 66% das emissões totais do ciclo de vida e estão associadas à combustão de combustíveis fósseis e à escavação e processamento de materiais que ocorrem a montante como resultado da eletricidade e dos recursos consumidos durante a produção de manganês (DAVOURIE, 2016).

As partículas grossas de Mn (definidas pela OMS como  $> PM_{2,5}$ ) provenientes de emissões de plantas de liga de ferromanganês podem ser transportadas a distâncias de metros a quilômetros, enquanto as partículas mais finas ( $PM_{2,5}$ ) podem ser transportadas a distâncias maiores pelo ar (WHO, 2000; LUCAS *et. al.*, 2015).

Considerando os impactos que podem ser causados ao meio ambiente e à saúde, é preciso que se conheça a distribuição de manganês e outros elementos traço em partículas fracionadas por tamanho na atmosfera de áreas de influência de metalurgias de Fe-Mn.

#### **3.4.6.1.2 Efeitos do Mn à Saúde**

O manganês é um elemento essencial ao homem, atuando na formação dos ossos e tecidos, função reprodutiva e metabolismo de carboidratos e lipídios (RAMOS, 2013). Ele é um micronutriente essencial para os processos fisiológicos normais em mamíferos. Particularmente, desempenha papéis importantes como um cofator para uma série de enzimas, que são cruciais para defesa (antioxidante), metabolismo energético, função imunológica, reprodução, função cerebral ou reparo do DNA. No entanto, desde 1837 efeitos neurológicos tóxicos para a saúde de Mn são conhecidos (MICHALKE, 2016).

O manganês (Mn) é um nutriente essencial, porém a exposição elevada de manganês tem sido associada à toxicidade neurológica em adultos e crianças. As

crianças são consideradas, particularmente, suscetíveis ao impacto na saúde quando expostas a elevada concentração de manganês, sendo a exposição podendo causar, redução no peso em recém-nascidos, déficit QI, problemas de atenção, deficiência motora e sensorial (LUCAS *et. al.*, 2015).

O conhecimento da distribuição de elementos traço em faixas de tamanho de partículas atmosféricas é de grande importância na caracterização do risco ao qual uma população pode estar submetida, uma vez que, segundo a Organização Mundial de Saúde a inalação é a via de exposição que mais pode agravar a toxicidade do manganês.

Os efeitos neurotóxicos de Mn causam produção excessiva de saliva, distúrbios do sono, dor muscular, coordenação motora reduzida, alucinações e irritabilidade mental, finalmente levando a uma doença de Parkinson induzida por Mn, chamada de manganismo. Apesar da doença de Parkinson (DP), no manganismo o tremor é menos proeminente, postural e de maior frequência, mas de menor amplitude (BOWLER, 2016; MICHALKE; FERNSEBNER, 2014; RAMOS, 2013; ATSDR, 2012).

A exposição ao Mn no ar ambiente afeta, principalmente, o sistema nervoso central, causando distúrbios neurotóxicos, incluindo déficits motores e cognitivos. Esta exposição acontece normalmente por via inalatória (o risco varia com as formas químicas envolvidas e com o tamanho das partículas que o contém) e nesse caso, estas espécies estão sob a forma dos diferentes óxidos incluídos na composição do minério usado nas metalurgias. Altas concentrações de Mn no ar são decorrentes de fontes antrópicas, sendo uma das mais importantes a produção de ligas de ferromanganês. Conforme os critérios da OMS, o excesso de concentrações de Mn no ar tem sido amplamente relatado em áreas próximas a fábricas de ligas de Mn, apontando que mesmo quando os níveis de PM<sub>10</sub> estão dentro dos limites regulamentares europeus, o Mn deve ser motivo de preocupação em locais influenciados pela emissão desta atividade. (HERNÁNDEZ - PELLÓN, 2017; WHO, 2000).

Tem sido relatado que a via inalatória é significativa para populações residentes em áreas próximas às atividades industriais e de mineração (CORTEZ-LUGO *et. al.*, 2018; FILHO, 2009).

A toxicidade de Mn está associada ao tamanho e à morfologia do MP contendo Mn, pois este determina o destino desse poluente no trato respiratório. A especiação química de compostos de Mn e, mais especificamente, o estado de oxidação afeta significativamente sua toxicidade. O estado de oxidação é um fator chave em relação à capacidade do Mn de induzir espécies reativas de oxigênio ROS, sendo as formas oxidadas de Mn tais como  $Mn^{3+}$  são mais potentes do que  $Mn^{2+}$  para induzir as espécies reativas de oxigênio -ROS (HERNÁNDEZ-PELLÓN *et al.*, 2019c).

Aproximadamente 80% do Mn no material particulado atmosférico está associado a partículas de diâmetro menor que 5  $\mu m$ , ou seja, partículas dentro da faixa respirável, podendo as formas divalente ( $Mn^{2+}$ ) e trivalente ( $Mn^{3+}$ ) exercer toxicidade, entrando no cérebro e podendo conferir neurotoxicidade (RAMOS, 2013).

Por se tratar de um metal tóxico quando inalado, o manganês tem sido monitorado em algumas áreas que tem influência de indústrias que contribuem com sua emissão no material particulado atmosférico.

Segundo Gjønnes, 2011, em indústrias de produção de ligas ferromanganês, os trabalhadores são expostos a partículas contendo composição variável de compostos de manganês ( $MnO$ ,  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$  e  $Mn_3O_4$ ), metal puro, bem como as ligas (Fe-Mn e Si-Mn). Ao longo dos anos pesquisadores relataram alguns efeitos neurológicos em trabalhadores expostos à poeira contendo manganês em ambientes ocupacionais. Foram relatados efeitos motores adversos entre os trabalhadores de uma planta de ferromanganês e silicomanganês (DAVOURIE, 2016).

Hernández-Pellón *et. al.*, 2019c, Marris *et. al.*, 2013 relataram que as partículas coletadas próximo de uma planta de liga Mn, analisada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) combinada com Espectroscopia de Perda de

Energia de Elétrons (EELS), continham Mn com um estado de oxidação principalmente entre +II e +III. Ledoux *et. al.*, (2006) identificaram por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) diferentes formas de espécies de Mn<sup>2+</sup> em áreas impactadas pelas emissões de uma planta de ferromanganês. Dióxido de manganês (MnO<sub>2</sub>), óxido de manganês III (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e rodocrosita (MnCO<sub>3</sub>) foram previamente identificados por Difractometria de Raio x (DRX) em amostras de PM<sub>10</sub> coletadas em área urbana impactada por uma planta de liga Mn (HERNÁNDEZ-PELLÓN *et. al.*, 2017). Gjønnes *et. al.*, 2011, relataram a presença de MnO e Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> associados à produção de ligas FeMn através da TEM.

Solís-Vivanco *et. al.*, 2009; Bowler *et. al.*, 2016, investigaram oito comunidades em um distrito de mineração mexicano e encontraram em 288 adultos uma associação entre déficit de atenção e Mn presente no material particulado atmosférico. Na mesma amostra, Rodriguez-Agudelo *et. al.*, 2006; Bowler *et. al.*, 2016 relatam elevadas chances para redução da coordenação e declínio da função motora com a exposição a concentrações de Mn no ar variando de 0,003 a 5,86 µg m<sup>-3</sup>.

No Canadá, baixas concentrações de Mn no PTS (na faixa de 0,009 a 0,035 µg m<sup>-3</sup>), próximo de uma planta de ligas de ferro manganês, foram associadas à disfunção do sistema nervoso (BOWLER *et. al.*, 2016).

#### **3.4.6.2 Cádmio (Cd)**

É um dos metais mais tóxicos. Está associado a sulfetos minérios de zinco, cobre e chumbo na natureza. É empregado principalmente na fabricação de pilhas e baterias, galvanoplastia (como revestimento), ligas metálicas, estabilizantes de plásticos, em componentes eletrônicos. O Cd apesar das inúmeras aplicações industriais e na vida do ser humano, em concentrações elevadas pode provocar diversos problemas ambientais, uma vez que é um elemento do grupo dos metais tóxicos e organocumulativo. As principais fontes naturais de Cd na atmosfera são a atividade vulcânica, erosão de rochas sedimentares e fosfáticas e os incêndios florestais; as fontes antrópicas, incluem queima de combustíveis fósseis, incineração de resíduos, atividades de mineração, produção, consumo e disposição

de produtos que utilizam cádmio. Na atmosfera, o Cd é encontrado na forma de material particulado suspenso, embora apresente baixa pressão de vapor. A principal forma na atmosfera é o óxido de cádmio, embora os sais (por exemplo, cloreto de cádmio) possam ocorrer durante processos de incineração. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o cádmio e seus compostos como cancerígenos para o ser humano (Grupo 1), com base em evidência de tumores pulmonares em trabalhadores e animais expostos por via inalatória. (CETESB, 2022a).

Um estudo com duração de 18 meses, expôs ratos continuamente, pela via inalatória, a um aerossol com baixa concentração de cloreto de cádmio. Os resultados mostraram incidência elevada de câncer de pulmão. Quando a exposição foi pela via oral, foi verificado que a ingestão de dose elevada deste metal causou a necrose do ovário e dos testículos de inúmeros animais, além da não ovulação e vários danos no fígado. As doses maiores danificaram a mucosa gástrica e intestinal. A exposição por inalação em longo prazo e a administração intratraqueal causaram danos inflamatórios crônicos nos pulmões. A administração oral por longo prazo produziu efeitos primeiramente nos rins, mas também no fígado e nos sistemas imunológico, ósseo e cardiovascular. Os efeitos teratogênicos e os danos na placenta dependem da relação entre a exposição e o período da gestação e podem envolver efeitos interativos com o zinco (MUNIZ,2006; MENEZES FILHO, 2009).

#### **3.4.6.3 Níquel (Ni)**

É um metal prateado, razoavelmente duro, dúctil e maleável. É utilizado na fabricação de aço inoxidável, na galvanoplastia do cromo e como catalisador em algumas reações de hidrogenação, como na fabricação da margarina e manteiga a partir de gorduras líquidas. Usado também na produção de ligas, baterias alcalinas, moedas, pigmentos inorgânicos, próteses clínicas e dentárias. Em áreas remotas é encontrado níquel com concentrações variando de 1 a 3 ng m<sup>-3</sup>, já em áreas rurais e urbanas a concentração no ar varia de 5 a 35 ng m<sup>-3</sup>. O níquel emitido no ambiente por fontes naturais ou antropogênicas circula por todos os compartimentos ambientais por meio de processos químicos e físicos, além de ser biologicamente

transportado por organismos vivos. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer -IARC classifica o níquel metálico como possível cancerígeno para o ser humano (Grupo 2B) e seus compostos como cancerígenos para o ser humano (Grupo 1). Também concluíram que há evidências suficientes em seres humanos da carcinogenicidade de misturas contendo compostos de níquel e níquel metálico. Esses compostos causam câncer de pulmão, na cavidade nasal e nos seios paranasais (CETESB, 2022f).

#### **3.4.6.4 Chumbo (Pb)**

O chumbo é um metal cinza-azulado encontrado em pequenas quantidades na crosta terrestre. Encontrado em pequenas quantidades na crosta terrestre, geralmente associado a minérios, principalmente aos que contêm zinco. O chumbo metálico é empregado em indústrias químicas e de construção, como ingrediente em soldas, lâminas de proteção contra raios X, material de revestimento na indústria automotiva, revestimento de cabos e está presente em várias ligas. Os óxidos de chumbo são usados em placas de baterias elétricas e acumuladores, vitrificados, esmaltes, vidros e componentes para borracha. As principais fontes antrópicas são emissão de fundições e fábricas de baterias. É encontrado na atmosfera na forma particulada, sendo a sua eliminação relativamente rápida por deposição seca e úmida. As principais vias de exposição da população geral ao chumbo são oral e inalatória. Mais de 80% do chumbo que ingressa diariamente no organismo é oriundo da ingestão de alimentos e poeiras contendo o metal. O chumbo pode afetar quase todos os órgãos, sendo o sistema nervoso central mais sensível, tanto em crianças quanto em adultos. Os principais efeitos da exposição ao chumbo inorgânico são: fraqueza, irritabilidade, astenia, náusea, dor abdominal com constipação e anemia. As agências internacionais como a OMS, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - EPA e a Agência Ambiental da Alemanha - UBA entendem que não há nível seguro de exposição ao chumbo, especialmente para crianças. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer -IARC classifica os compostos inorgânicos de chumbo como prováveis cancerígenos para o ser humano (Grupo 2A), com base em estudos com animais que apresentaram tumores renais quando expostos a altas concentrações desses compostos na dieta. O

chumbo metálico é classificado no Grupo 2B – possível cancerígeno e os compostos orgânicos de chumbo no Grupo 3 - não classificáveis quanto a oncogenicidade. A classificação no Grupo 3 comumente é usada para agentes para os quais a evidência de câncer é inadequada em humanos e inadequada ou limitada em animais de experimentação (CETESB, 2022b).

Estudos mostram declínio nos níveis de chumbo no ar após a proibição do uso de chumbo tetraetila como aditivo da gasolina em vários países, incluindo o Brasil desde a década de 80 (TAKEDA, 2015).

#### **3.4.6.5 Cobre (Cu)**

Encontrado na natureza em grandes quantidades nas formas de sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos. É um elemento essencial aos organismos vivos em pequenas quantidades. Está naturalmente presente na atmosfera por dispersão pelo vento e erupções vulcânicas. O cobre elementar não se degrada no ambiente. As principais fontes antrópicas do metal são mineração, fundição, queima de carvão como fonte de energia e incineração de resíduos municipais. As emissões por uso como agente antiaderente em pinturas e na agricultura, excreção de animais e lançamento de esgotos são menos relevantes. Pode ser encontrado em animais (ostras e mexilhões), plantas, alimentos e bebidas. No ar, o cobre geralmente é encontrado na forma de óxidos, sulfatos e carbonatos. Na combustão são emitidas pequenas partículas contendo óxidos de cobre, cobre elementar e cobre adsorvido podendo permanecer na troposfera por até 30 dias. As pessoas expostas a fumos e poeiras de cobre podem apresentar irritação no nariz, boca e olhos, cefaléia, náusea, vertigem e diarreia (CETESB, 2022d).

Segundo Soleimani *et. al.*, (2018), a combustão de combustíveis fósseis, abrasão de pneus de veículos, as atividades industriais (indústrias de ferro e aço) e tempestades de poeira são fontes de emissão atmosférica de elementos traço no material particulado, por exemplo o cobre.

#### **3.4.6.6 Cobalto (Co)**

O cobalto metálico é relativamente raro, mas que ocorre na natureza associado a outros minérios, como prata, chumbo e cobre. Sua principal utilização

é na produção de ligas metálicas. As fontes naturais de emissão do composto para a atmosfera são vulcões e incêndios florestais. As fontes antrópicas incluem queima de combustíveis fósseis, uso de bio-sólidos e fertilizantes fosfatados, mineração e fundição de minérios contendo cobalto e processos industriais que utilizam compostos de cobalto. O cobalto liberado para a atmosfera é depositado no solo e na água superficial por deposição seca e úmida. No solo, o metal geralmente apresenta baixa mobilidade e forte adsorção, porém a adsorção aumenta em solos ácidos. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer - IARC classifica o cobalto e seus compostos no Grupo 2B – possíveis cancerígenos para o ser humano (CETESB, 2022c).

#### **3.4.6.7 Selênio (Se)**

O selênio é um elemento amplamente distribuído na natureza. Devido ao intemperismo de rochas e solos o selênio pode ocorrer em níveis elevados no ambiente. As fontes antrópicas de Se são mineração ou processos metalúrgicos, queima de carvão e de petróleo e processos de combustão em grande escala. O selênio é um nutriente essencial para os seres humanos, ajuda no funcionamento de enzimas envolvidas na defesa antioxidante, no metabolismo do hormônio da tireoide e no controle de reações redox intracelulares. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer - IARC classifica o selênio e seus compostos como não classificáveis quanto a sua carcinogenicidade para o ser humano (Grupo 3). Essa categoria comumente é usada para agentes para os quais a evidência de carcinogenicidade é inadequada para o ser humano e inadequada ou limitada para animais de experimentação (CETESB, 2022g).

## **4 LEGISLAÇÃO**

Devido aos efeitos do material particulado sobre a saúde, as legislações, vêm sendo mais rigorosas e específicas com relação à emissão de poluentes atmosféricos (AMORIM, 2004).

Os Estados Unidos, na década de 1960, devido aos episódios agudos de poluição do ar em centros urbanos da Europa e Estados Unidos, criaram padrões de qualidade do ar especificando seis poluentes atmosféricos prioritários que seriam controlados, entre eles o material particulado total em suspensão (PTS) e o chumbo (Pb). Em 02 de dezembro de 1970, foi criada a EPA a fim de controlar estes padrões (MIRANDA, 2011).

No Brasil, a Lei nº 6.938 de 31 de agosto de 1981 e suas alterações, dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente criando o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), conferindo-lhe competências para estabelecer padrões de qualidade do ar (BRASIL, 1981).

Em 14 de março de 1990, através da Portaria nº 348, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA estabeleceu os padrões nacionais de qualidade do ar e em 28/06/1990 foram submetidos ao Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), quando foi criada a Resolução CONAMA nº 03 (BRASIL, 1990). Em 19/11/2018, foi revogada a referida Resolução nº 03/1990 e os itens 2.2.1 e 2.3 da Resolução Conama nº 05/1989, sendo então criada a Resolução CONAMA N° 491/2018 (BRASIL, 2018).

Segundo a Resolução CONAMA N° 491/2018, poluente atmosférico é qualquer forma de matéria em quantidade, concentração, tempo ou outras características, que tornem ou possam tornar o ar:

- I. Impróprio ou nocivo à saúde;
- II. Inconveniente ao bem-estar público;
- III. Danoso aos materiais, à fauna e flora ou;
- IV. Prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade ou às atividades normais da comunidade;

Nesta Resolução CONAMA (491/2018), os padrões de qualidade do ar intermediários – PI são os padrões estabelecidos como valores temporários a serem cumpridos em etapas e o padrão de qualidade do ar final (PF), que são os valores guia definidos pela Organização Mundial da Saúde em 2005. Para o MP atmosférico

esta Resolução determina os Padrões de Qualidade do Ar e também os critérios para episódios críticos de poluição (**Tabela 1**).

**Tabela 1** Padrões de Qualidade do Ar referentes ao material particulado atmosférico – Resolução CONAMA N° 491/2018

Poluente Atmosférico	Período amostral	PI-1	PI-2	PI-3	PF	Nível		
						Atenção	Alerta	Emergência
PM <sub>2,5</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	24 h	60	50	37	25	125	210	250
	anual <sup>1</sup>	20	17	15	10	-	-	-
PTS (µg m <sup>-3</sup> )	24 h	-	-	-	240	-		
	Anual <sup>3</sup>	-	-	-	80	-		
Pb <sup>4</sup> (µg m <sup>-3</sup> )	Anual <sup>1</sup>	-	-	-	0,5	-		

1 - Média aritmética anual; 3- Média geométrica anual; 4- Medido no material particulado total

Fonte: MMA (2018)

Na Bahia, a Portaria n° 16.507 de 13 de julho de 2018 e suas alterações, concedida pelo Instituto do Meio do Ambiente e Recursos Hídricos (INEMA), estabelece os padrões de qualidade do ar (poluentes orgânicos e metais) para a área de Influência do Polo Industrial de Camaçari – Bahia (INEMA, 2018).

A **Tabela 2** apresenta os padrões estabelecidos para alguns metais na Portaria INEMA n° 16.507/2018.

**Tabela 2** Padrões estabelecidos para metais na Portaria INEMA nº 16.507/2018.

Poluente	Padrão ambiental 24 h ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Critério
As	0,3	TLV(ACGIH)/33
Pb	0,17	TLV(ACGIH) /300
Cu	7,0	TLV(ACGIH)/142,8
Fe	6,0	TLV(ACGIH) /833
Hg	0,05	TLV (ACGIH) /500
Cr	2,0	TLV (ACGIH) /250
Ni	1,5	TLV (ACGIH)/1000

ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists

TLV: Threshold limit values (valor limite de tolerância), da ACGIH

Fonte: INEMA (2018)

Importante mencionar que em 2021, a OMS recomendou novos valores de concentração ambiental (qualidade do ar) para os parâmetros referentes aos poluentes gasosos e para PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>10</sub>.

A **Tabela 3** apresenta os valores-guia recomendados pela OMS referentes ao MP atmosférico e as **Tabelas 4 e 5** os critérios adotados pela Comunidade Europeia.

**Tabela 3** Valores-guia recomendados pela OMS em 2021

Poluente	Tempo de amostragem	Metas provisórias				Diretriz Qualidade do Ar
		1	2	3	4	
PM <sub>2,5</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	anual	35	25	15	10	5
	24h <sup>a</sup>	75	50	37,5	25	15

a: 99 percentis. i.e 3-4 dias excedentes por ano.

Metas provisórias: São padrões intermediários e adotados cada um de forma subsequente de acordo com o Plano de Controle de Emissões Atmosféricas e os Relatórios de Avaliação da Qualidade do Ar elaborados pelos órgãos estaduais e distrital de meio ambiente.

Diretriz da qualidade do ar: Padrão final de qualidade do ar definido.

Fonte: WHO (2021)

A OMS propôs um valor médio anual de 150 ng m<sup>-3</sup> para exposição ao manganês. Esta recomendação é frequentemente excedida em áreas afetadas

pelas emissões das plantas de ligas de Fe-Mn que pode exceder 500 ng m<sup>-3</sup> (HERNÁNDEZ-PELLÓN E FERNÁNDEZ-OLMO, 2019b; QUEIROZ, 2006).

**Tabela 4** Valores de referência adotados pela União Européia

Poluente	Concentração	Tempo de amostragem	Ultrapassagem permitidas/ano
PM <sub>2,5</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	25	anual	--
Pb (µg m <sup>-3</sup> )	0,5	anual	---

Fonte: EU (2008)

**Tabela 5** Valores de referência adotados pela União Européia

Poluente	Concentração	Tempo de amostragem	Ultrapassagem permitidas/ano
Cd (ng m <sup>-3</sup> )	5	anual	--
Ni (ng m <sup>-3</sup> )	20	anual	

Fonte: EU (2004)

A Lei do Ar Limpo criada em 1970 e revisada em 1977 e 1990 define as responsabilidades da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) para proteger e melhorar a qualidade do ar do país e a camada de ozônio estratosférico. Estabelece os Padrões Nacionais de Qualidade do Ar Ambiente (NAAQS) para poluentes considerados prejudiciais à saúde pública e ao meio ambiente (**Tabela 6**), sendo determinada uma lista de Poluentes Tóxicos Atmosféricos, entre os quais estão os seguintes compostos de: Sb, As, Be, Cd, Cr, Co, Pb, Mn, Hg, Ni e Se (42 USC, 2013; EPA, 2022a; EPA, 2022b).

**Tabela 6** Padrões Nacionais de Qualidade do Ar Ambiente (NAAQS)

Poluente	Primário/ Secundário	Tempo médio	Nível	Forma
PM <sub>2,5</sub>	primário	1 ano	12 µg m <sup>-3</sup>	média anual, em média ao longo de 3 anos
	secundário	1 ano	15 µg m <sup>-3</sup>	média anual, em média ao longo de 3 anos
	primário e secundário	24 horas	35 µg m <sup>-3</sup>	98º percentil, média ao longo de 3 anos
Chumbo	primário e secundário	Média de 3 meses rolantes	0,15 µg m <sup>-3</sup> (1)	Não deve ser excedido

(1) Em áreas designadas não cumprimento dos padrões de Pb antes da promulgação dos padrões atuais (2008), e para as quais os planos de implementação para atingir ou manter os padrões atuais (2008) não foram apresentados e aprovados, os padrões anteriores (1,5 µg m<sup>-3</sup> como média do trimestre civil) também permanecem em vigor.

Fonte: EPA (2022a)

## 5 PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1 ÁREA DE ESTUDO

As amostragens dos elementos traço no material particulado fracionado por tamanho, PTS e PM<sub>2,5</sub>, bem como o material o PTS e o PM<sub>2,5</sub> no ar foram realizadas em três pontos situados na cidade de Simões Filho/BA (Região Metropolitana de Salvador), um ponto situado em Salvador (Bairro do Imbuí) e um ponto situado em uma área rural na cidade de Tobias Barreto – Sergipe, como estação *background*. As medidas foram feitas entre março e outubro de 2017.

Simões Filho é um município do estado da Bahia. Sua população estimada em 2018 era de 132.906 habitantes. Conforme o último censo realizado em 2010, sua população é 118.047 hab. e a Densidade Demográfica de 586,65 hab/km<sup>2</sup> (IBGE, 2019).

Fica localizado na Região Metropolitana de Salvador, situado há aproximadamente, 30 km da capital baiana, por onde passa uma das principais rodovias federais do estado, a BR 324.

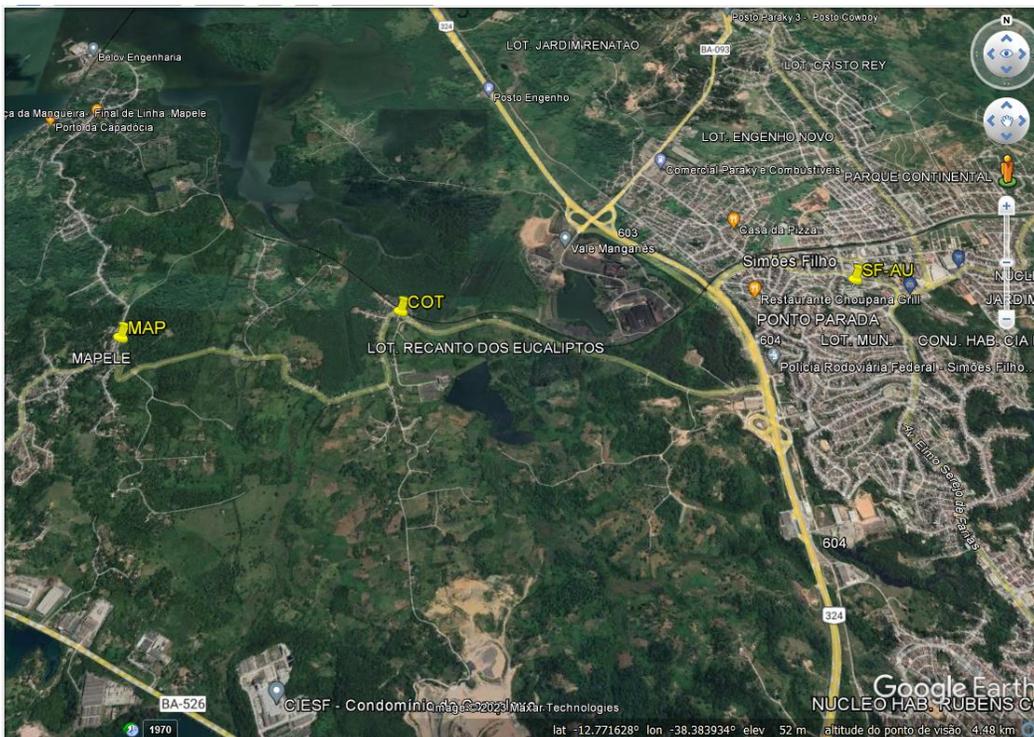
Em Simões Filho está situada uma das maiores plantas de produção de ligas de Fe-Mn do Brasil que opera desde 1965. Hoje (2022) a metalurgia encontra-se em processo de desativação de sua unidade industrial. Está inserida no Centro Industrial de Aratu (CIA Sul), no qual encontram-se outras empresas de diversos segmentos.

O **Quadro 4** apresenta a descrição dos pontos de amostragem escolhidos para este trabalho: na cidade de Simões Filho/BA: Simões Filho-área urbana (SF-AU), em dois bairros dessa cidade: Cotegipe (COT) e Mapele (MAP) (**Figura 6**); um ponto na cidade de Salvador (Imbuí) (**Figura 7**) e um ponto na cidade de Tobias Barreto, no estado de Sergipe (TB), como estação *background*.

#### Quadro 4 Descrição dos pontos amostrais

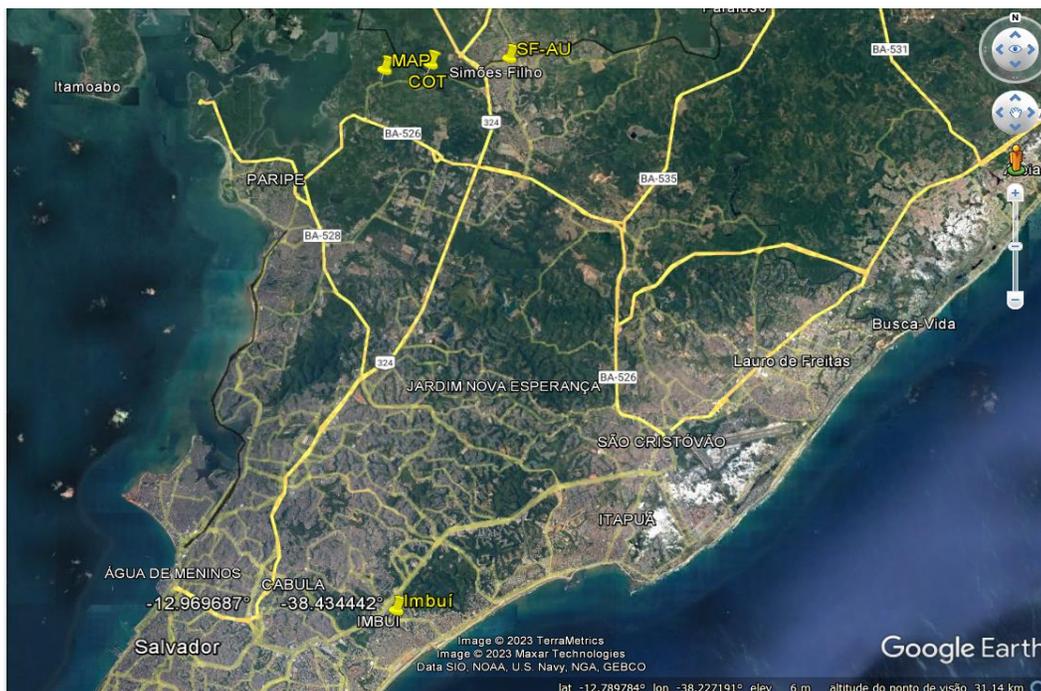
Ponto amostral	Localização			Período amostral (2017)	Outras informações
	Localidade	Endereço	Coordenadas Geográficas Graus Decimais		
SF-AU (Simões Filho - área urbana)	Colégio Municipal Padre Luiz Palmeira	Av. Rui Barbosa, Centro, S/N, Simões Filho - BA	S -12.788633° W-38.399020°	15 – 18/03	A montante da metalurgia Distância 1,3 km
COT (Bairro Cotegipe)	Escola Antonia Souza de Santana	Parque da Chesf, S/N, Cotegipe, Simões Filho - BA	S -12.790210° W -38.424139°	19 – 22/03	A jusante da metalurgia Distância 1,4 km
MAP (Bairro Mapele)	Escola Castelo Branco	Av. Mapele, nº 21, Mapele, Simões Filho - BA	S -12.792206° W -38.438755°	22 – 25/03	A jusante da metalurgia Distância 3,0 km
Imbuí (Bairro Imbuí)	Santuário Arquidiocesano Nossa Senhora da Conceição Aparecida	Rua das Araras, Imbuí, Salvador - BA	S -12.969687° W -38.434442°	13 – 16/10	Bairro residencial com alguns comércios e intenso tráfego de veículos (principalmente leves), distante 20,0 km da metalurgia
TB (Tobias Barreto)	Fazenda Macota	Fazenda Macota, Tobias Barreto - SE	-	29/04 – 01/05	Área rural do estado de Sergipe, sem nenhuma influência industrial

**Figura 6** Localização dos três pontos de amostragem em Simões Filho - BA



**Fonte:** Google Earth Pro (2022)

**Figura 7** Localização do ponto de amostragem no bairro do Imbuí, Salvador - BA



**Fonte:** Google Earth Pro (2022)

## 5.2 METODOLOGIA AMOSTRAL

### 5.2.1 Equipamentos e materiais para amostragem do material particulado atmosférico

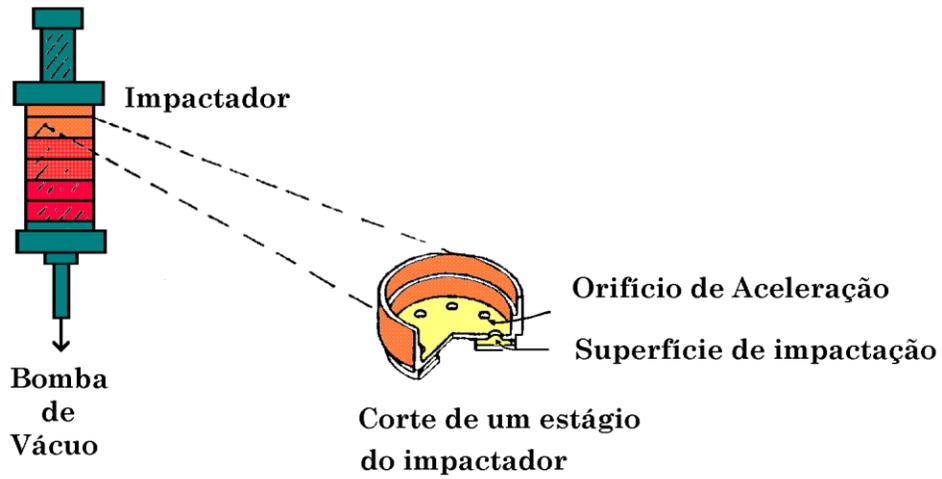
Para a coleta do material particulado atmosférico foram utilizados os seguintes equipamentos: Impactador em cascata, tipo Berner de 6 (seis) estágios; Amostrador de Pequeno Volume (APV) para partículas de até 2,5 micrômetros (PM<sub>2,5</sub>); Amostrador Portátil de Médio Volume para Partículas Totais (PTS). A seguir, a descrição dos referidos equipamentos e materiais utilizados na amostragem do material particulado atmosférico.

#### 5.2.1.1 Descrição do equipamento Impactador em Cascata tipo Berner de 6 Estágios

O impactador em cascata do tipo Berner de seis estágios, fabricado pela HAUKE possui diâmetros de corte de 0,06; 0,18; 0,55; 1,7; 4,9 e 15 µm (**Figuras 8 e 9**). Esse tipo de equipamento opera com vazões relativamente altas e quedas de pressão moderadas, em função de se utilizar múltiplos orifícios de dimensões iguais (FANG *et. al.*, 1991). A grande vantagem de utilizar um impactador em cascata é principalmente poder medir o material particulado atmosférico fracionado por tamanho, o que torna possível fazer inferências à saúde, além disso, conhecendo a distribuição de tamanho de partícula é possível separar informações sobre as frações fina e grossa do material particulado, tudo isso em uma única amostragem apenas com um equipamento.

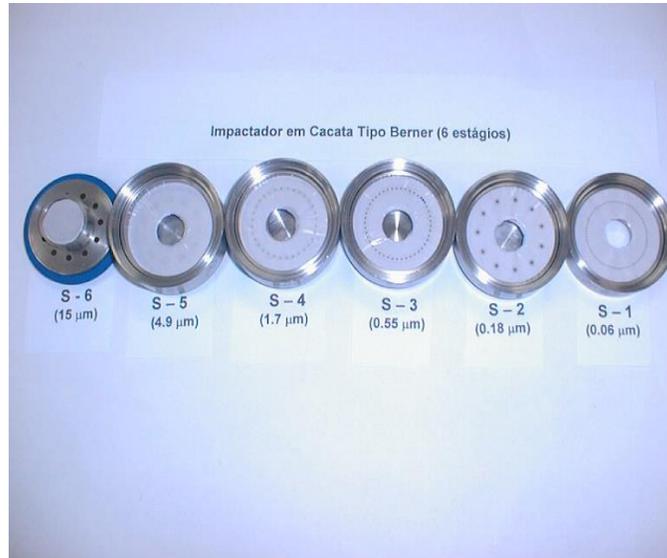
O funcionamento desse impactador consiste na passagem do fluxo de ar através de uma fenda ou um orifício estreito existente sobre uma superfície oposta que faz inclinar abruptamente. As partículas no fluxo de ar estão sujeitas às forças opostas, a viscosidade do gás carreador e a “compulsão” inercial para se moverem no fluxo. A velocidade do ar e a distância orifício-disco são adequadamente ajustadas, sendo as partículas acima de um certo diâmetro, com suficiente inércia, impactam sobre o disco, deixando o fluxo de ar e permanecendo sobre um dos discos, sendo coletadas até a dimensão submicrométrica (CAMPOS, 1995).

**Figura 8** Impactador em cascata tipo Berner (seis estágios)



Fonte: CAMPOS (1995).

**Figura 9** Impactador em cascata montado - vista dos estágios do impactador em cascata e filtros



Fonte: CAMPOS (1995)

#### **5.2.1.1.1 Metodologia de coleta do material particulado usando o impactador em cascata**

Foi utilizado o Impactador em cascata tipo Berner seis estágios para coleta do material particulado em suspensão na atmosfera fracionado por tamanho, sendo o meio coletor, uma membrana Nuclepore de 0,2  $\mu\text{m}$  de diâmetro de poro e 47 mm de diâmetro. O impactador em cascata sempre foi utilizado suspenso em local alto, o mais distante de anteparos possíveis e altura entre 1,5 e 2 metros acima do solo por um período de cerca de 24 horas. O fluxo de ar no impactador foi verificado antes e após a amostragem, sendo o fluxo médio de 1100 L h<sup>-1</sup>. Foi utilizado para medir o fluxo de ar no impactador em cascata um rotâmetro calibrado, tipo ROTA, adquirido comercialmente com a curva de calibração. Esta curva é conferida periodicamente em função da escala em mm do rotâmetro e o fluxo de ar, mantendo-se constante a calibração original. Cada membrana amostrada foi transferida com uma pinça aço inox para uma placa de Petri de acrílico, devidamente rotuladas com data e nome da estação de amostragem. As placas foram lacradas com Parafilme, levadas para o laboratório e estocadas em geladeira a 4 °C. Para cada dia de coleta, um formulário era preenchido na própria estação de amostragem com dados de temperatura, umidade do ar, fluxos de amostragem inicial e final, horário inicial e final da coleta e outras observações relevantes **(APÊNDICE A)**.

Foram utilizados também dados da estação de monitoramento de qualidade do ar situada em Malembá, Candeias/BA operadas pela CETREL (CETREL, 2017a) e do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), referentes às condições meteorológicas como direção e velocidade do vento, temperatura, umidade relativa do ar e radiação solar.

#### **5.2.1.2 Descrição do equipamento Amostrador de Pequeno Volume (APV) para partículas de até 2,5 micrômetros (PM<sub>2,5</sub>)**

Para a coleta de material particulado respirável PM<sub>2,5</sub> foi utilizado um Amostrador de Pequeno Volume (APV) acoplado a um separador de partículas do tipo ciclone (cyclone sampling, modelo VSCC-A, Sartorius, Alemanha) conectado a

uma bomba de vácuo DOA-V722, Válvula de 1/4" para bomba com um estrangulador de volume de 14,7 L min<sup>-1</sup>, para manutenção da vazão de ar constante, vacuômetro analógico, rotâmetro. Foi utilizado o filtro de fibra de vidro GF1, padrão, gramatura 55 g m<sup>-2</sup>, espessura 0,3 mm, eficiência superior a 99,9%, 0,3µm, pelo teste ASTM-2986, peso em torno de 3 g, dimensões 55MM, fabricante Macherey-Nagel.

Eles são estruturados de modo a depositar as partículas por combinação de impactação, sedimentação gravitacional, interceptação, difusão e forças eletrostáticas. Antes e depois das amostragens, os filtros foram mantidos durante 24 horas em dessecador contendo sílica gel para eliminar a umidade.

#### **5.2.1.2.1 Metodologia de amostragem do PM<sub>2,5</sub>**

O APV (PM<sub>2,5</sub>) puxa uma certa quantidade de ar ambiente através do filtro de fibra de vidro, instalado no porta-filtro, no qual é estruturado de modo a depositar as partículas por combinação de impactação, sedimentação gravitacional, interceptação, difusão e forças eletrostáticas durante o período de amostragem que foi de 24 horas. O equipamento possui um estrangulador de vazão que mantém a vazão durante o período da amostragem em 14,5 L min.<sup>-1</sup>. Antes e depois das amostragens, os filtros foram mantidos durante 24 horas em dessecador contendo sílica gel para eliminar a umidade, sendo pesado (após equilíbrio da umidade) antes e após a coleta para obter a massa das partículas retidas no filtro durante a amostragem.

#### **5.2.1.3 Descrição do equipamento Amostrador Portátil de Médio Volume para material particulado total em suspensão - PTS (HANDI-VOL)**

O HANDI-VOL utilizado na coleta de material particulado total (PTS) puxa uma certa quantidade de ar ambiente através de um filtro, instalado no porta-filtro, durante o período de amostragem que foi de 24 horas. Os filtros empregados são específicos para uma eficiência mínima de 99 por cento para a coleta de partículas.

O HANDI-VOL mede concentrações de partículas na faixa de 2 a 750 µg m<sup>-3</sup>, coleta partículas com diâmetro que vai de 25 a 50 µm e possui de vazão em torno de 230 L min<sup>-1</sup> (0,23 m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) (ENERGÉTICA, 2014).

### **5.2.1.3.1 Metodologia de amostragem de material particulado total em suspensão - PTS**

As amostras foram coletadas utilizando o Amostrador Portátil de Médio Volume para partículas (HANDI-VOL, Energética, Rio de Janeiro), com uma proteção de aço inoxidável em formato de cone, para que partículas indesejáveis não fossem aspiradas direto para os filtros, e mantidos a 1,5 metros de distância do solo. As coletas foram realizadas durante 24 h nominais com o equipamento operando a uma vazão de aspiração média de  $0,20 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ , totalizando um volume médio amostrado de ar de  $288 \text{ m}^3$ . O equipamento possui um Calibrador Padrão de Vazão de Médio Volume (CPVMV) que é utilizado no campo antes das amostragens; este calibrador é um padrão de transferência de vazão, por sua vez ensaiado contra um medidor padrão de volume de deslocamento positivo (do tipo Roots, por exemplo), também secundário, rastreável a um padrão internacional oficial. O CPVMV é ensaiado na sua faixa de uso, ou seja, de  $0,2 \text{ m}^3$  a  $0,3 \text{ m}^3$ . Os filtros utilizados nas amostragens são de fibra de vidro, com diâmetro de 110 mm (Whatman GF/A, distribuído pela Energética, Rio de Janeiro, Brasil). Antes e depois das amostragens, os filtros foram mantidos durante 24 horas em dessecador contendo sílica gel para eliminar a umidade, sendo pesado (após equilíbrio da umidade) antes e após a coleta para obter a massa das partículas retidas no filtro durante a amostragem.

## **6 TÉCNICAS ANALÍTICAS USADAS**

Foi utilizada a técnica Difractometria de Raios X – DRX a fim de identificar os óxidos de Mn no material particulado fracionado por tamanho, PTS e  $\text{PM}_{2,5}$ , no entanto, não foi possível a referida identificação devido à quantidade insuficiente de amostra de material particulado presente nos filtros.

Os elementos traço Mn, Ni, Cu, Se e Pb foram determinados no material particulado fracionado por tamanho através da Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), sendo determinados também no PTS e  $\text{PM}_{2,5}$  Co e Cd, além daqueles elementos.

Foi utilizada a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) a fim de determinar outros elementos traço como o Fe, As e Ba, por exemplo. No entanto, não foi possível validar a metodologia para os referidos elementos.

## **7 METODOLOGIA ANALÍTICA**

### **7.1 PREPARO DE AMOSTRAS**

#### **7.1.2 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP- MS)**

##### **7.1.2.1 Determinação de elementos traço por ICP- MS**

Para a determinação de elementos traço no material particulado fracionado por tamanho, PTS e PM<sub>2,5</sub> foi usado o equipamento espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado, modelo Thermo X-Series 2, Thermo Scientific, Alemanha, composto com tecnologia de célula de colisão (CCT). Os isótopos estáveis de <sup>112</sup>Cd, <sup>59</sup>Co, <sup>63</sup>Cu, <sup>55</sup>Mn, <sup>60</sup>Ni, <sup>82</sup>Se, <sup>208</sup>Pb foram determinados. As condições operacionais com o modo padrão do espectrômetro foram otimizadas usando uma solução padrão de 10 µg L<sup>-1</sup> para Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Se e Pb, permitindo obter a intensidade máxima da massa/carga do isótopo (<sup>112</sup>Cd, <sup>59</sup>Co, <sup>63</sup>Cu, <sup>55</sup>Mn, <sup>60</sup>Ni, <sup>82</sup>Se, <sup>208</sup>Pb). Foi utilizada uma câmara nebulizadora cônica integrada com um nebulizador concêntrico. Para geração de plasma de argônio (pureza mínima de 99,996%, White Martins, São Paulo, Brasil), utilizou-se uma radiofrequência de 40 MHz com potência de radiofrequência de 1,2 kW, fluxo de gás auxiliar de 1,04 L min<sup>-1</sup>, fluxo de gás de plasma de 17,0 L min<sup>-1</sup>, e um fluxo de gás nebulizador de 0,98 L min<sup>-1</sup>. O níquel foi usado como o *skimmer*.

##### **7.1.2.2 Extração ácida dos elementos químicos no material particulado**

O método de extração utilizado neste trabalho consistiu na adição de HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O nas proporções 0,2:1,0:0,4:8,4 mL, respectivamente. Os ácidos supracitados foram de grau analítico (MERCK, EUA). Salienta-se que não foi

possível fazer réplicas dos filtros das amostras do impactador de cascata, tipo Berner e dos filtros das amostras  $PM_{2,5}$ , bem como dos respectivos brancos de campo, devido ao seu tamanho e quantidade insuficiente de amostra depositada no filtro, nesse sentido foi feita análise em triplicata das referidas amostras e brancos de campo. Os filtros das amostras de PTS e os brancos de campo foram divididos em quatro partes uniformes, sendo pesadas três réplicas e realizadas as respectivas extrações. Os referidos filtros foram transferidos para recipientes de politetrafluoroetileno (PTFE). Para a extração foi usado um bloco digestor com uma temperatura de 180 °C durante 2 h. Após o tempo, a solução foi transferida para um tubo e avolumada para 15 mL com água ultrapura. Em seguida foram realizadas as análises por ICP-OES e o ICP-MS, respectivamente. As análises das amostras e brancos foram feitas em triplicatas.

Para validação do método de extração mencionado foi utilizado o material de referência de cinzas volantes (*Fly Ash* BCR-176), sendo pesado 50 mg desse material em triplicata. A metodologia é adequada para a extração dos seguintes elementos químicos: Ba; Cu; Fe; Mn; Ni; Pb; Sb; Zn; V; Cd e Co.

### 7.1.2.3 Curva analítica

As curvas analíticas foram preparadas na faixa de 0,1 a 40  $\mu\text{g L}^{-1}$ , em meio de ácido nítrico 2,0% v v<sup>-1</sup>, a partir de uma solução multielementar de concentração 500  $\mu\text{g L}^{-1}$ , contendo todos os elementos de interesse. A solução multielementar foi preparada a partir da solução padrão de 1000 mg L<sup>-1</sup> de cada elemento. As soluções para a curva analítica, bem como das amostras foram ajustadas para acidez final de 2,0 % v v<sup>-1</sup> (0,3 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>), conforme recomendação do fabricante do equipamento. A linearidade do método foi analisada, a partir do coeficiente de correlação e a sensibilidade a partir da inclinação da curva (**Tabela 7**).

**Tabela 7** Equação da reta e coeficiente de correlação para cada elemento determinado por ICP-MS

Elementos	Equação da reta	Coeficiente de correlação
Mn	$y = 3E+07x + 4504,8$	0,9998
Cu	$y = 1E+07x + 3474,3$	0,9992
Ni	$y = 6E+06x + 538,43$	0,9998
Co	$y = 3E+07x - 3428,9$	0,9994
Cd	$y = 7E+06x + 407,23$	0,9999
Pb	$y = 2E+07x - 193,88$	0,9999
Se	$y = 250507x + 25,924$	0,9989

**Fonte:** Autor próprio (2022)

As **Tabelas 8, 9 e 10** apresentam os valores estimados de LD e LQ, expressos em  $\text{ng m}^{-3}$ , obtidos a partir da análise dos brancos que foram submetidos ao mesmo procedimento que as amostras, extração ácida em bloco digestor e determinação por ICP-MS para o material particulado fracionado, PTS e  $\text{PM}_{2,5}$ .

**Tabela 8** Estimativa do limite de detecção (LD) e quantificação (LQ), em  $\text{ng m}^{-3}$  para a metodologia ICP-MS na determinação de elementos traço em amostras de material particulado fracionado por tamanho

Elementos	LD ( $\text{ng m}^{-3}$ ) S1 – S5 <sup>a</sup>	LQ ( $\text{ng m}^{-3}$ ) S1 – S5 <sup>a</sup>	LD ( $\text{ng m}^{-3}$ ) S6 <sup>b</sup>	LQ ( $\text{ng m}^{-3}$ ) S6 <sup>b</sup>
Mn	1,9	6,2	1,2	4,1
Cu	0,40	1,5	2,6	8,8
Ni	1,3	4,5	1,5	5,1
Pb	1,3	4,4	0,50	1,5
Se	1,3	4,5	0,50	1,7

S1 – S5<sup>a</sup> – estágios de 1-5 do impactador em cascata; S6<sup>b</sup> – estágio 6 do impactador em cascata.

**Fonte:** Próprio autor (2022)

**Tabela 9** Limite de detecção (LD) e quantificação (LQ), em  $\text{ng m}^{-3}$  para a metodologia ICP-MS na determinação de elementos traço em amostras de PTS

Elementos	LD ( $\text{ng m}^{-3}$ )	LQ ( $\text{ng m}^{-3}$ )
Mn	1,7	5,5
Co	0,10	0,40
Ni	0,70	2,4
Cu	1,7	5,8
Se	0,50	1,8
Cd	0,60	2,0
Pb	2,0	6,7

**Fonte:** Autor próprio (2022).

**Tabela 10** Limite de detecção (LD) e quantificação (LQ), em  $\text{ng m}^{-3}$  para a metodologia ICP-MS na determinação de elementos traço em amostras de  $\text{PM}_{2,5}$

Elementos	LD ( $\text{ng m}^{-3}$ )	LQ ( $\text{ng m}^{-3}$ )
Mn	9,1	30
Co	0,20	0,80
Ni	9,6	32
Cu	5,5	18
Se	11	37
Cd	1,4	4,6
Pb	5,2	17

**Fonte:** Próprio autor (2022)

#### 7.1.2.4 Exatidão e precisão

A exatidão do método analítico foi confirmada através da análise de quatro replicatas do material de referência certificado de cinzas volantes (*Fly Ash* - BCR 176R) para determinação das concentrações de Mn, Cd, Co, Cu, Ni, Pb e Se por ICP-MS.

Os resultados encontrados podem ser observados na **Tabela 11**, os quais foram comparados com as concentrações do valor certificado para cada elemento, onde as percentagens de concordância variaram entre  $89 \pm 140,4\%$  (Pb) e  $110 \pm 2,5\%$  (Se). A concordância foi calculada segundo a equação 2.

$$\text{Concordância} = [\text{Valor encontrado} / \text{Valor certificado}] \times 100 \quad (2)$$

A precisão foi expressa como desvio padrão relativo (%RSD), sendo melhor do que 5,7% (V, n=4). O valor da precisão foi calculado conforme a expressão da equação 3, onde s é desvio padrão das medidas.

$$\% \text{ RSD} = (s / \text{média das medidas}) \times 100 \quad (3)$$

**Tabela 11** Valores certificado, encontrado, RSD e concordâncias para análise do CRM de MP atmosférico (BCR 176) após aplicação do procedimento de extração ácida assistida por bloco digestor por ICP-MS

Elementos	Valor certificado	Valor encontrado	RSD (%)	Concordância (%)
Mn (mg kg <sup>-1</sup> )	730	669 ± 0,5	2,70	90 ± 4
Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	1050	972 ± 14,1	15,2	93 ± 148
Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	117	111 ± 10,2	10,7	95 ± 12
Co (mg kg <sup>-1</sup> )	26,7	25,9 ± 13,5	14,0	97 ± 3,6
Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	226	238,4 ± 15,1	14,3	105 ± 34,1
Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	5000	660 ± 13,2	14,8	89 ± 140,4
Se (mg kg <sup>-1</sup> )	18,3	2,5 ± 13,9	12,6	110 ± 2,5

**Fonte:** Próprio autor (2022)

## 8 METODOLOGIA AVALIAÇÃO DE RISCOS À SAÚDE HUMANA

Os elementos traço a serem quantificados no material particulado deste estudo são conhecidos por terem efeitos tóxicos que afetam a saúde humana. A avaliação de risco à saúde humana estima potenciais efeitos adversos carcinogênicos e outros efeitos tóxicos não carcinogênicos, de acordo com o modelo proposto pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 1992). Para essa avaliação foram consideradas três diferentes faixas etárias: bebês (< 2 anos), crianças (2 a 12 anos) e adultos (> 18 anos) e a concentração dos elementos traço no PTS e PM<sub>2,5</sub>. De acordo com a equação (4) a exposição diária por inalação (MDI) (mg kg<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>) de cada elemento traço pode ser calculada como:

$$MDI = \frac{C \times IR \times ED \times EF}{BW \times AT} \quad (4)$$

A **Tabela 12** apresenta a descrição dos fatores considerados na equação (4) e respectivos valores recomendados.

**Tabela 12** Valores recomendados na equação para cálculo da dose diária de exposição

Parâmetro	Definição	Valor	Referência
<b>C</b>	Concentração média (mg m <sup>-3</sup> )	-	-
<b>IR</b>	Taxa de inalação (m <sup>3</sup> dia <sup>-1</sup> )	8 (bebês), 10 (crianças) e 20 (adultos)	(EPA, 1998)
<b>ED</b>	Duração da exposição (anos)	2 (Bebês), 6 (crianças) e 24 (adultos)	
<b>EF</b>	Frequência de exposição (dias ano <sup>-1</sup> )	365	
<b>BW</b>	Peso corporal (kg)	10 (Bebês), 15 (crianças) e 70 (adultos)	(IBGE, 2010)
<b>AT</b>	Tempo de vida médio (dias)	Não cancerígenos: AT = ED x 365 dias/ano Carcinogênicos: AT = 70 anos x 365 dias/ano	(EPA, 1998)

Fonte: Próprio autor (2022)

Na avaliação de riscos à saúde humana, o quociente de risco (HQ) estima efeitos não carcinogênicos (Equação 5) e o índice de risco (HI) é indicado pela soma de HQ de vários produtos químicos ou de rotas múltiplas (EPA, 1992) (Equação 6).

$$HQ = \frac{MDI}{RfD} \quad (5)$$

$$HI = \sum HQ_i \quad (6)$$

RfD ( $\text{mg Kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ ) é a dose de referência do elemento traço específico, considerada um nível abaixo do qual os efeitos adversos para a saúde não são susceptíveis de ocorrer. Os valores de RfD utilizados neste estudo foram  $3,0 \times 10^{-4}$ ,  $1,0 \times 10^{-4}$ ,  $2,0 \times 10^{-2}$ ,  $5,0 \times 10^{-3}$ ,  $3,5 \times 10^{-3}$ ,  $4,0 \times 10^{-2}$  e  $1,4 \times 10^{-1}$  para Co, Cd, Ni, Se, Pb, Cu e Mn respectivamente (EPA, 2022).

Valores de HQ ou HI  $> 1$  indicam que a exposição ao elemento traço causa efeitos adversos à saúde do tipo não carcinogênicos, de forma individual ou coletivamente.

Os potenciais efeitos adversos carcinogênicos, por sua vez, são estimados pelo risco de câncer ao longo da vida (LCR), definido como a maior probabilidade de ocorrência de câncer em caso de exposição contínua específica (EPA, 1992) (Equação 7).

$$LCR = MDI \times PF \quad (7)$$

Onde, PF é o fator potencial de uma substância cancerígena. Dentre os elementos traço avaliados, apenas Cd, Ni e Pb apresentam PF tabelado sendo respectivamente  $6,3 \times 10^{-1}$ ,  $8,4 \times 10^{-1}$  e  $8,5 \times 10^{-3}$  (EPA, 2020).

Valores de LCR superiores a  $1 \times 10^{-6}$  indicam resultado positivo para efeitos carcinógenos (EPA, 1992).

## 9 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 9.1 ELEMENTOS TRAÇO NO MATERIAL PARTICULADO FRACIONADO POR TAMANHO

A **Tabela 13** e a **Figura 10** apresentam a concentração média dos elementos traço (Ni, Cu, Se, Pb e Mn) no material particulado fracionado por tamanho (0,06; 0,18; 0,55; 1,7; 4,9; >15  $\mu\text{m}$ ) para o período de março a outubro de 2017 nas localidades onde o ar foi monitorado (SF-AU - área urbana, Simões Filho/BA –; COT – Cotegipe, Simões Filho/BA; MAP – Mapele, Simões Filho/BA; Imbuí - Salvador/BA; TB - Tobias Barreto/SE). No **APÊNDICE B** encontram-se as tabelas com dados diários e concentrações médias.

Pode-se observar que o elemento **Mn** apresentou as maiores concentrações médias no material particulado fracionado nas estações mais próximas da metalurgia Fe-Mn (SF-AU, COT e MAP), que são áreas de influência direta das emissões atmosféricas da mesma. Nas estações Imbuí e TB, o Mn apresentou concentração média menor que o limite de quantificação do método em todas as frações de tamanho de partícula do material particulado.

A **Figura 10** mostra também que as concentrações médias dos outros elementos traço determinadas nas estações Imbuí e TB (estação *background*) se apresentaram muito baixas.

A **Tabela 13** também apresenta, juntamente com as **Figuras 11 a 14** o percentual médio dos elementos traço (Mn, Ni, Cu, Se e Pb) no material particulado atmosférico definido em duas frações de tamanho (fina e grossa) nas diferentes localidades consideradas neste estudo. Destaca-se que a fração fina (0,06 – 1,7  $\mu\text{m}$ ) apresentou para todas as localidades percentual de **Mn** alto, variando de 70-85%, correspondendo a 12  $\text{ng m}^{-3}$  nas estações Imbuí e TB a 561  $\text{ng m}^{-3}$  na estação COT, à jusante e distando 1,4 km da metalurgia (**Figura 11**).

As concentrações médias de **Mn** principalmente em SF-AU (244  $\text{ng m}^{-3}$ ) e COT (561  $\text{ng m}^{-3}$ ) ultrapassaram cerca de duas a quatro vezes, respectivamente, na fração fina do material particulado (0,06 – 1,7  $\mu\text{m}$ ) o valor médio anual recomendado pela OMS para exposição ao Mn de 150  $\text{ng m}^{-3}$  (HERNÁNDEZ-

PELLÓN E FERNÁNDEZ-OLMO, 2019b; QUEIROZ, 2006). Considerando a soma das frações fina e grossa, esses fatores aumentam para cerca de duas a cinco vezes e ainda inclui-se a estação MAP ultrapassando uma vez e meia a referida recomendação (**Tabela 13 e Figura 11**). Segundo Queiroz (2007) e Hernández-Pellón & Fernández -Olmo (2019b) em áreas com influência de metalurgia Fe-Mn os valores para **Mn** muitas vezes estão acima do recomendado pela OMS. Na estação COT, localizada à jusante e mais próxima da metalurgia Fe-Mn, a soma das frações chega a 695 ng m<sup>-3</sup>. Observa-se que essas localidades sofrem forte influência da metalurgia Fe-Mn muito mais em função da distância entre elas do que apenas em função da direção predominante do vento, que no período monitorado (março/2017) na região em estudo foi sudeste.

Observa-se pelas **Figuras 11 a 14**, que a fração fina (0,06-1,7 µm) do material particulado apresentou considerável percentual médio dos elementos quantificados (Mn, Ni, Cu e Pb) em todas as localidades, variando entre 65% referente ao Ni na estação Imbuí a 92% referente ao Pb em COT. Observa-se também que à exceção do Ni, a atmosfera de TB, apresentou os percentuais mais baixos para os outros elementos no material particulado fracionado por tamanho.

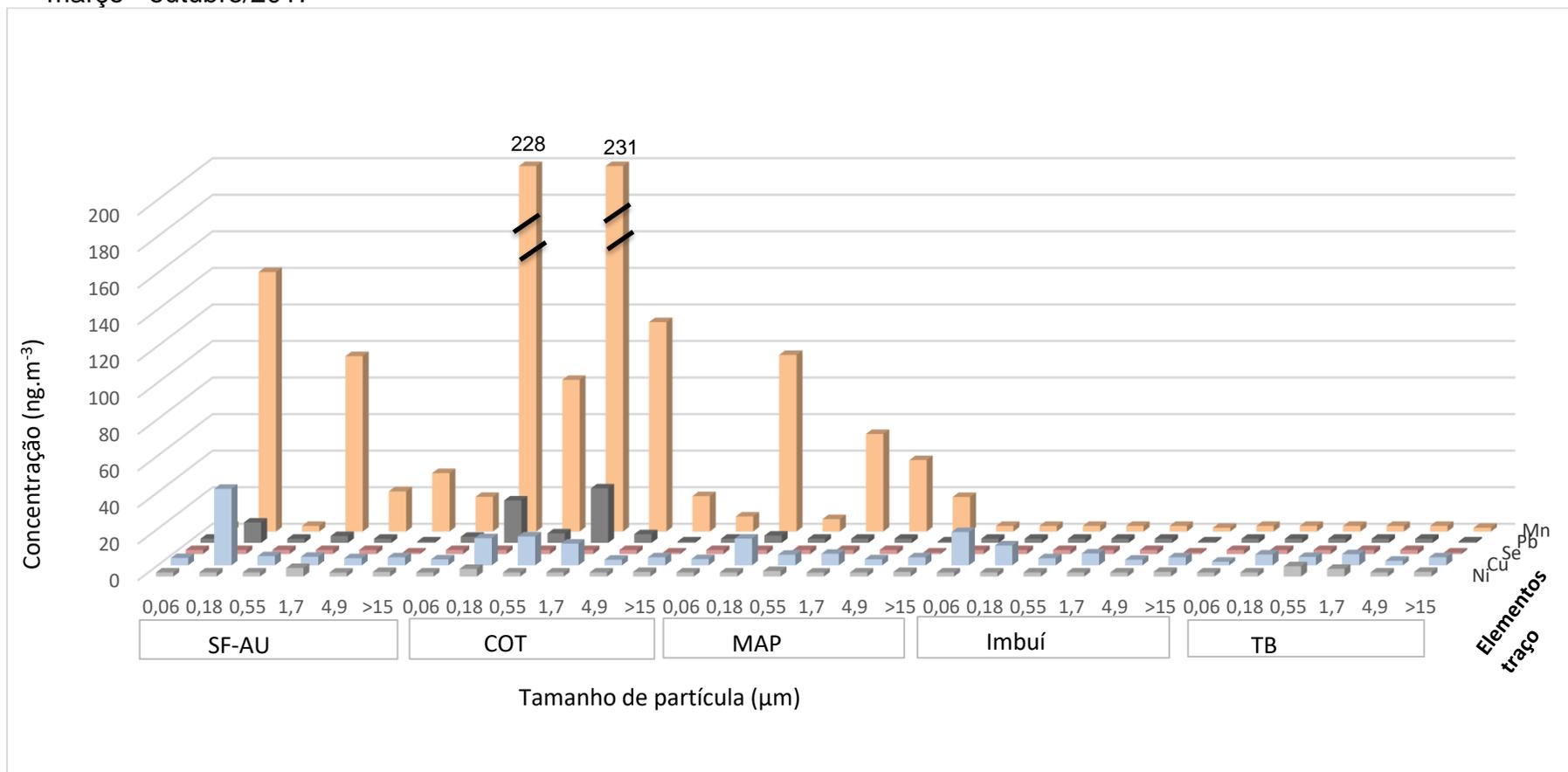
**Tabela 13** Concentração média de Elementos traço no material particulado fracionado por tamanho em ng m<sup>-3</sup> e (%) de tamanho de partícula. Média do período: março – outubro/2017

Data	Simões Filho / Área Urbana (SF – AU)					Cotegipe – Simões Filho (COT)					Mapele – Simões Filho (MAP)					Imbuí / Salvador (SSA)					Tobias Barreto / SE (Estação <i>background</i> )				
	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Ni	Cu	Se	Pb	Mn
S-1 [0,06]	<4,5 (14)	4,0 (6,2)	<4,5 (19)	<4,4 (10)	<6,2 (1,0)	<4,5 (14)	3,3 (6,1)	<4,5 (19)	3,3 (5,0)	19 (2,7)	<4,5 (15)	3,4 (8,7)	<4,5 (12)	<4,4 (16)	8,3 (3,7)	<4,5 (16)	18 (39)	<4,5 (19)	<4,4 (18)	<6,2 (18)	<4,5 (12)	2,0 (7,7)	<4,5 (19)	<4,4 (19)	<6,2 (18)
S-2 [0,18]	<4,5 (14)	42 (66)	<4,5 (19)	11 (50)	142 (48)	4,2 (26)	15 (28)	<4,5 (19)	23 (35)	228 (33)	<4,5 (15)	15 (39)	<4,5 (19)	3,9 (29)	97 (43)	<4,5 (16)	11 (23)	<4,5 (19)	<4,4 (18)	<6,2 (18)	<4,5 (12)	5,9 (23)	<4,5 (19)	<4,4 (19)	<6,2 (18)
S-3 [0,55]	<4,5 (14)	5,0 (7,8)	<4,5 (19)	<4,4 (10)	<6,2 (1,0)	<4,5 (14)	16 (30)	<4,5 (19)	5,1 (7,7)	83 (12)	3,1 (21)	5,8 (15)	<4,5 (19)	<4,4 (16)	6,9 (3,1)	<4,5 (16)	3,9 (8,3)	<4,5 (19)	<4,4 (18)	<6,2 (18)	5,7 (29)	4,6 (18)	<4,5 (19)	<4,4 (19)	<6,2 (18)
S-4 [1,7]	4,7 (28)	4,7 (7,3)	<4,5 (19)	3,7 (17)	96 (32)	<4,5 (14)	12 (22)	<4,5 (19)	30 (45)	231 (33)	<4,5 (15)	6,3 (17)	<4,5 (19)	2,2 (16)	53 (24)	<4,5 (16)	6,5 (14)	<4,5 (19)	<4,4 (18)	<6,2 (18)	4,3 (22)	6,1 (24)	<4,5 (19)	<4,4 (19)	<6,2 (18)
<b>∑ Part. finas</b>	<b>11 (67)</b>	<b>56 (87)</b>	<b>8,8 (75)</b>	<b>19 (87)</b>	<b>244 (82)</b>	<b>11 (69)</b>	<b>46 (86)</b>	<b>8,8 (73)</b>	<b>61 (92)</b>	<b>561 (85)</b>	<b>9,7 (67)</b>	<b>31 (79)</b>	<b>8,8 (73)</b>	<b>11 (78)</b>	<b>165 (74)</b>	<b>8,8 (65)</b>	<b>39 (84)</b>	<b>8,8 (73)</b>	<b>8,8 (75)</b>	<b>12 (70)</b>	<b>14 (74)</b>	<b>19 (73)</b>	<b>8,8 (73)</b>	<b>8,8 (75)</b>	<b>12 (70)</b>
S-5 [4,9]	<4,5 (14)	3,9 (6,1)	<4,5 (19)	<4,4 (10)	22 (7,4)	<4,5 (14)	3,1 (5,7)	<4,5 (19)	4,7 (7,1)	115 (16)	<4,5 (15)	3,4 (8,7)	<4,5 (19)	<4,4 (16)	39 (17)	<4,5 (16)	3,1 (6,6)	<4,5 (19)	<4,4 (18)	<6,2 (18)	<4,5 (12)	2,5 (10)	2,2 (19)	<4,4 (19)	<6,2 (18)
S-6 [14,9]	<5,1 (16)	<8,8 (6,9)	<1,7 (7,1)	<1,5 (3,4)	32 (11)	<5,1 (16)	<8,8 (8,1)	<1,7 (7,1)	<1,5 (1,1)	19 (2,7)	<5,1 (17)	<8,8 (12)	<1,7 (7,1)	<1,5 (5,4)	19 (8,5)	<5,1 (18)	<8,8 (9,4)	<1,7 (7,1)	<1,5 (6,2)	<4,1 (11)	<5,1 (13)	<8,8 (17)	<1,7 (7,1)	<1,5 (7,1)	<4,1 (17)
<b>∑ Part. grossas</b>	<b>4,8</b>	<b>8,3</b>	<b>3,1</b>	<b>3,0</b>	<b>54</b>	<b>4,8</b>	<b>7,5</b>	<b>3,1</b>	<b>5,4</b>	<b>134</b>	<b>4,8</b>	<b>7,8</b>	<b>3,1</b>	<b>3,0</b>	<b>58</b>	<b>4,8</b>	<b>7,5</b>	<b>3,1</b>	<b>3,0</b>	<b>5,2</b>	<b>4,8</b>	<b>6,9</b>	<b>3,1</b>	<b>3,0</b>	<b>5,3</b>
<b>∑ S1-S6</b>	<b>16</b>	<b>64</b>	<b>12</b>	<b>22</b>	<b>298</b>	<b>16</b>	<b>54</b>	<b>12</b>	<b>66</b>	<b>695</b>	<b>15</b>	<b>39</b>	<b>12</b>	<b>14</b>	<b>223</b>	<b>14</b>	<b>47</b>	<b>12</b>	<b>12</b>	<b>17</b>	<b>19</b>	<b>26</b>	<b>12</b>	<b>12</b>	<b>18</b>

SF/AU = Simões Filho/Área Urbana; COT = Cotegipe; MAP = Mapele; SSA = Salvador (Imbuí); TB = Tobias Barreto (Estação *background*).

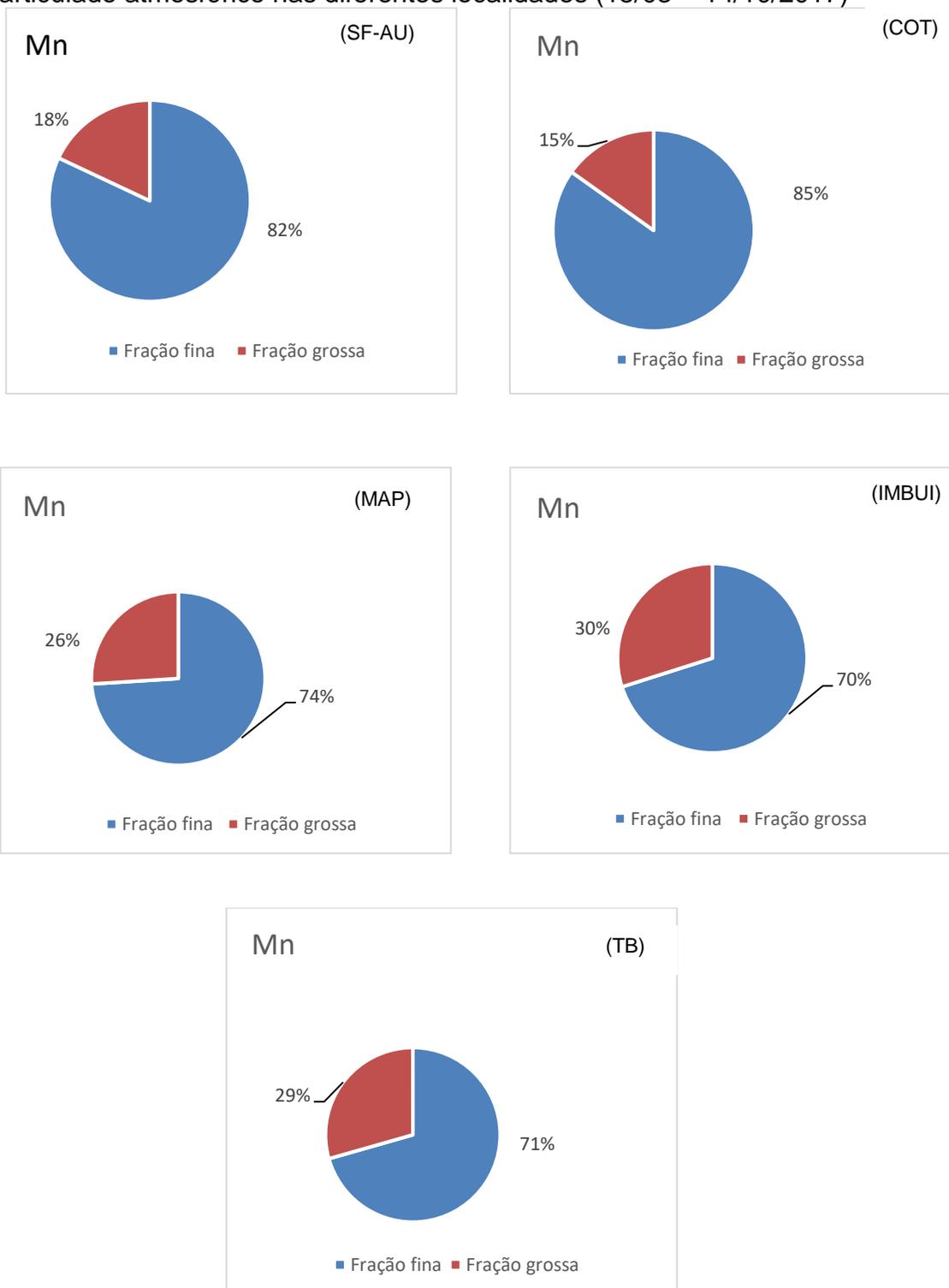
**Fonte:** Próprio autor (2022)

**Figura 10** Concentração média dos elementos traço no material particulado fracionado por tamanho por estação em ng m<sup>-3</sup>, março - outubro/2017



SF-AU: Simões Filho-BA (área urbana); COT: Cotegipe, Simões Filho-BA; MAP: Mapele, Simões Filho-BA; Imbuí: Bairro de Salvador-BA; TB: Tobias Barreto-SE.  
**Fonte:** Próprio autor (2022)

**Figura 11** Percentual médio de **manganês** nas frações fina e grossa do material particulado atmosférico nas diferentes localidades (15/03 – 14/10/2017)

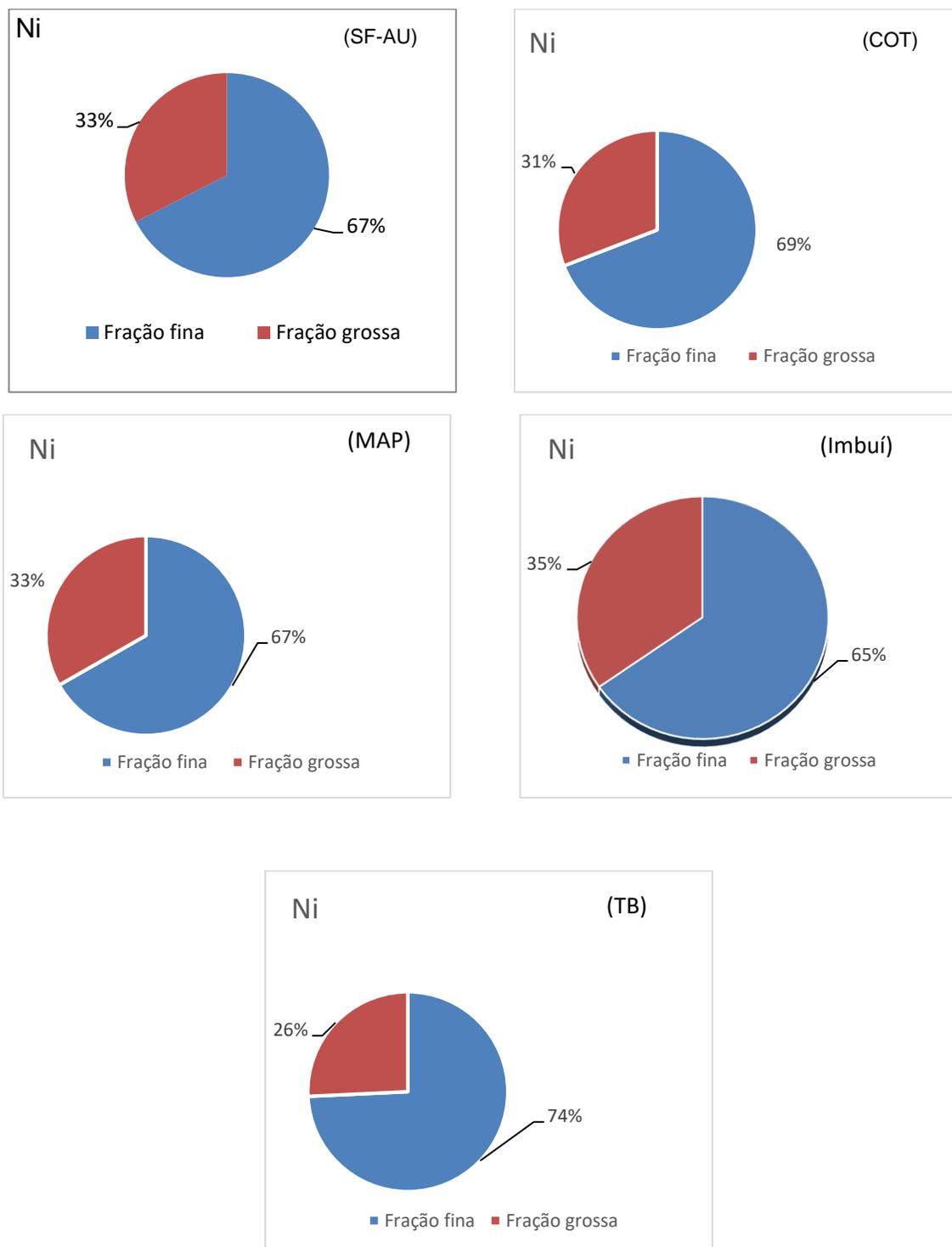


SF-AU: Simões Filho-BA (área urbana); COT: Cotegipe, Simões Filho-BA; MAP: Mapele, Simões Filho-BA; Imbuí: Bairro de Salvador-BA; TB: Tobias Barreto-SE.

**Fonte:** Próprio autor (2022)

Observa-se na **Tabela 13** que o **Ni** apresentou concentração média em todas as frações do material particulado abaixo do estabelecido como limite de tolerância (TLV, Threshold Limit Values) na ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienist) /1000 ( $1,5 \mu\text{g m}^{-3}$ ) indicado na Portaria INEMA nº 16.507/2018 (INEMA, 2018) e do padrão anual de  $20 \text{ ng m}^{-3}$  estabelecido na Directiva/2004 (EU, 2004), estando frequentemente abaixo do limite de quantificação do método. A **Figura 12** apresenta o percentual médio de Ni na fração fina ( $0,06 - 1,7 \mu\text{m}$ ) do material particulado atmosférico variando entre 65% na estação Imbuí e 74% em TB (estação *background*), correspondendo a 8,8 e  $14 \text{ ng m}^{-3}$ , respectivamente.

**Figura 12** Percentual médio de **níquel** nas frações fina e grossa do material particulado atmosférico nas diferentes localidades (15/03 – 14/10/2017)

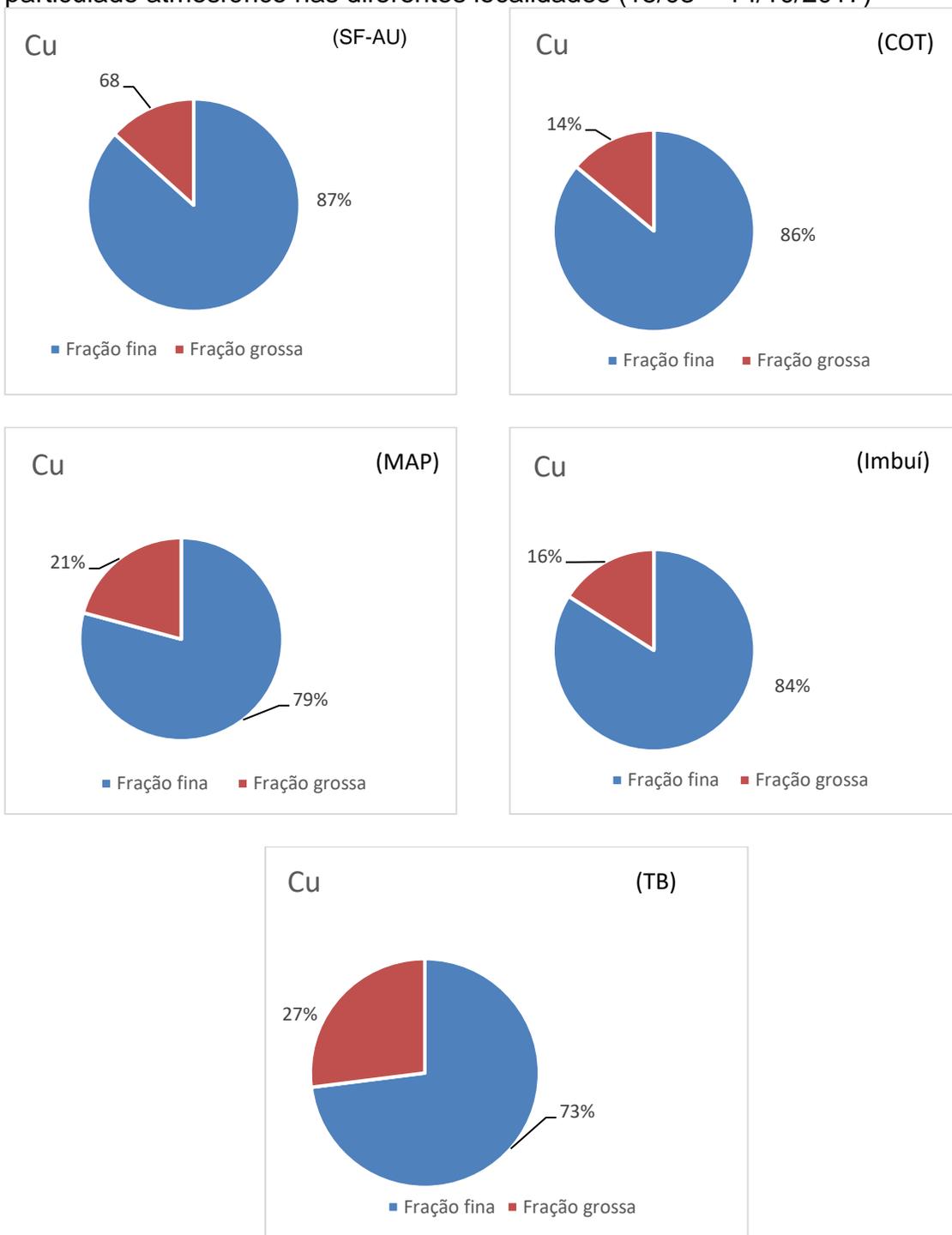


SF-AU: Simões Filho-BA (área urbana); COT: Cotegipe, Simões Filho-BA; MAP: Mapele, Simões Filho-BA; Imbuí: Bairro de Salvador-BA; TB: Tobias Barreto-SE.

**Fonte:** Próprio autor (2022)

O elemento **Cu** na atmosfera que é limitado por TLV(ACGIH)/142,8 em  $7,0 \mu\text{g m}^{-3}$ , apresentou em todas as localidades, concentrações mais altas na fração fina ( $0,06 - 1,7 \mu\text{m}$ ) do material particulado, tendo sido detectado na fração  $> 15 \mu\text{m}$  abaixo do limite de quantificação do método (**Tabela 13**). O percentual médio desse elemento no material particulado atmosférico nas diferentes localidades consideradas neste estudo, definido em duas frações de tamanho (fina e grossa) encontra-se apresentado na **Figura 13**. O **Cu** na fração fina ( $0,06 - 1,7 \mu\text{m}$ ) variou entre todas as localidades de 73% em TB a 87% na área urbana de Simões Filho (SF-AU), correspondendo a 19 a  $56 \text{ ng m}^{-3}$ . Este elemento pode estar associado as emissões veiculares (combustão de combustíveis fósseis), comum em todas as localidades estudadas com exceção de Tobias Barreto (estação *background*) que possui pouco tráfego de veículos (CETESB, 2012; ALMEIDA, *et. al.*, 2017; SOLEIMANI *et. al.*, 2018).

**Figura 13** Percentual médio de **cobre** nas frações fina e grossa do material particulado atmosférico nas diferentes localidades (15/03 – 14/10/2017)



SF-AU: Simões Filho-BA (área urbana); COT: Cotegipe, Simões Filho-BA; MAP: Mapele, Simões Filho-BA; Imbuí: Bairro de Salvador-BA; TB: Tobias Barreto-SE.

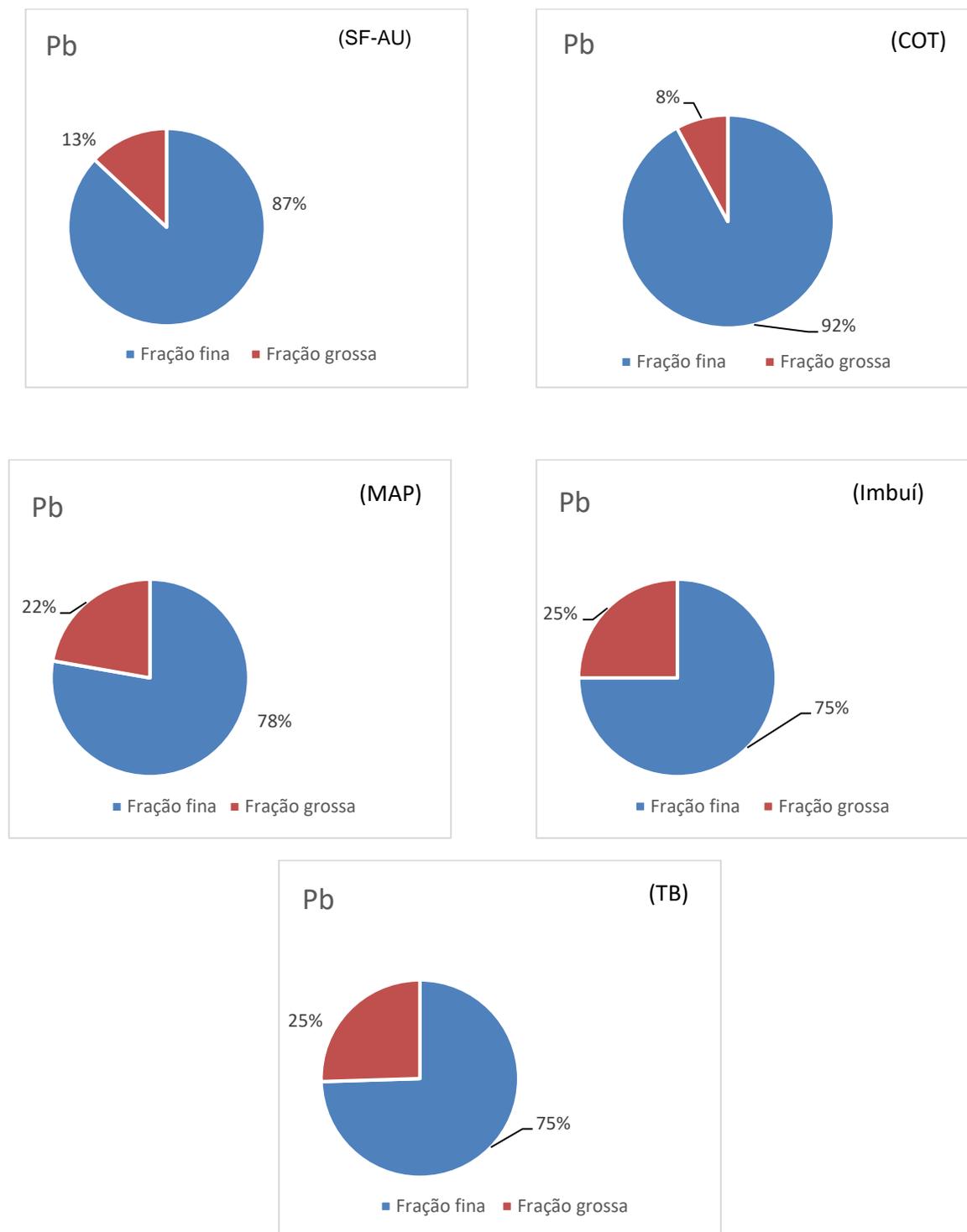
**Fonte:** Próprio autor (2022)

O elemento **Pb** também apresentou concentração média em todas as frações do material particulado muito abaixo do estabelecido na TLV(ACGIH)/300 ( $0,17 \mu\text{g m}^{-3}$ ) indicado na Portaria INEMA nº 16.507/2018 (INEMA, 2018) e abaixo também do padrão anual estabelecido na Resolução CONAMA nº 491/2018 ( $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ ) (BRASIL, 2018). Observa-se que as concentrações médias mais altas de Pb foram encontradas na fração fina ( $0,06 - 1,7 \mu\text{m}$ ) do material particulado nos pontos amostrais SF-AU ( $19 \text{ ng m}^{-3}$ ), COT ( $61 \text{ ng m}^{-3}$ ) e MAP ( $11 \text{ ng m}^{-3}$ ), áreas de influência direta das emissões atmosféricas oriundas da metalurgia Fe-Mn, indicando uma possível correlação entre este metal e as emissões da referida planta.

A **Figura 14** apresenta o percentual médio de **Pb** no material particulado atmosférico definido em duas frações de tamanho (fina e grossa) das diferentes localidades consideradas neste estudo. A fração fina ( $0,06 - 1,7 \mu\text{m}$ ) de material particulado apresentou para todas as localidades percentual de **Pb** variando entre 75% nas estações Imbuí e TB (estação *background*) e 92% em Cotegipe (COT) de forma semelhante ao elemento Mn que também teve sua concentração mais alta aí, estação amostral à jusante e mais próxima da metalurgia Fe-Mn.

O elemento **Se** não foi quantificado em nenhuma das frações do material particulado em nenhuma das localidades onde o ar foi monitorado.

**Figura 14** Percentual médio de **chumbo** nas frações fina e grossa do material particulado atmosférico nas diferentes localidades (15/03 – 14/10/2017)



SF-AU: Simões Filho-BA (área urbana); COT: Cotegipe, Simões Filho-BA; MAP: Mapele, Simões Filho-BA; Imbuí: Bairro de Salvador-BA; TB: Tobias Barreto-SE.

Fonte: Próprio autor (2022)

## 9.2 ELEMENTOS TRAÇO NO MATERIAL PARTICULADO TOTAL EM SUSPENSÃO - PTS

A **Figura 15** apresenta a concentração média dos elementos traço (Co, Cd, Ni, Se, Pb, Cu e Mn) no material particulado total - PTS para o período de março a outubro de 2017 nas localidades estudadas (SF-AU - Simões Filho/BA – área urbana; COT-Cotegipe – Simões Filho/BA; MAP - Mapele- Simões Filho/BA; Imbuí-Salvador/BA; TB - Tobias Barreto-SE). No **APÊNDICE C** encontram-se as tabelas com dados diários e média das concentrações desses elementos no PTS.

Pode-se observar na **Figura 15** que o elemento **Mn** apresentou as maiores concentrações médias no PTS em SF-AU ( $112 \text{ ng m}^{-3}$ ), COT ( $1697 \text{ ng m}^{-3}$ ) e MAP ( $803 \text{ ng m}^{-3}$ ) que são áreas de influência direta das emissões atmosféricas da metalurgia Fe-Mn situada na cidade de Simões Filho/BA. As concentrações médias de **Mn** em Cotegipe e Mapele ultrapassaram o valor médio anual recomendado pela OMS para exposição ao **Mn** de  $150 \text{ ng m}^{-3}$ . No Imbuí e em Tobias Barreto (estação *background*) o **Mn** se apresenta em concentração bem abaixo do recomendado pela OMS (HERNÁNDEZ-PELLÓN E FERNÁNDEZ-OLMO, 2019c; QUEIROZ, 2006).

O elemento **Cd** só foi quantificado no PTS e no particulado respirável ( $\text{PM}_{2,5}$ ) em COT, com concentrações médias  $5,7$  e  $6,3 \text{ ng m}^{-3}$ , respectivamente, acima do padrão anual de  $5 \text{ ng m}^{-3}$  estabelecido na Directiva/2008 (EU, 2008), enquanto o **Co** só foi quantificado no PTS em COT e MAP também com concentrações baixas ( $1,2$  e  $0,70 \text{ ng m}^{-3}$ ). Aparentemente, esses elementos podem estar relacionados com a metalurgia Fe-Mn.

O **Ni** foi quantificado no PTS nas estações COT, MAP e Imbuí em concentração média abaixo do estabelecido na TLV(ACGIH)/1000 ( $1,5 \mu\text{g m}^{-3}$ ) recomendado na Portaria INEMA nº 16.507/2018 (INEMA, 2018) e do padrão anual de  $20 \text{ ng m}^{-3}$  estabelecido na Directiva/2004 (EU, 2004).

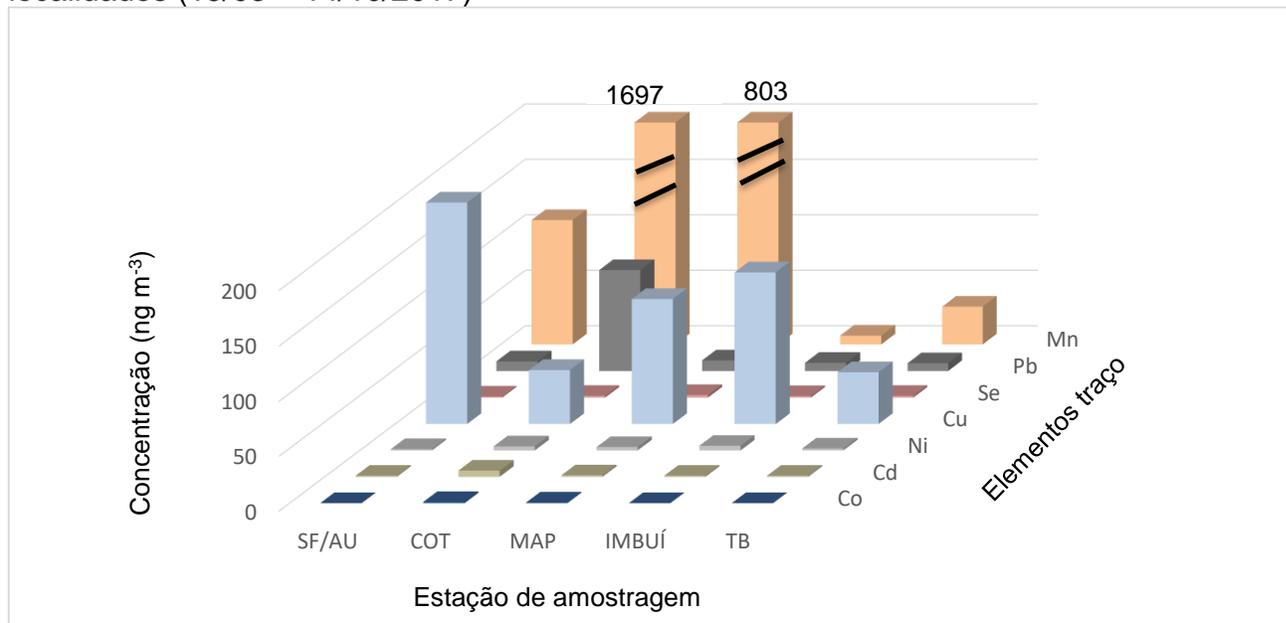
O **Se** apresentou concentração média no PTS acima do limite de quantificação do método apenas na estação MAP, mas, em baixíssima concentração ( $2,4 \text{ ng m}^{-3}$ ). Esse resultado é semelhante ao observado no material

particulado fracionado por tamanho, onde todas as amostras apresentaram concentrações médias de **Se** abaixo do limite de quantificação.

O elemento **Pb** apresentou concentração média no PTS em todas as localidades muito abaixo do estabelecido na TLV(ACGIH)/300 ( $0,17 \mu\text{g m}^{-3}$ ) recomendado na Portaria INEMA nº 16.507/2018 (INEMA, 2018) e do padrão  $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$  estabelecido na Resolução CONAMA nº 491/2018 (BRASIL, 2018). A maior concentração média de **Pb** foi em COT, estação à jusante e mais próxima da metalurgia Fe-Mn, com influência direta de suas emissões atmosféricas, indicando uma possível correlação com a referida planta. Esse resultado ( $91 \text{ ng m}^{-3}$ ) foi muito maior quando comparado com as concentrações encontradas em MAP ( $9,6 \text{ ng m}^{-3}$ ) e em SF-AU ( $8,7 \text{ ng m}^{-3}$ ), que ficam mais distante e à montante da indústria, respectivamente.

Embora o **Cu** em todas as localidades tenha apresentado concentração média no PTS abaixo do estabelecido na TLV(ACGIH)/142,8 ( $7,0 \mu\text{g m}^{-3}$ ) recomendado na Portaria INEMA nº 16.507/2018, as concentrações médias foram muito mais altas que no  $\text{PM}_{2,5}$ , à exceção do encontrado na área urbana de Simões Filho (SF-AU). É possível que essa estação, localizada no centro da cidade de Simões Filho, sofra influência de fonte adicional de emissões de cobre, por exemplo, queima/incineração de resíduos municipais e queima de carvão. O elemento **Cu** detectado nas amostras pode também ter relação com as emissões veiculares (processos de combustão), comum em todas as localidades estudadas com exceção de Tobias Barreto (estação *background*) que possui pouco tráfego de veículos (CETESB, 2012; ALMEIDA, *et. al.*, 2017; SOLEIMANI *et. al.*, 2018).

**Figura 15** Concentração média de elementos traço no PTS nas diferentes localidades (15/03 – 14/10/2017)



SF-AU: Simões Filho-BA (área urbana); COT: Cotegipe, Simões Filho-BA; MAP: Mapele, Simões Filho-BA; Imbuí: Bairro de Salvador-BA; TB: Tobias Barreto-SE.

Fonte: Próprio autor (2022)

### 9.3 ELEMENTOS TRAÇO NO MATERIAL PARTICULADO RESPIRÁVEL – PM<sub>2,5</sub>

A **Figura 16** apresenta a concentração média dos elementos traço (Co, Cd, Ni, Se, Pb, Cu e Mn) no material particulado respirável-PM<sub>2,5</sub> para o período de março a outubro de 2017 nas localidades estudadas (SF-AU - Simões Filho/BA – área urbana; COT-Cotegipe – Simões Filho/BA; MAP - Mapele- Simões Filho/BA; Imbuí-Salvador/BA; TB - Tobias Barreto/SE). No **APÊNDICE D** encontram-se as tabelas com dados diários e média das concentrações desses elementos no PM<sub>2,5</sub>.

Observa-se na **Figura 16** que o elemento **Mn** apresentou as maiores concentrações médias no PM<sub>2,5</sub> em COT (537 ng m<sup>-3</sup>), SF-AU (155 ng m<sup>-3</sup>) e MAP (91 ng m<sup>-3</sup>) que são áreas de influência direta das emissões atmosféricas da metalurgia Fe-Mn. As concentrações médias de **Mn** em COT e SF-AU ultrapassaram o valor médio anual recomendado pela OMS para exposição ao Mn (150 ng m<sup>-3</sup>) [HERNÁNDEZ-PELLÓN E FERNÁNDEZ-OLMO, 2019c; QUEIROZ,

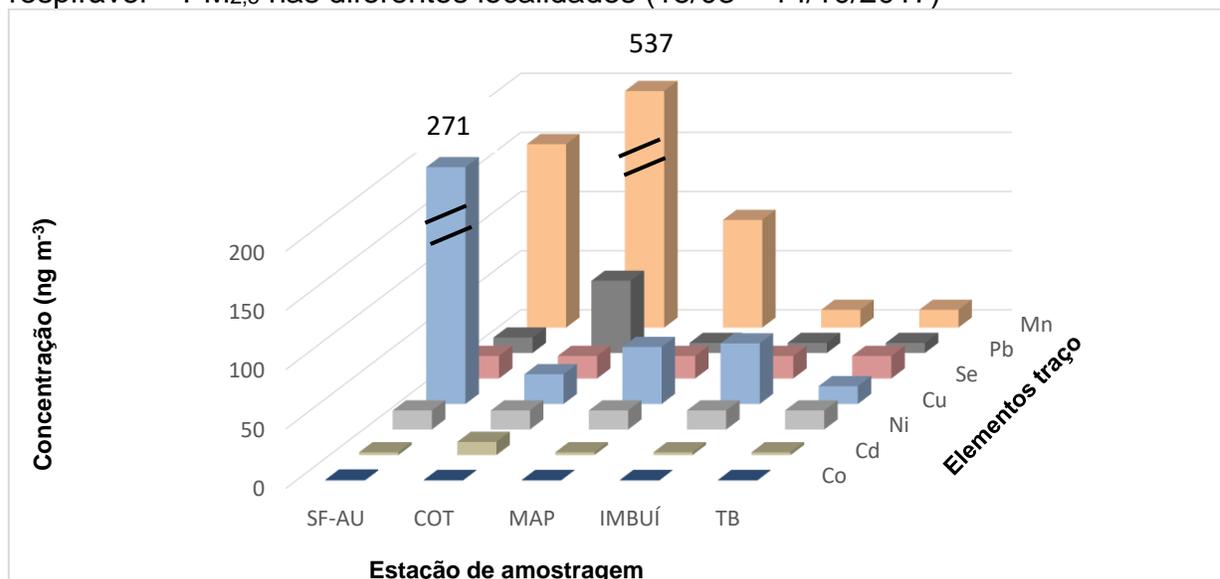
2006]. Nas outras duas estações (Imbuí e TB) as concentrações de **Mn** no PM<sub>2,5</sub> foram < LQ.

Os elementos **Co**, **Ni** e **Se** apresentaram concentração média no PM<sub>2,5</sub> abaixo do limite de quantificação para todas as localidades, ocorrendo **Cd** apenas na atmosfera de COT, estação mais próxima e a jusante da metalurgia, com concentração de 6,3 ng m<sup>-3</sup> acima do padrão anual de 5 ng m<sup>-3</sup> estabelecido na Directiva/2004 (EU, 2004).

O elemento **Pb** apresentou concentração média no PM<sub>2,5</sub> em COT muito abaixo do estabelecido na TLV(ACGIH)/300 (0,17 µg m<sup>-3</sup>) recomendado na Portaria INEMA nº 16.507/2018 e 0,5 µg m<sup>-3</sup> (padrão anual) estabelecido na Resolução CONAMA nº 491/2018 (BRASIL, 2018). Nas outras estações a concentração média de Pb no PM<sub>2,5</sub> ficou abaixo do limite de quantificação.

O **Cu** em todas as localidades apresentou concentração média no PM<sub>2,5</sub> abaixo do estabelecido na TLV(ACGIH)/142,8 (7,0 µg m<sup>-3</sup>) recomendado na Portaria INEMA nº 16.507/2018 (INEMA, 2018). As concentrações médias no PM<sub>2,5</sub> apresentaram o mesmo comportamento que a fração fina do material particulado fracionado por tamanho, amostrada no impactador em cascata, medindo concentrações mais altas em 50% dos casos. Em média, usando dados dos dois tipos de amostragem e considerando as concentrações de cobre e manganês, os dois elementos que foram quantificados em todos os casos, a diferença média entre “partículas finas”, amostradas no impactador e no amostrador de baixo volume (PM<sub>2,5</sub>) foi calculada entre 5,2 e 6,6%, respectivamente. Essa variação era esperada visto que o corte de partículas finas no impactador em cascata é em 1,7 µm. O elemento **Cu** detectado nas amostras, além de poder estar associado às emissões da metalurgia Fe-Mn, pode também estar associado a queima/incineração de resíduos municipais, queima de carvão e fontes móveis (emissões veiculares / processos de combustão). Esta última, fonte de emissões comum em todas as localidades estudadas com exceção de Tobias Barreto (estação *background*) que possui pouco tráfego de veículos (CETESB, 2012d; ALMEIDA, *et. al.*, 2017; SOLEIMANI *et. al.*, 2018).

**Figura 16** Concentração média de elementos traço no material particulado respirável – PM<sub>2,5</sub> nas diferentes localidades (15/03 – 14/10/2017)



SF-AU: Simões Filho-BA (área urbana); COT: Cotegipe, Simões Filho-BA; MAP: Mapele, Simões Filho-BA; Imbuí: Bairro de Salvador-BA; TB: Tobias Barreto-SE.

Fonte: Próprio autor (2022)

## 9.4 ELEMENTOS TRAÇO NO MATERIAL PARTICULADO EM VÁRIOS LOCAIS DO MUNDO

A **Tabela 14** apresenta uma comparação da concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ ) dos elementos traço Co, Cd, Ni, Cu, Se, Pb e Mn no PM<sub>2,5</sub> e PTS dos resultados obtidos neste trabalho com outros locais do mundo, considerando áreas urbanas, industriais e remotas. Observa-se que o **Mn** nas áreas industriais apresentou concentrações bem superiores que nas áreas urbanas e remotas, mostrando valores relativamente semelhantes aos encontrados neste trabalho. A maioria dos resultados desse tipo de área ficaram acima do valor recomendado pela OMS para exposição ao **Mn** de  $150 \text{ ng m}^{-3}$ . Seguidos do **Cu**, **Pb**, **Ni** e **Cd** que também se destacaram nas áreas industriais com resultados mais altos que nas áreas urbana e remota, embora a concentração desses elementos tenham sido encontradas em todas as localidades abaixo dos valores recomendados na TLV(ACGIH)/142,8 ( $7,0 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$  Cu), TLV(ACGIH)/300 ( $0,17 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$  Pb), TLV(ACGIH)/1000 ( $1,5 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$  Ni) e, este

também recomendado na Portaria INEMA nº 16.507/2018 e como padrão anual (0,5 µg m<sup>-3</sup>) estabelecido na Resolução CONAMA nº 491/2018.

Porém, nas áreas industriais, as concentrações dos elementos traço **Cd** e **Ni** quando comparados com os padrões estabelecidos na Directiva/2004 (EU, 2004), apresentaram valores acima do padrão anual de 5 e 20 ng m<sup>-3</sup>, respectivamente.

**Tabela 14** Concentração (ng m<sup>-3</sup>) dos elementos traço no material particulado PM<sub>2,5</sub> e PTS neste trabalho e em vários locais do mundo

Localidades/Referência	Co	Cd	Ni	Cu	Se	Pb	Mn
<b>Áreas urbanas</b>							
<b>PM<sub>2,5</sub></b>							
Imbuí - Salvador-BA / Este trabalho	<0,80	< 4,6	< 32	51	< 37	< 17	<30
Etobicoke S., Toronto, Canadá / SOFOWOTE <i>et. al.</i> , 2019	-	-	-	60,28	36,59	57,56	57,58
Highway 401, Toronto, Canadá / SOFOWOTE <i>et. al.</i> , 2019	-	-	-	75,24	50,57	75,11	74,8
Edmonton McIntyre – Canada /BARI; KINDZIERSKI, 2016	0,04	0,04	0,31	1,52	0,06	0,24	2,34
Obispado, Sta Catarina / González <i>et. al.</i> , 2018	-	0,69	2,7	603	-	36	30
<b>PTS</b>							
Imbuí - Salvador-BA / Este trabalho	<0,40	<2,0	4,2	137	<1,8	7,0	34
Obispado, Sta Catarina / González <i>et. al.</i> , 2018	-	0,47	2,8	672	-	32	32
Aracaju, Nordeste Brasil / Almeida <i>et. al.</i> , 2017	-	-	5,0	68	-	-	4,5
<b>Áreas industriais</b>							
<b>PM<sub>2,5</sub></b>							
SF-AU (Área de influência de metalurgia Fe-Mn) / Este trabalho	<0,80	<4,6	< 32	271	<37	< 17	<b>155</b>
COT (Área de influência de metalurgia Fe-Mn) / Este trabalho	<0,80	<b>6,3</b>	< 32	25	<37	61	<b>537</b>
MAP (Área de influência de metalurgia Fe-Mn) / Este trabalho	<0,80	<4,6	< 32	48	<37	< 17	91
Hamilton, Ontário, Canadá / SOFOWOTE <i>et. al.</i> , 2019	-	-	-	79,49	55,49	79,28	56,24
Elyaderan, Isfahan, Iran / SOLEIMANI <i>et. al.</i> , 2018	-	<b>10,27</b>	<b>35,66</b>	166,82	-	55,38	29,07
Ahmadabad, Isfahan, Iran / SOLEIMANI <i>et. al.</i> , 2018	-	0,8	5,25	5,33	-	12,91	18,29
Ostandari, Isfahan, Iran / SOLEIMANI <i>et. al.</i> , 2018	-	<b>5,77</b>	7,43	13,76	-	46,72	29,93
Khajoo, Isfahan, Iran / SOLEIMANI <i>et. al.</i> , 2018	-	<b>10,96</b>	<b>50,28</b>	29,69	-	43,92	38,16
Vahid, Isfahan, Iran / SOLEIMANI <i>et. al.</i> , 2018	-	<b>8,44</b>	<b>76,17</b>	28,09	-	47,70	41,76
Mobarakeh, Isfahan, Iran / SOLEIMANI <i>et. al.</i> , 2018	-	<b>7,35</b>	7,87	11,02	-	27,54	12,01
Segzi, Isfahan, Iran / SOLEIMANI <i>et. al.</i> , 2018	-	<b>11,55</b>	18,98	10,96	-	62,36	43,72
Ile-Ife, Nigéria / OGUNDELE <i>et. al.</i> , 2017	-	0,14	0,06	0,05	-	2,06	0,21
<b>PTS</b>							
SF-AU (Área de influência de metalurgia Fe-Mn) / Este trabalho	<0,40	<2,0	<2,4	47	<1,8	8,7	112
COT (Área de influência de metalurgia Fe-Mn) / Este trabalho	1,2	<b>5,7</b>	3,7	49	<1,8	91	<b>1697</b>
MAP (Área de influência de metalurgia Fe-Mn) / Este trabalho	0,70	<2,0	3,1	113	2,4	9,6	<b>803</b>
Santa Catarina / González <i>et. al.</i> , 2018	-	0,61	4,6	1417	-	58	<b>39</b>

Localidades/Referência	Co	Cd	Ni	Cu	Se	Pb	Mn
<b>Áreas Remotas</b>							
<b>PM<sub>2,5</sub></b>							
TB (Estação <i>background</i> / Este trabalho, 2017	<0,80	<4,6	<32	15	<37	<17	<30
Região amazônica-Reserva biológica Cueiras, (médias mais altas, moda fina) / ARANA & ARTAXO, 2014	-	-	0,27	0,80	-	0,24	0,65
<b>PTS</b>							
TB (Estação <i>background</i> )/ Este trabalho, 2017	<0,40	<2,0	<2,4	47	<1,8	7,0	34

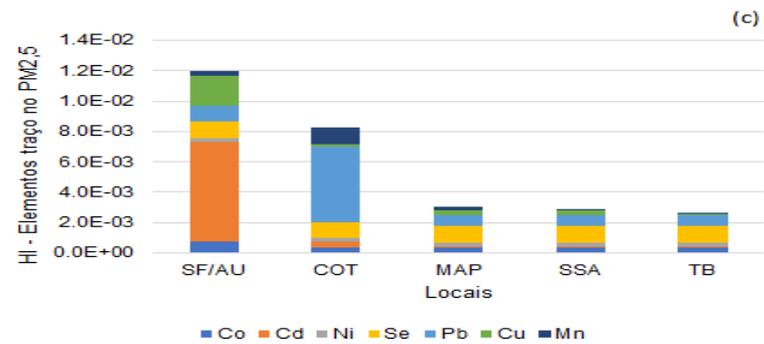
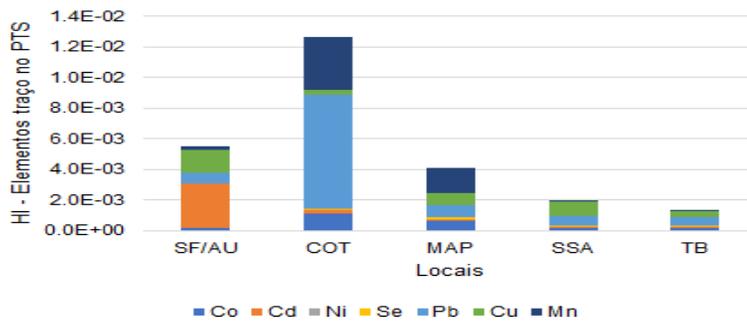
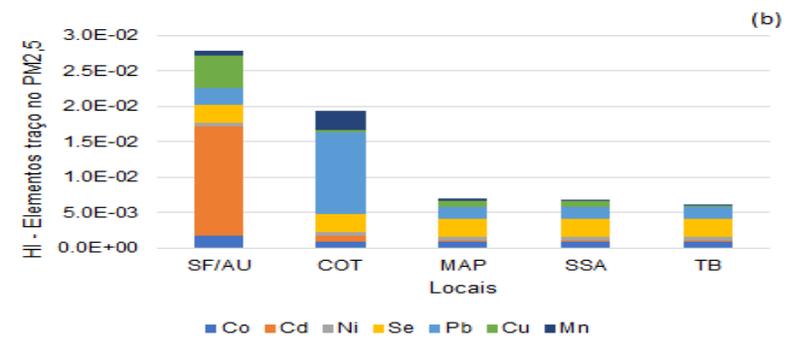
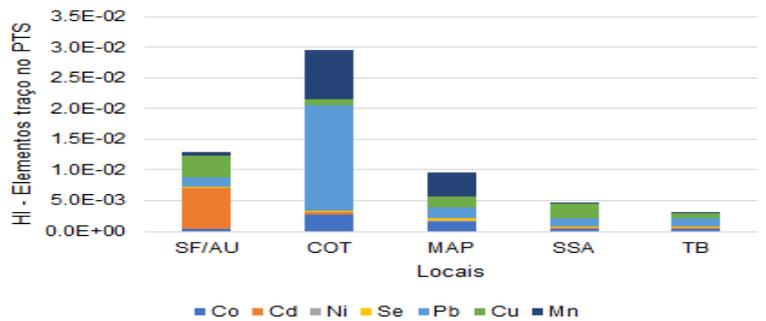
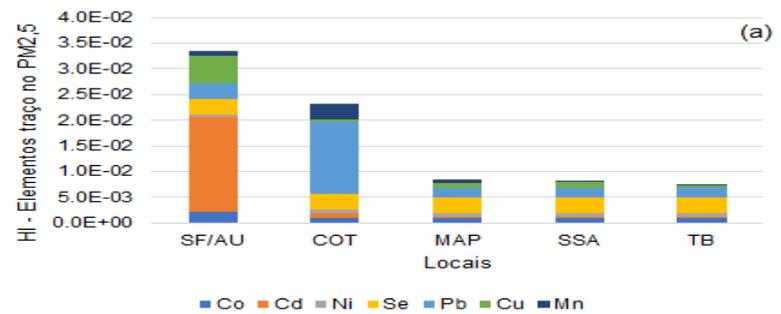
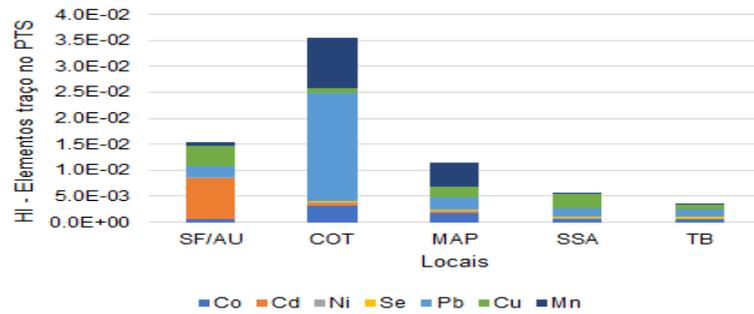
**Fonte:** Próprio autor (2022)

## 9.5 AVALIAÇÃO DE RISCOS À SAÚDE HUMANA

A **Tabela 15** apresenta o quociente de risco (HQ), e os riscos de câncer integrados ao longo da vida (LCR) com base nas doses diárias de inalação e fatores de potência de câncer por inalação.

Os dados de HQ medidos variaram de  $4,5 \times 10^{-5}$  (Mn) a  $2,1 \times 10^{-2}$  (Pb) e  $8,6 \times 10^{-5}$  (Mn) a  $1,8 \times 10^{-2}$  (Cd) para bebês, de  $3,8 \times 10^{-5}$  (Mn) a  $1,7 \times 10^{-2}$  (Pb) e  $7,1 \times 10^{-5}$  (Mn) a  $1,5 \times 10^{-2}$  (Cd) para crianças e de  $1,6 \times 10^{-5}$  (Mn) a  $7,4 \times 10^{-3}$  (Pb) e  $3,1 \times 10^{-5}$  (Mn) a  $6,6 \times 10^{-3}$  (Cd) para adultos, considerando PTS e PM<sub>2,5</sub> respectivamente. A **Figura 17** apresenta os valores de HI considerando a contribuição individual dos elementos traço em SF-AU (Simões Filho-Área urbana), COT – Cotegipe, MAP – Mapele, Imbuí – Salvador, TB – Tobias Barreto.

**Figura 17** Índice de risco (HI) não carcinogênico relacionado à Co, Cd, Ni, Se, Pb, Cu e Mn para diferentes faixas etárias: bebês (a), crianças (b) e adultos (c) nos diferentes locais de estudo



SF-AU: Simões Filho-BA (área urbana); COT: Cotegipe, Simões Filho-BA; MAP: Mapele, Simões Filho-BA; Imbuí: Bairro de Salvador-BA; TB: Tobias Barreto-SE.  
**Fonte:** Próprio autor (2022)

**Tabela 15** Estimativa de riscos não carcinogênicos (HQ) e carcinogênicos (LCR) à saúde humana por exposição aos elementos traço Co, Cd, Ni, Se, Pb, Cu e Mn nos locais amostrados

AVALIAÇÃO DE RISCOS À SAÚDE HUMANA - BEBÊS										
Local	HQ							LCR		
	Co	Cd	Ni	Se	Pb	Cu	Mn	Cd	Ni	Pb
<b>Elementos traço no Material Particulado Total - PTS</b>										
SF/AU	5.33E-04	8.00E-03	4.80E-05	1.44E-04	1.98E-03	4.10E-03	6.40E-04	1.44E-07	2.30E-08	1.69E-09
COT	3.20E-03	5.07E-04	1.48E-04	2.56E-04	2.07E-02	9.80E-04	9.70E-03	8.21E-07	7.10E-08	1.77E-08
MAP	1.87E-03	1.24E-04	1.24E-04	3.84E-04	2.18E-03	2.26E-03	4.59E-03	2.02E-07	5.95E-08	1.87E-09
SSA	5.33E-04	8.89E-05	1.68E-04	2.24E-04	1.68E-03	2.74E-03	4.51E-05	1.44E-07	8.06E-08	1.44E-09
TB	5.33E-04	8.89E-05	7.20E-05	2.56E-04	1.59E-03	9.40E-04	1.94E-04	1.44E-07	3.46E-08	1.36E-09
$\bar{X}$	1.33E-03	1.76E-03	1.12E-04	2.53E-04	5.62E-03	2.20E-03	3.03E-03	2.91E-07	5.38E-08	4.81E-09
Máx.	3.20E-03	8.00E-03	1.68E-04	3.84E-04	2.07E-02	4.10E-03	9.70E-03	8.21E-07	8.06E-08	1.77E-08
Mín.	5.33E-04	8.89E-05	4.80E-05	1.44E-04	1.59E-03	9.40E-04	4.51E-05	1.44E-07	2.30E-08	1.36E-09
<b>Elementos traço no Material Particulado Respirável - PM<sub>2,5</sub></b>										
SF/AU	2.13E-03	1.84E-02	6.40E-04	3.04E-03	2.95E-03	5.42E-03	8.86E-04	3.31E-07	3.07E-07	2.53E-09
COT	1.07E-03	9.78E-04	6.40E-04	3.04E-03	1.39E-02	5.00E-04	3.07E-03	<b>1.58E-06</b>	3.07E-07	1.19E-08
MAP	1.07E-03	2.04E-04	6.40E-04	3.04E-03	1.98E-03	9.60E-04	5.20E-04	3.31E-07	3.07E-07	1.69E-09
SSA	1.07E-03	2.04E-04	6.40E-04	3.04E-03	1.98E-03	1.02E-03	8.57E-05	3.31E-07	3.07E-07	1.69E-09
TB	1.07E-03	2.04E-04	6.40E-04	3.04E-03	1.98E-03	3.00E-04	8.57E-05	3.31E-07	3.07E-07	1.69E-09
$\bar{X}$	1.28E-03	4.00E-03	6.40E-04	3.04E-03	4.55E-03	1.64E-03	9.29E-04	5.82E-07	3.07E-07	3.89E-09
Máx.	2.13E-03	1.84E-02	6.40E-04	3.04E-03	1.39E-02	5.42E-03	3.07E-03	<b>1.58E-06</b>	3.07E-07	1.19E-08
Mín.	1.07E-03	2.04E-04	6.40E-04	3.04E-03	1.98E-03	3.00E-04	8.57E-05	3.31E-07	3.07E-07	1.69E-09
AVALIAÇÃO DE RISCOS À SAÚDE HUMANA - CRIANÇAS										
Local	HQ							LCR		
	Co	Cd	Ni	Se	Pb	Cu	Mn	Cd	Ni	Pb
<b>Elementos traço no Material Particulado Total - PTS</b>										
SF/AU	4.44E-04	6.67E-03	4.00E-05	1.20E-04	1.65E-03	3.42E-03	5.33E-04	3.60E-07	5.76E-08	4.23E-09
COT	2.67E-03	4.22E-04	1.23E-04	2.13E-04	1.72E-02	8.17E-04	8.08E-03	<b>2.05E-06</b>	1.78E-07	4.42E-08
MAP	1.56E-03	1.04E-04	1.03E-04	3.20E-04	1.82E-03	1.88E-03	3.82E-03	5.04E-07	1.49E-07	4.66E-09
SSA	4.44E-04	7.41E-05	1.40E-04	1.87E-04	1.40E-03	2.28E-03	3.76E-05	3.60E-07	2.02E-07	3.59E-09
TB	4.44E-04	7.41E-05	6.00E-05	2.13E-04	1.33E-03	7.83E-04	1.62E-04	3.60E-07	8.64E-08	3.40E-09
$\bar{X}$	1.11E-03	1.47E-03	9.33E-05	2.11E-04	4.69E-03	1.84E-03	2.53E-03	7.27E-07	1.34E-07	1.20E-08
Máx.	2.67E-03	6.67E-03	1.40E-04	3.20E-04	1.72E-02	3.42E-03	8.08E-03	<b>2.05E-06</b>	2.02E-07	4.42E-08
Mín.	4.44E-04	7.41E-05	4.00E-05	1.20E-04	1.33E-03	7.83E-04	3.76E-05	3.60E-07	5.76E-08	3.40E-09

**Elementos traço no Material Particulado Respirável - PM<sub>2,5</sub>**

SF/AU	1.78E-03	1.53E-02	5.33E-04	2.53E-03	2.46E-03	4.52E-03	7.38E-04	8.28E-07	7.68E-07	6.31E-09
COT	8.89E-04	8.15E-04	5.33E-04	2.53E-03	1.16E-02	4.17E-04	2.56E-03	<b>3.96E-06</b>	7.68E-07	2.96E-08
MAP	8.89E-04	1.70E-04	5.33E-04	2.53E-03	1.65E-03	8.00E-04	4.33E-04	8.28E-07	7.68E-07	4.23E-09
SSA	8.89E-04	1.70E-04	5.33E-04	2.53E-03	1.65E-03	8.50E-04	7.14E-05	8.28E-07	7.68E-07	4.23E-09
TB	8.89E-04	1.70E-04	5.33E-04	2.53E-03	1.65E-03	2.50E-04	7.14E-05	8.28E-07	7.68E-07	4.23E-09
$\bar{X}$	1.07E-03	3.33E-03	5.33E-04	2.53E-03	3.79E-03	1.37E-03	7.74E-04	<b>1.45E-06</b>	7.68E-07	9.72E-09
Máx.	1.78E-03	1.53E-02	5.33E-04	2.53E-03	1.16E-02	4.52E-03	2.56E-03	<b>3.96E-06</b>	7.68E-07	2.96E-08
Mín.	8.89E-04	1.70E-04	5.33E-04	2.53E-03	1.65E-03	2.50E-04	7.14E-05	8.28E-07	7.68E-07	4.23E-09

**AVALIAÇÃO DE RISCOS À SAÚDE HUMANA - ADULTOS**

Local	HQ							LCR		
	Co	Cd	Ni	Se	Pb	Cu	Mn	Cd	Ni	Pb
<b>Elementos traço no Material Particulado Total - PTS</b>										
SF/AU	1.90E-04	2.86E-03	1.71E-05	5.14E-05	7.06E-04	1.46E-03	2.29E-04	6.17E-07	9.87E-08	7.24E-09
COT	1.14E-03	1.81E-04	5.29E-05	9.14E-05	7.39E-03	3.50E-04	3.46E-03	<b>3.52E-06</b>	3.04E-07	7.58E-08
MAP	6.67E-04	4.44E-05	4.43E-05	1.37E-04	7.79E-04	8.07E-04	1.64E-03	8.64E-07	2.55E-07	7.99E-09
SSA	1.90E-04	3.17E-05	6.00E-05	8.00E-05	6.01E-04	9.79E-04	1.61E-05	6.17E-07	3.46E-07	6.16E-09
TB	1.90E-04	3.17E-05	2.57E-05	9.14E-05	5.68E-04	3.36E-04	6.94E-05	6.17E-07	1.48E-07	5.83E-09
$\bar{X}$	4.76E-04	6.29E-04	4.00E-05	9.03E-05	2.01E-03	7.87E-04	1.08E-03	<b>1.25E-06</b>	2.30E-07	2.06E-08
Máx.	1.14E-03	2.86E-03	6.00E-05	1.37E-04	7.39E-03	1.46E-03	3.46E-03	<b>3.52E-06</b>	3.46E-07	7.58E-08
Mín.	1.90E-04	3.17E-05	1.71E-05	5.14E-05	5.68E-04	3.36E-04	1.61E-05	6.17E-07	9.87E-08	5.83E-09
<b>Elementos traço no Material Particulado Respirável - PM<sub>2,5</sub></b>										
SF/AU	7.62E-04	6.57E-03	2.29E-04	1.09E-03	1.06E-03	1.94E-03	3.16E-04	<b>1.42E-06</b>	<b>1.32E-06</b>	1.08E-08
COT	3.81E-04	3.49E-04	2.29E-04	1.09E-03	4.95E-03	1.79E-04	1.10E-03	<b>6.79E-06</b>	<b>1.32E-06</b>	5.08E-08
MAP	3.81E-04	7.30E-05	2.29E-04	1.09E-03	7.06E-04	3.43E-04	1.86E-04	<b>1.42E-06</b>	<b>1.32E-06</b>	7.24E-09
SSA	3.81E-04	7.30E-05	2.29E-04	1.09E-03	7.06E-04	3.64E-04	3.06E-05	<b>1.42E-06</b>	<b>1.32E-06</b>	7.24E-09
TB	3.81E-04	7.30E-05	2.29E-04	1.09E-03	7.06E-04	1.07E-04	3.06E-05	<b>1.42E-06</b>	<b>1.32E-06</b>	7.24E-09
$\bar{X}$	4.57E-04	1.43E-03	2.29E-04	1.09E-03	1.63E-03	5.86E-04	3.32E-04	<b>2.49E-06</b>	<b>1.32E-06</b>	1.67E-08
Máx.	7.62E-04	6.57E-03	2.29E-04	1.09E-03	4.95E-03	1.94E-03	1.10E-03	<b>6.79E-06</b>	<b>1.32E-06</b>	5.08E-08
Mín.	3.81E-04	7.30E-05	2.29E-04	1.09E-03	7.06E-04	1.07E-04	3.06E-05	<b>1.42E-06</b>	<b>1.32E-06</b>	7.24E-09

SF-AU: Simões Filho-BA (área urbana); COT: Cotegipe, Simões Filho-BA; MAP: Mapele, Simões Filho-BA; Imbuí: Bairro de Salvador-BA; TB: Tobias Barreto-SE.

**Fonte:** Próprio autor (2022)

**Pb** e **Cd** foram os elementos traço que apresentaram em geral maiores valores de risco não carcinogênico em todas as faixas etárias, principalmente para os pontos amostrais SF/AU e COT, áreas de influência direta das emissões atmosféricas da antiga planta de liga Fe-Mn. **Pb** apresentou maior risco, considerando PTS e **Cd**, considerando  $PM_{2,5}$  para bebês, crianças e adultos. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica os compostos inorgânicos de chumbo como prováveis cancerígenos para o ser humano (Grupo 2A), com base em estudos com animais que apresentaram tumores renais quando expostos a altas concentrações desses compostos na dieta. O chumbo é classificado no Grupo 2B – possível cancerígeno e os compostos orgânicos de chumbo no Grupo 3 - não classificáveis quanto a carcinogenicidade. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o cádmio e seus compostos como cancerígenos para o ser humano (Grupo 1), com base em evidência de tumores pulmonares em trabalhadores e animais expostos por via inalatória.

Em relação a faixa etária, a ordem para riscos não carcinogênicos foi bebês > crianças > adultos (**Tabela 15** e **Figura 17**) indicando que os bebês são mais susceptíveis ao provável risco não carcinogênico em até 2,8 vezes mais que adultos

Trabalhos similares corroboram com esse resultado (Kabir *et. al.*, 2022; Keshavarzi *et. al.*, 2015; Li *et. al.*, 2013; Liu *et. al.*, 2019; Mihankhah, Saeedi e Karbassi, 2020). Segundo Kabir *et. al.*, (2022), os valores de HQ referentes aos elementos traço estudados por eles em Dhaka (Bangladesh) foram até 12 vezes maiores para crianças do que para adultos em todas as áreas estudadas. Apesar disso, para todos os casos e elementos o HQ foi < 1, significando a ausência de riscos à exposição para os níveis dos elementos traço estudados quanto aos efeitos não carcinogênicos adversos à saúde. O índice de risco (HI) também apresentou valores < 1 para todos os locais e considerando PTS e  $PM_{2,5}$ .

Importante salientar que embora o **Mn** tenha apresentado no PTS (em COT e MAP) e no  $PM_{2,5}$  (em SF-AU e COT) concentrações médias elevadas com resultados encontrados acima do recomendável pela OMS ( $150 \text{ ng m}^{-3}$ ), não foi encontrado risco não carcinogênico para o Mn.

A probabilidade de risco de câncer médio (LRC) ficou acima do limite estabelecido como seguro,  $1,0 \times 10^{-6}$  (1 caso de câncer para cada 1.000.000 de pessoas), considerado pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA, 1992) para **Cd** no ponto amostral COT para  $PM_{2,5}$  considerando todas as faixas etárias e para PTS acima do limite para crianças e adultos. O LCR para adultos ficou acima do limite estabelecido como seguro, em todos os pontos amostrais em relação à **Cd** e **Ni** no  $PM_{2,5}$ .

Os resultados mostram ainda que adultos são mais susceptíveis ao provável risco de câncer que crianças e bebês, respectivamente. Certamente relacionado com o tempo de exposição considerado para cada faixa etária. O maior risco médio de câncer calculado para a população foi  $6,69 \times 10^{-6}$ , associado à **Cd**, em COT.

O perfil de contribuição de risco LCR, para os diferentes locais, mostra que **Cd** é responsável por 100% do risco total carcinogênico em relação à exposição à PTS e elementos traço estudados. Em relação à  $PM_{2,5}$ , **Cd** e **Ni** são responsáveis por 58% e 42%, respectivamente.

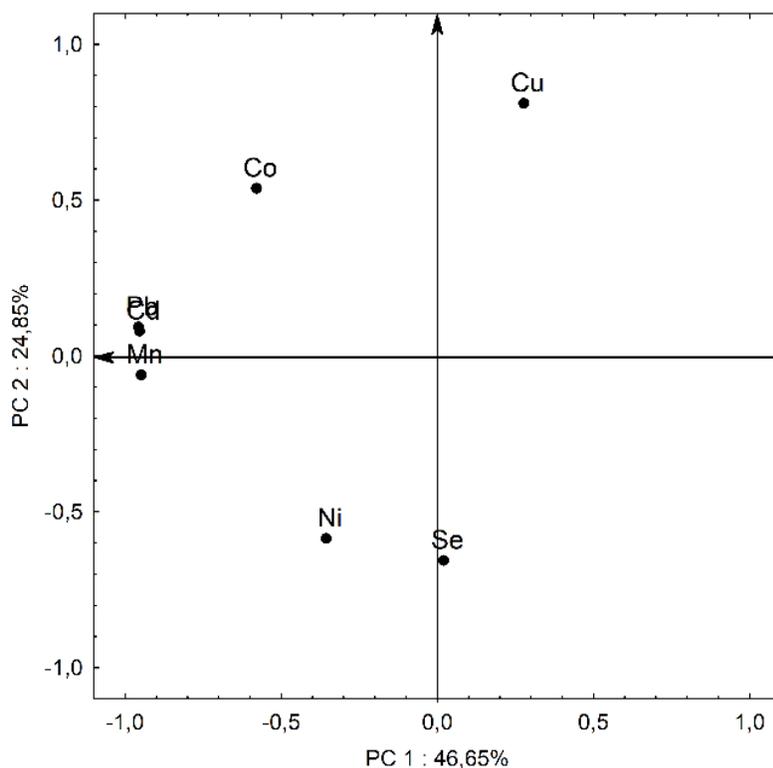
## 9.6 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

Foi construída a matriz de dados  $7 \times 14$ , usando as localizações das amostras coletadas em Simões Filho (Bahia), Salvador (Bahia) e Tobias Barreto (Sergipe) como linhas e as concentrações de Cd, Co, Cu, Mn, Ni e Pb como colunas. Os dados foram pré processados aplicando o autoescalamento. O programa computacional Statistica versão 6.0 foi usado para o tratamento e análise multivariada de dados aplicada a análise de componente principal (PCA).

Na **Figura 18** estão apresentados os valores de pesos e a variância total para as duas primeiras componentes principais (PC) obtidas para as concentrações dos elementos traço em **PTS**. As duas componentes principais (CP) foram extraídas e representaram juntas o acumulado de 70,85 % das informações contidas nas variáveis iniciais. A primeira componente principal (CP1) explicou 46,65 % da variância dos dados, e constitui-se, principalmente, pelos menores pesos alocados

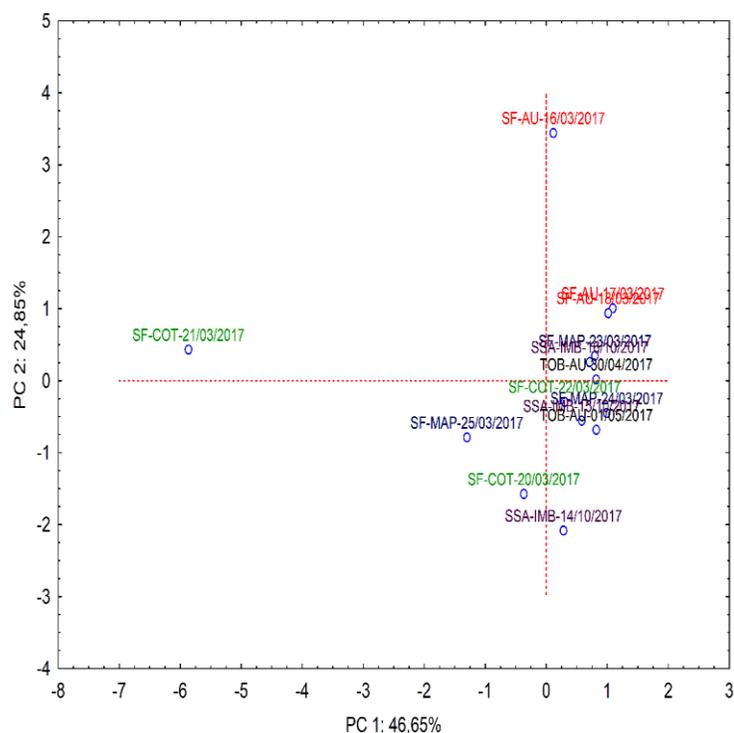
nas concentrações de Cd, Co, Mn e Pb, mostrando uma correlação entre as concentrações de Cd, Mn e Pb. A segunda componente principal (CP2), com um valor de 24,85% de variabilidade, foi composta pelos pesos positivos referentes as concentrações de Co e Cu, inversamente proporcional as concentrações de Ni e Se, que tiveram pesos negativos.

**Figura 18** Gráfico de pesos para os dois primeiros componentes principais para as amostras de PTS



**Fonte:** Próprio autor (2022)

**Figura 19** Gráfico de escores para as duas PC referentes às concentrações de Cd, Co, Cu, Mn, Ni e Pb para PTS



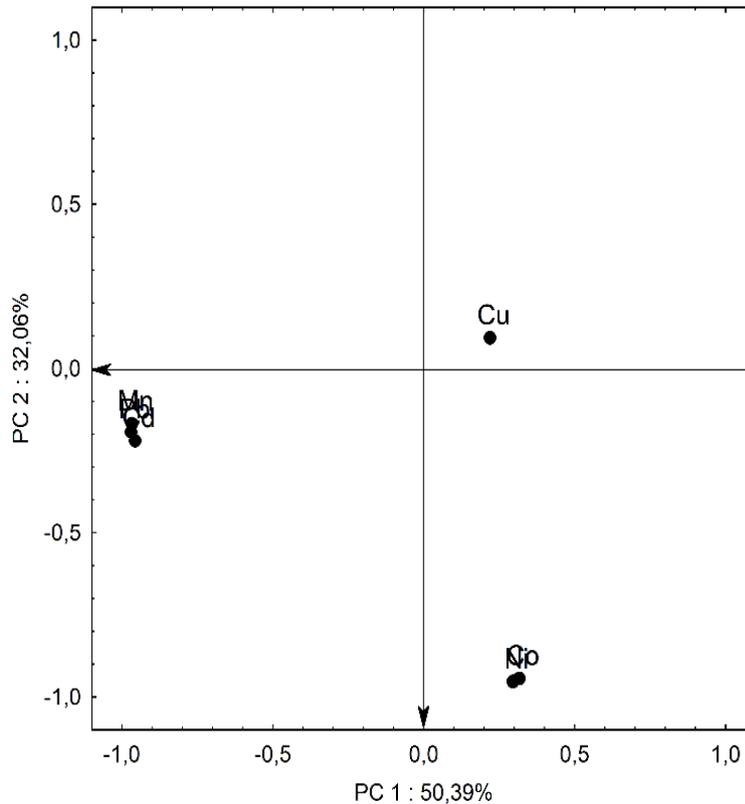
Fonte: Próprio autor (2022)

Na **Figura 19** não foi observado uma separação nítida entre as amostras de **PTS** coletadas nas cidades, porém, o destaque fica para as amostras coletadas em Simões Filhos referente à coleta realizada na localidade de Cotegipe, com elevadas concentrações de Cd, Mn e Pb no dia 21/03/2017, e a amostra coletada na área urbana de Simões Filho no dia 16/03/2017 com altas concentrações de Cu. Em todas as amostras, as concentrações de Co e Cu foram inversamente proporcional as concentrações de Se e Ni. Cobre e Co estão ligadas as ações antrópicas, como tráfego veicular e fundição de ligas metálicas (CETESB, 2012d; CETESB, 2012c; ALMEIDA, *et. al.*, 2017; SOLEIMANI *et. al.*, 2018). Cádmio, Mn e Pb estão provavelmente ligadas a produção metalúrgica de Fe-Mn na região, devido a fabricação de manganês metálico.

Para as amostras de **PM<sub>2,5</sub>**, as duas componentes principais somaram um valor de 82,45% de variância total. Sendo que, a PC1 obteve um acumulado de

50,39% da variabilidade total, e a PC2 explicou 32,06% da variância dos dados. A **Figura 20** ilustra o gráfico de pesos e os valores de variância para os dois PC.

**Figura 20** Gráfico de pesos para os dois primeiros componentes principais para as amostras de PM<sub>2,5</sub>



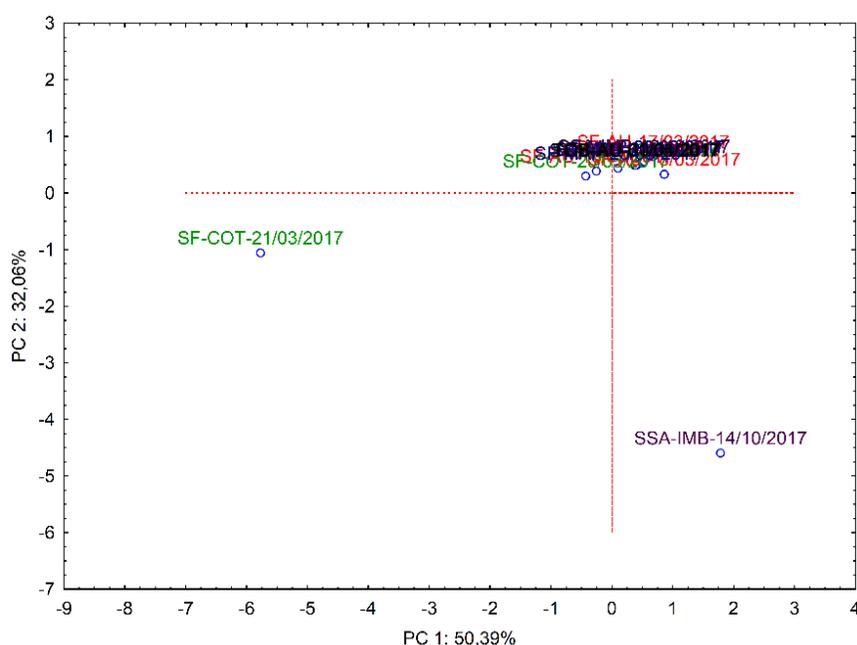
**Fonte:** Próprio autor (2022)

Na PC1, as concentrações de Cd, Mn e Pb tem valores de pesos negativos e correlacionados. Por outro lado, as concentrações de Co e Ni tiveram elevados pesos positivos e correlacionados. Em ambos os casos mostraram uma provável semelhança na fonte emissora desses elementos traço no PM<sub>2,5</sub>.

Examinando a **Figura 21** que ilustra o gráfico de escores, se pode observar um aglomerado entre todas as amostras coletadas em Simões Filho, Salvador e Tobias Barreto, o que estabelece uma tendência de composição química semelhantes entre as amostras das três localidades, exceto para a amostra coletada na localidade de Cotegipe em 21/03/2017 e a amostra de Salvador,

coletada no bairro do Imbuí no dia 14/10/2017. A primeira tem elevada concentração de Cd, Mn e Pb, e a segunda apresenta concentrações de Co e Ni. As partículas respiráveis são provenientes de processos de queima ou combustão, o que mostra que Cd, Mn e Pb podem estar associados a metalurgia de Fe-Mn próximo a região amostral. Já as concentrações de Co e Ni estão ligadas a queima de combustíveis fósseis, predominante nessa região da cidade de Salvador (BARI; KINDZIERSKI, 2016; CETESB, 2012c)

**Figura 21** Gráfico de escores para as duas PC referentes às concentrações de Cd, Co, Cu, Mn, Ni e Pb para PM<sub>2,5</sub>



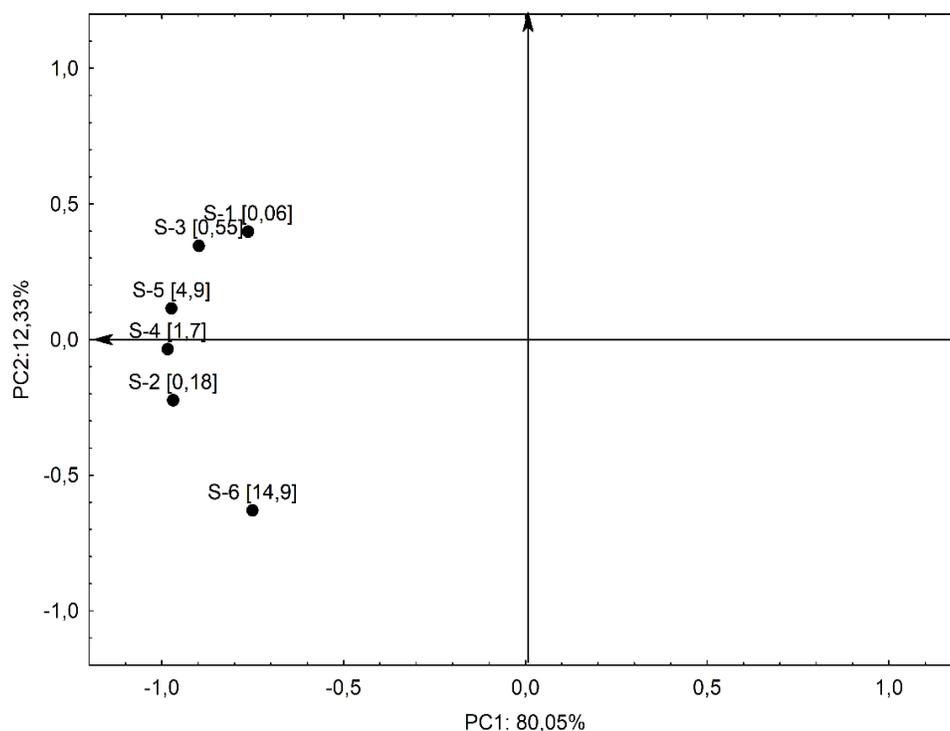
**Fonte:** Próprio autor (2022)

Por fim, a PCA para as frações das partículas (0,06; 0,18; 0,55; 1,7; 4,9 e 14,9  $\mu\text{m}$ ) tem-se que, as duas PC acumularam 92,38% da variabilidade total dos dados, ou seja, a PC1 obteve uma explicação de 80,05% da variância dos dados e 12,33% foi explanada pela PC2.

Considerando a PC1, todas as frações das partículas tiveram pesos negativos, mostrando uma forte relação entre elas. No entanto, na PC2 o destaque fica com as amostras com partículas maiores do que 14,9  $\mu\text{m}$  com peso negativo,

provavelmente de uma fonte emissora de queima de combustíveis ou incineração, e as partículas finas 0,06  $\mu\text{m}$ , com peso positivo. A **Figura 22** apresenta o gráfico de pesos para as duas PC juntamente a percentagem de variância de dados.

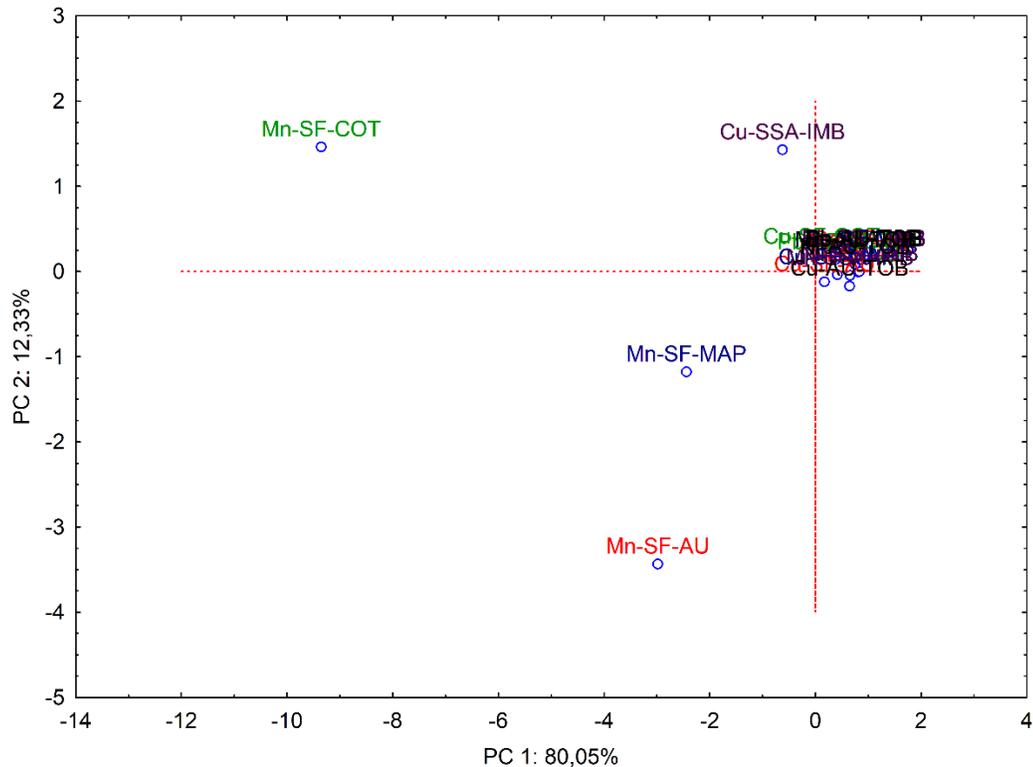
**Figura 22** Gráfico de escores para as duas PC referentes às frações das partículas coletadas em Simões Filho, Salvador e Tobias Barreto



Fonte: Próprio autor (2022)

No gráfico de escore apresentado na **Figura 23**, pode-se observar um aglomerado das amostras, mostrando uma provável semelhança da presença das partículas em geral. Porém, as amostras Mn-SF-COT, Mn-SF-MAP e Mn-SF-AU, todas coletadas em Simões Filho apresentaram na sua composição a presença de Mn. Isso confirma a presença de uma fonte emissora de Mn, através da metalurgia de produção de liga Fe-Mn. As amostras coletadas Mn-SF-COT e Cu-SSA-IMB apresentaram predominância da fração 0,06  $\mu\text{m}$ , referentes à Mn e Cu, respectivamente. Logo, pode-se vincular a concentração de Mn à produção de Fe-Mn e a presença de Cu ao tráfego veicular ligado a essa área urbana de Salvador.

**Figura 23** Gráfico de escores para as amostras de partículas fracionadas coletadas em Simões Filho, Salvador e Tobias Barreto



Fonte: Próprio autor (2022)

## 10 CONCLUSÕES

Através do presente estudo realizado em pontos amostrais das localidades de Simões Filho- Área urbana (SF-AU), Cotegipe (COT), Mapele (MAP), Salvador – bairro Imbuí e Tobias Barreto- SE (TB), considerada estação *background*, no período de março – outubro/2017 foi possível concluir:

Nas localidades SF-AU, COT e MAP (áreas de influência direta da metalurgia Fe-Mn), como era esperado, o **Mn** foi o elemento traço com maior concentração média no material particulado atmosférico fracionado por tamanho compondo a sua fração fina (0,06-1,7  $\mu\text{m}$ ) em concentração média de 244, 561 e 165  $\text{ng m}^{-3}$ , respectivamente, correspondendo a 74 a 85% em relação à fração fina. O mesmo ocorreu no PTS, quando foram quantificadas altas concentrações desse elemento nas estações à jusante da metalurgia, Cotegipe e Mapele (1.697 e 803  $\text{ng m}^{-3}$ ,

respectivamente), as quais também ultrapassaram o valor recomendado pela OMS ( $150 \text{ ng m}^{-3}$ ). Em Tobias Barreto (estação *background*) **Mn** no PTS apresentou concentração média de  $34 \text{ ng m}^{-3}$  e no  $\text{PM}_{2,5}$  não foi quantificado, podendo estar associado a fontes naturais, como por exemplo ao solo.

**Pb** também predominou no PTS e na fração fina do material fracionado por tamanho, onde variou entre 78 e 92% nas áreas de influência da metalurgia, embora em concentrações baixas. Dessa mesma forma foi quantificado no  $\text{PM}_{2,5}$  apenas em COT ( $61 \text{ ng m}^{-3}$ ). Este elemento, também correlacionado com as emissões da metalurgia, não foi quantificado na estação Imbuí, de influência apenas urbana e nem na estação *background* (TB).

**Cu**, também associado a emissões da metalurgia, mostrou predominância na fração fina do material particulado ( $0,06\text{-}1,7 \mu\text{m}$ ) em todas as localidades monitoradas, com exceção de TB (estação *background*). Na estação SF-AU, predominou percentualmente, onde variou de 73 a 87% nessa faixa de tamanho de partículas, embora em concentrações muito baixas. No PTS e no  $\text{PM}_{2,5}$ , no entanto o **Cu**, depois do **Mn**, foi o elemento encontrado em concentrações médias mais altas, principalmente em Simões Filho (área urbana), onde é possível a ocorrência de fonte adicional de emissões deste elemento; por exemplo, incineração de resíduos municipais e queima de carvão. Este achado em relação ao cobre nas duas áreas com influência urbana (SF-AU e Imbuí) mostra uma relação deste elemento também com emissões veiculares.

O **Ni** esteve frequentemente abaixo do limite de quantificação do método em todas as frações do material particulado fracionado por tamanho ou com concentração média abaixo do padrão anual de  $20 \text{ ng m}^{-3}$  estabelecido pela União Europeia. O mesmo ocorreu no PTS, onde foi quantificado nas estações COT, MAP e Imbuí; no  $\text{PM}_{2,5}$ , assim como o **Se** ficou abaixo do limite de quantificação do método. Este elemento **Ni** apresentou pouca variação entre as diferentes localidades, nos percentuais da fração fina (65 a 74%).

O elemento **Se** não foi quantificado no material particulado fracionado por tamanho em nenhuma das localidades onde o ar foi monitorado. Apenas no PTS na estação MAP e em baixíssima concentração ( $2,4 \text{ ng m}^{-3}$ ).

**Co** só foi quantificado no PTS nas estações à jusante da metalurgia (COT e MAP), mas, em concentrações muito baixas (1,2 e 0,70 ng m<sup>-3</sup> respectivamente).

**Cd**, e **Pb** foram os elementos traço que apresentaram maior probabilidade de risco não carcinogênico em todas as faixas etárias, principalmente em Simões Filho - Área Urbana e Cotegipe. No PTS, o **Pb** apresentou maior risco para bebês, crianças e adultos. e no PM<sub>2,5</sub>, o **Cd**. Este último, foi quantificado no PTS e no particulado respirável (PM<sub>2,5</sub>) em COT, com concentração média de 5,7 e 6,3 ng m<sup>-3</sup>, respectivamente, acima do padrão anual de 5 ng m<sup>-3</sup> estabelecido pela União Europeia.

Em relação a faixa etária da população exposta às emissões da metalurgia, a ordem do risco não carcinogênico foi: bebês > crianças > adultos, estando os bebês mais susceptíveis ao provável risco não carcinogênico até 2,8 vezes que os adultos. Apesar disso, considerando todos os casos e elementos, o quociente de risco, HQ foi < 1, significando a ausência de riscos à exposição para aqueles níveis encontrados dos elementos traço estudados, quanto aos efeitos não carcinogênicos adversos à saúde.

A probabilidade de risco de câncer médio (LRC) em Cotegipe ficou acima do limite estabelecido pela EPA como seguro, 1,0x10<sup>-6</sup> (1 caso de câncer para cada 1.000.000 de pessoas), para **Cd** no PM<sub>2,5</sub> considerando todas as faixas etárias e no PTS considerando crianças e adultos. O LCR para adultos ficou acima do limite estabelecido como seguro, em todos os pontos amostrais em relação à **Cd** e **Ni** no PM<sub>2,5</sub>.

Os resultados mostraram ainda que adultos são mais susceptíveis ao provável risco de câncer que crianças e bebês. Isso está certamente relacionado com o tempo de exposição considerado para cada faixa etária. O maior risco médio de câncer calculado para a população foi 6,69 x 10<sup>-6</sup>, associado ao **Cd**, em Cotegipe.

O perfil de contribuição de risco LCR, para os diferentes locais, mostra que **Cd** é responsável por 100% do risco total carcinogênico em relação à exposição à PTS. Em relação à PM<sub>2,5</sub>, **Cd** e **Ni** são responsáveis por 58 e 42%, respectivamente.

A partir da análise de componentes principais foi possível verificar que existe uma correlação entre as concentrações de **Mn**, **Cd** e **Pb** no PTS e PM<sub>2,5</sub>, assim

como, presença de Mn em todas as amostra de MP fracionado por tamanho nas estações monitoradas em Simões Filho, área de influência direta da metalurgia Fe-Mn, o que indica uma provável associação dos elementos traço **Mn**, **Cd** e **Pb** com as emissões atmosféricas oriundas da metalurgia Fe-Mn.

## 11 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, T. S.; SANT'ANA, M. O.; CRUZ, J. M.; TORMEN, L.; BASCUNAN, V. L. A. F.; AZEVEDO, P. A.; GARCIA, C. A. B.; ALVES, J. P. H.; ARAUJO, R. G. O.; **Characterisation and source identification of the total airborne particulate matter collected in an urban area of Aracaju, Northeast, Brazil.** Environmental Pollution, v. 226, p. 444-451, 2017.

ÁLVARES JR., O.M; LACAVAL, C.I.V; FERNANDES, P.S. **Emissões Atmosféricas.** Brasília: SENAI/DN, 2002. 373 p.

ALVES, C. **Aerossóis atmosféricos: Perspectiva histórica, Fontes, Processos químicos de formação e Composição orgânica.** Química Nova, v. 28, n. 5, p. 859-870, 2005.

AMORIM, W.B. **Monitoramento da Concentração e Caracterização do Material Particulado suspenso na Atmosfera.** 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo.

ARANA, A.; ARTAXO, P. **Composição elementar do aerossol atmosférico na região central da Bacia Amazônica.** Química Nova, v. 37, No. 2, p. 268-276, 2014.

ATSDR, 2012. **Toxicological Profile for Manganese.** U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA.

BAHIA. **Decreto Estadual nº 14.024 de 06 de junho de 2012.** Aprova o Regulamento da Lei nº 10.431, de 20 de dezembro de 2006, que instituiu a Política de Meio Ambiente e de Proteção à Biodiversidade do Estado da Bahia, e da Lei nº 11.612, de 08 de outubro de 2009, que dispõe sobre a Política Estadual de Recursos Hídricos e o Sistema Estadual de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Bahia. Disponível em: <http://www.legislabahia.ba.gov.br/>.

BAIRD, C. **Química Ambiental.** 2a Ed., Porto Alegre: Bookman, 2002, 107-191.

BARI, M. A.; KINDZIERSKI, W. B. **Eight-year (2007–2014) trends in ambient fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) and its chemical components in the Capital Region of Alberta, Canada.** Environment International, v. 91, p. 122–132, 2016.

BORGESE, L.; ZACCOA, A.; PALA, S.; BONTEMPIA, E.; LUCCHINIB, R.; ZIMMERMANC, N.; DEPEROA, L. E.; **A new non-destructive method for chemical analysis of particulate matter filters: The case of manganese air pollution in Vallecamonica (Italy).** Talanta, v. 84, p.192–198, 2011.

BOWLER, R. M.; BESELER, C. L.; GOCHEVA, V. V.; COLLEDGE, M.; KORNBLITH, E. S.; JULIAN, J. R.; KIM, Y.; BOLLWEG, G.; LOBDELL, D. T. **Environmental exposure to manganese in air: Associations with tremor and motor function.** Science of the Total Environment, v. 541, p. 646–654, 2016.

BOWLER, R.M., NAKAGAWA, S., DREZGIC, M., ROELS, H. A.; ROBERTO, P. M.; DIAMANTE, E.; MERGLER, D.; BOUCHARD, M.; BOWLER, R. P.; KOLLER, W. **Sequelae of fume exposure in confined space welding: a neurological and neuropsychological case series.** Neurotoxicology, v. 28, p. 298–311, 2007a.

BOWLER, R.M., ROELS, H.A., NAKAGAWA, S.; DREZGIC, M.; DIAMOND, E.; PARK, R.; KOLLER, W.; BOWLER, R. P.; MERGLER, D.; BOUCHARD, M.; SMITH, D.; GWIAZDA, R.; DOTY, R. L. **Dose-effect relationships between manganese exposure and neurological, neuropsychological and pulmonary function in confined space bridge welders.** Occupational Environment Medicine, v. 64, p. 167–177, 2007b.

BRASIL. Presidência da República. **Lei nº 6.938, de 31 de Agosto de 1981** - Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Brasil, 1981. Disponível em: [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/l6938.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm).

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 005, de 15 de Junho de 1989** – Institui o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar - PRONAR. Brasil, 1989. Disponível em: <http://conama.mma.gov.br/>.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 003, de 28 de junho de 1990.** Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 1990. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 491, de 19 de novembro de 2018.** Dispõe sobre os padrões de qualidade do ar no Brasil. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 2018. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>.

CALVERT, J, G. **The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change.** London: Blackwell Scientific Publications, p. 297-361, 1994.

CAMPOS, V. P. **Especiação Inorgânica de Enxofre, Nitrogênio e Cloro na Precipitação Seca e Úmida no Recôncavo Baiano.** Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, 1995.

CASTRO, M.; PIRES, J. C. M. **Decision support tool to improve the spatial distribution of air quality monitoring sites**. Atmospheric Pollution Research. V. 10, p. 827–834, 2019.

CARVALHO, C. F.; OULHOTE, Y.; MARTORELLI, M.; CARVALHO, C. O.; FILHO, J. A. M.; ARGOLLO, N.; ABRE, N. **Environmental manganese exposure and associations with memory, executive functions, and hyperactivity in Brazilian children**. NeuroToxicology, v. 69, p. 253-259, 2018.

CETEM - **Centro de Tecnologia Mineral. Manganês**. Comunicação técnica. Rio de Janeiro. 2005. Disponível em:  
<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2005-137-00.pdf>.

CETESB - **Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo**, São Paulo, 2021. Disponível em:  
<http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/relatorios/relatorios.asp>.

CETESB – **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de Informação Toxicológica Cádmio Metálico**. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental. São Paulo, Brasil, 2022a. Disponível em:  
<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wpcontent/uploads/sites/24/2022/02/Cadmio.pdf>.

CETESB – **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de Informação Toxicológica Chumbo Metálico**. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental. São Paulo, Brasil, 2022b. Disponível em:  
<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wpcontent/uploads/sites/24/2022/02/Chumbo.pdf>.

CETESB – **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de Informação Toxicológica Cobalto Metálico**. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental. São Paulo, Brasil, 2022c. Disponível em:  
<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wpcontent/uploads/sites/24/2022/02/Cobalto.pdf>.

CETESB – **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de Informação Toxicológica Cobre Metálico**. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental. São Paulo, Brasil, 2022d. Disponível em:  
<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wpcontent/uploads/sites/24/2022/02/Cobre.pdf>

CETESB – **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de Informação Toxicológica Manganês Metálico**. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental. São Paulo, Brasil, 2022e. Disponível em:  
<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2021/05/Mangane%CC%82s.pdf>

CETESB – **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de Informação Toxicológica Níquel Metálico.** Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental. São Paulo, Brasil, 2022f. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wpcontent/uploads/sites/24/2021/05/Ni%CC%81quel.pdf>.

CETESB – **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de Informação Toxicológica Selênio.** Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental. São Paulo, Brasil, 2022g. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wppontent/uploads/sites/24/2021/05/Sele%CC%82nio.pdf>.

CETREL. **Relatório Anual da Qualidade do Ar na Área de Influência do Porto de Aratu.** Candeias/BA, 2017.

CHARRIER, J.G., ANASTASIO, C. **On dithiothreitol (DTT) as a measure of oxidative potential for ambient particles: evidence for the importance of soluble transition metals.** Atmos. Chem. Phys., v. 12, p. 9321–9333, 2012.

CORTEZ-LUGO, M.; RIOJAS-RODRÍGUEZ, H.; MORENO-MACÍAS, H.; MONTES, S.; RODRÍGUEZ-AGUDELO, Y.; HERNÁNDEZ-BONILLA, D.; CATALÁN-VÁZQUEZ, M.; DÍAZ-GODOY, R.; RODRÍGUEZ-DOZAL, S. **Evaluation of the effect of an environmental management program on exposure to manganese in a mining zone in Mexico.** NeuroToxicology, v. 64, p. 142–151, 2018.

COSTA, S. S.L.; ALVES, J. C.; ALMEIDA, T. S.; RIBEIRO, V. S.; BASCUÑAN, V. L. A. F.; MARANHÃO, T. A.; GARCIA, C. A. B.; ROCHA, G. O.; ARAUJO, R. G. O. **Seasonality of airborne trace element sources in Aracaju, Northeastern, Brazil.** Journal of Environmental Management, v. 247, p. 19–28, 2019.

DAIANA, F-S. M.; CLARA, M. M.; SOL, B. N.; LAURA, D. A.; CINTIA, P. M.; EDUARDO, M. J. **Metals in the particulate matter from surf zone waters of a Southwestern Atlantic sandy beach (Monte Hermoso, Argentina).** Regional Studies in Marine Science, v. 29, p. 100646, 2019.

DAVOURIE, J.; WESTFALLA, L.; ALIA, M.; MCGOUGH, D. **Evaluation of particulate matter emissions from manganese alloy production using life-cycle assessment.** NeuroToxicology, v. 58, p. 180–186, 2017.

DE MENEZES, E. W.; CATALUNÃ, R. **Amostragem de material particulado e fração orgânica volátil das emissões em motor diesel sem a utilização de túnel de diluição.** Química Nova, v. 31, n. 8, p. 2027-2030, 2008.

EEA – European Environment Agency. **Air quality in Europe — 2015 report, European Union, 2015**. Disponível em: <http://europa.eu>. 2015. Acesso em: 05/05/2016.

ENERGÉTICA. **Amostrador de Grande Volume (AGV) para Partículas Totais em Suspensão (PTS)**. Manual de Operação. Rio de Janeiro, 2016.

ENERGÉTICA. Amostrador de Grande Volume (AGV) para Partículas de até 2,5 µm (PM<sub>2,5</sub>). Manual de Operação. Rio de Janeiro, 2012.

EPA - Environmental Protection Agency. **Air Quality Criteria for Particulate Matter, Volume I**, United States, 1996.

EPA - Environmental Protection Agency. **Guidelines for Exposure Assessment**, (EPA/600/Z-92/001. 57 Fed. Reg. 22888-22938, May 29). Washington: Risk Assessment Forum, 1992.

EPA - Environmental Protection, Review of National Ambient **Air Quality Standards for Ozone: Assessment of Scientific and Technical Information**. OAQPS Staff Paper, EPA 452/R-96-007 Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC, 1996.

EPA - Environmental Protection Agency. **Integrated Risk Information System, (IRIS)**, US Environmental Protection Agency. Washington, 1998.

EPA - Environmental Protection Agency. **Slope Factors (SF) for Carcinogens from EPA (2020)**. Disponível em: <[http://www.popstoolkit.com/tools/HHRA/SF\\_EPA.aspx](http://www.popstoolkit.com/tools/HHRA/SF_EPA.aspx)>. Acesso em: 25 ago. 2022.

EPA - Environmental Protection Agency. **Regional Screening Levels (RSLs) - Generic Tables (2022)**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables>>. Acesso em: 25 ago. 2022.

EPA - Environmental Protection Agency. National Ambient. **Air Quality Standards (NAAQS). United States, 2022a**. Disponível em: <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naqs-table>.

EPA - Environmental Protection Agency. National Ambient. **List Hazardous Air Pollutants. United States, 2022b**. Disponível em: <https://www.epa.gov/haps/initial-list-hazardous-air-pollutants-modifications>.

EU - European Council-Directive, **Off. J. Eur. Communities** (1999), 1999/30/CE, L 163/41.

EU – European Union. **DIRECTIVA 2004/107/CE**. Parlamento Europeu e do Conselho, 2004.

EU – European Union. **DIRECTIVA 2008/50/CE**. Parlamento Europeu e do Conselho, 2008.

FANG C.P.; MARPLE V.A.; RUBOW K.L. **Influence of cross-flow on particle collection characteristics of multinozzle impactors**”, Journal of Aerosol Science, Vol. 22, pp. 403-415, 1991.

FEAM – Fundação Estadual do Meio Ambiente. **Levantamento da Situação ambiental e Energética do Setor de Ferroligas e Silício Metálico no Estado de Minas Gerais, Prospecção de Ações para o Desenvolvimento Sustentável da Atividade**. Relatório técnico. Belo Horizonte. 2010. Disponível em: <http://www.feam.br/imagens/stories/fean/levantamento%20da%20situacao%20do%20setor%20de%20ferroligas%20-%20requisitos%20tecnicos.pdf>.

FILHO, J. A. M. **Níveis elevados de manganês e déficit cognitivo em crianças residentes nas proximidades de uma metalúrgica ferro-manganês na Região Metropolitana de Salvador, Bahia**. 2009. 148f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Saúde Pública e Meio Ambiente). Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2009.

FERETTI, D.; PEDRAZZANIB, R.; CERETTIA, E.; GRANDEC, M. D.; ZERBINIA, I.; VIOLA, G. C. V.; GELATTIA, U.; DONATOA, F.; ZANIA, C. **“Risk is in the air”: Polycyclic aromatic hydrocarbons, metals and mutagenicity of atmospheric particulate matter in a town of Northern Italy (Respira study)**. Mutat Res Gen Tox En, v. 842, p. 35–49, 2019.

FENG, W.; GUO, Z.; XIAO, X.; PENG, C.; SHI, L.; RAN, H.; XU, W. **Atmospheric deposition as a source of cadmium and lead to soil-rice system and associated risk assessment**. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 180, p. 160–167, 2019.

FINLAYSON-PITTS, B.J.; PITTS, J.N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications**. San Diego, USA: Academic Press, 2000, p. 1-42.

FOMBA, K. W.; PINXTEREN, D. V.; MÜLLER, K.; SPINDLER, G.; HERRMANN, H. **Assessment of trace metal levels in size-resolved particulate matter in of Leipzig**. Atmospheric Environment, v. 176, p. 60-70, 2018.

FRIEDLER, F. **Atmospheric Circulation**. In: GEORGII, H.W. & JAESCHKE, W. (Eds), **Chemistry of the Unpolluted and Polluted Troposphere**, D. Reidel Publishing Company, p.119 - 154, 1982.

GJØNNES, K., SKOGSTAD, A., HETLAND, S., ELLINGSEN, D.G., THOMASSEN, Y., WEINBRUCH, S.. **Characterisation of workplace aerosols in the manganese alloy production industry by electron microscopy.** Anal. Bioanal. Chem. v. 399, p. 1011–1020, 2011. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-4470-5>.

GONZÁLEZ, L. T.; LONGORIA – RODRÍGUEZ, F. E.; SÁNCHEZ-DOMÍNGUEZ, M.; LEYVA-PORRAS, C.; ACUÑA-ASKAR, K.; KHARISSOV, B. I.; ARIZPE-ZAPATA, A.; ALFARO-BARBOSA, J. M. **Seasonal variation and chemical composition of particulate matter: A study by XPS, ICP-AES and sequential microanalysis using Raman with SEM/EDS.** Journal of Environmental Sciences. v. 74, p. 32-49, 2018.

GRYGO-SZYMANKO, E.; TOBIASZ, A.; WALAS, S. **Speciation analysis and fractionation of manganese: A review.** TrAC Trends in Analytical Chemistry, v. 80, p. 112-124, 2016.

GUERREIRO, C. B. B.; FOLTESCU, V.; LEEUW, F. **Air quality status and trends in Europe.** Atmospheric Environment, v. 98, p. 376-384, 2014.

GWIAZDA, R., LUCCHINI, R., SMITH, D. **Adequacy and consistency of animal studies to evaluate the neurotoxicity of chronic low-level manganese exposure in humans.** J. Toxicol. Environ. Health, v. 70, p. 594–605, 2007. doi:<http://dx.doi.org/10.1080/10937400600882897>.

HERNÁNDEZ, R. B. **Manganês: O papel do fracionamento químico e da especiação como determinantes de seu comportamento geoquímico e neurotóxico nos organismos em desenvolvimento.** 162f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

HERNÁNDEZ-PELLÓN, A.; FERNANDEZ-OLMO, I. **Airborne concentration and deposition of trace metals and metalloids in an urban area downwind of a manganese alloy plant.** Atmospheric Pollution Research, v. 10, p. 712–721, 2019a.

HERNÁNDEZ-PELLÓN, A.; FERNANDEZ-OLMO. **Using multi-site data to apportion PM-bound metal(loid)s: Impact of a manganese alloy plant in an urban area.** Science of the Total Environment, v. 651, p. 1476–1488, 2019b.

HERNÁNDEZ-PELLÓN, A.; NISCHKAUERB, W.; LIMBECKB, A.; FERNÁNDEZ-OLMOA, I. **Metal(loid) bioaccessibility and inhalation risk assessment: A comparison between an urban and an industrial area.** Environmental Research, v. 165, p. 140–149, 2018.

HERNÁNDEZ-PELLÓN.; MAZÓN, P.; FERNÁNDEZ-OLMO, I. **Quantification of manganese species in particulate matter collected in an urban area nearby a manganese alloy plant.** Atmospheric Environment, v. 205, p. 46–51, 2019c.

HERNÁNDEZ-PELLÓN, A.; FERNÁNDEZ-OLMO, I.; LEDOUX, F.; COURCOT, L.; COURCOT, D. **Characterization of manganese-bearing particles in the vicinities of a manganese alloy plant.** Chemosphere, v. 175, p. 411–424, 2017.

INEMA. Instituto do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Portaria Nº 16.507 de 13 de julho de 2018. **Concede Renovação da Licença de Operação à Comitê de Fomento Industrial de Camaçari – COFIC.** Bahia. 2018.

International Agency for Research on Cancer (IARC), 2016. **IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans.** Outdoor Air Pollution. 109 IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, **Censo 2019.** Disponível em: <http://www.censo2019.ibge.gov.br>. Acesso em março de 2019.

KABIR, M. H.; WANG, Q.; RASHID, M. H.; WANG, W.; ISOBE, Y. **Assessment of Bioaccessibility and Health Risks of Toxic Metals in Roadside Dust of Dhaka City, Bangladesh.** Atmosphere, v. 13, n. 3, p. 488, 17 mar. 2022.

KESHAVARZI, B.; TAZARVI, V.; RAJABZADEH, M. A.; NAJMEDDIN, A. **Chemical speciation, human health risk assessment and pollution level of selected heavy metals in urban street dust of Shiraz, Iran.** Atmospheric Environment, v. 119, p. 1–10, out. 2015.

LEDOUX, F.; LAVERSIN, H.; COURCOT, D.; COURCOT, L.; ZHILINSKAYA, E.A.; PUSKARIC, E.; ABOUKÄIS, A. **Characterization of iron and manganese species in atmospheric aerosols from anthropogenic sources.** Atmosphere Research. v. 82, p. 622–632, 2006.

LI, T.; HU, R.; CHEN, Z.; LI, Q.; HUANG, S.; ZHU, Z.; ZHOU, L-F. Fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>): **The culprit for chronic lung diseases in China.** Science Direct **Chronic Diseases and Translational Medicine**, v. 4, p. 176-186, 2018.

LISBOA, H. M. **Controle da Poluição Atmosférica.** Primeira versão. Montreal. ENS/UFSC, 2007.

LIU, X.; OUYANG, W.; SHU, Y.; TIAN, Y.; FENG, Y.; ZHANG, T.; CHEN, W. **Incorporating bioaccessibility into health risk assessment of heavy metals in particulate matter originated from different sources of atmospheric pollution.** Environmental Pollution, v. 254, p. 113113, 2019.

LUCAS, E.L., BERTRAND, P., GUAZZETTI, S., DONNA, F., PELI, M., JURSA, T.P., LUCCHINI, R., SMITH, D.R. **Impact of ferromanganese alloy plants on household dust manganese levels: implications for childhood exposure.**

Environ. Res. v. 138, p. 279– 290, 2015.  
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2015.01.019>.

MAGALHÃES, L.C.; JUNIOR, H. A. N.; LIMA, A. C.; COUTRIM, M. X.  
**Determinação de metais traço no material particulado em suspensão em Ouro Preto, Minas Gerais.** Química Nova Vol. 33, n ° 3, São Paulo, 2010.

MARRIS, H.; DEBOUDT, K.; FLAMENT, P.; GROBETY, B.; GIÈRE, R. **Fe and Mn oxidation states by TEM-EELS in fine-particle emissions from a Fe-Mn alloy making plant.** Environment Science Technology. v 47, p. 10832–10840, 2013.

MENEZES-FILHO, J.A.; DE SOUZA, K.O. F.; RODRIGUES, J.L. G.; SANTOS, N. R.; BANDEIRA, M. J.; KOIN, N.L.; OLIVEIRA, S.S.P.; GODOY, A.L.P.C.; MERGLER, D. **Manganese and lead in dust fall accumulation in elementary schools near a ferromanganese alloy plant.** Environmental Research, v.148, p.322–329, 2016.

MENEZES-FILHO, J.A.; NOVAES, C.O.; MOREIRA, J.C.; SARCINELLI, P. N.; MERGLER, D. **Elevated manganese and cognitive performance in school-aged children and their mothers.** Environ. Res. v. 111, p. 156–163, 2011.

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

MICHALKE, B.; FERNSEBNER, K. **Neue Einsichten in die Toxizität und die Speziation von Mangan.** Perspectives in Medicine, v. 2, p. 109—124, 2014.

MIHANKHAH, T.; SAEEDI, M.; KARBASSI, A. **A corative study of elemental pollution and health risk assessment in urban dust of different land-uses in Tehran's urban area.** Chemosphere, v. 241, p. 124984, fev. 2020.

MIRANDA, J. P. **Material Particulado Inorgânico Atmosférico Total e Fracionado por Tamanho em Áreas de Influência Industrial no Recôncavo Baiano.** 2011. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia. 2011.

MME – Ministério de Minas e Energia. Perfil da mineração de manganês. **Relatório técnico. 2009a.** Disponível em:  
[http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano\\_duo\\_decenal/a\\_mineracao\\_br\\_asileira/P11\\_RT19\\_Perfil\\_da\\_mineraxo\\_de\\_manganxs.pdf](http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_br_asileira/P11_RT19_Perfil_da_mineraxo_de_manganxs.pdf).

MME – Ministério de Minas e Energia. **Perfil de Ferroligas.** Relatório técnico. 2009b. Disponível em:

[http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano\\_duo\\_decenal/a\\_transformacao\\_mineral\\_no\\_brasil/P34\\_RT60\\_Perfil\\_de\\_Ferroligas.pdf](http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_transformacao_mineral_no_brasil/P34_RT60_Perfil_de_Ferroligas.pdf). MORETON GODOI, R. H.;

LOCATELI GODOI, A. F. **Avaliação da Participação de Material Particulado e seus Impactos à saúde humana em escolas próximas a vias de Tráfego Veicular e Refinaria de Petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná. 2014.

MORERA-GÓMEZA, Y.; SANTAMARÍA, J. M.; ELUSTONDO, D.; LASHERAS, E.; ALONSO-HERNÁNDEZA, C. M. **Determination and source apportionment of major and trace elements in atmospheric bulk deposition in a Caribbean rural área**. *Atmospheric Environment*, v. 202, p. 93–104, 2019.

MORENO, T., PANDOLFI, M., QUEROL, X., LAVÍN, J., ALASTUEY, A., VIANA, M., GIBBONS, W., 2011. **Manganese in the urban atmosphere: identifying anomalous concentrations and sources**. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 18 (2), 173–183. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0353-8>.

MORENO, T., QUEROL, X., ALASTUEY, A., VIANA, M., SALVADOR, P., SÁNCHEZ DE LA CA, A., ARTINANO, B., DE LA ROSA, GIBBONS, J.W., 2006. **Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail**. *Atmos. Environ.* 40, 6791—6803.

MUNIZ, D. H. F.; FILHO, E. C. O. **Metais tóxicos provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente**. *Universitas: Ciências da Saúde*, v. 4, n. 1 / 2, p. 83-100, 2006.

OGUNDELE, L. T.; OWOADE, O. K.; HOPKE, P. K.; OLISE, F. S. **Heavy metals in industrially emitted particulate matter in Ile-Ife, Nigeria**. *Environmental Research* v. 156, p. 320–325, 2017.

OH, I.; LEE, J.; AHN, K.; KIM, J.; KIM, Y-M.; SIM, C. S.; KIM, Y. **Association between particulate matter concentration and symptoms of atopic dermatitis in children living in an industrial urban area of South Korea**. *Environmental Research*, v. 160, p. 462–468, 2018.

OYAMA, B. S. **Identificação de fontes de partículas finas na atmosfera urbana de São Paulo**. 2010. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, São Paulo.

PEARSON, G. F.; GREENWAY, G. M. **Recent developments in manganese speciation**. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 24, p. 803-809, 2005.

PEIXOTO, N.H; FERREIRA, L.S; **Higiene ocupacional III**. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, Colégio Técnico Industrial de Santa Maria, Rede e-Tec, Brasil, 2013.

PITTS, B, J, F.; PITTS, J, N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications**. San Diego, USA: Academic Press, 265-288, 2000.

QUEIROZ, P. G. M.; JACOMINO, V. M. F.; MENEZES, M. A. B. C. **Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete Lagoas, Minas Gerais**. Química Nova, v. 30, No. 5, p. 1233-1239, 2007.

RAMOS, T. D. **Avaliação da exposição ambiental ao manganês na população residente no entorno de um estaleiro no município de Angra dos Reis, RJ**. Dissertação. Rio de Janeiro, 2013.

RODRIGUEZ-AGUDELO, Y.; RIOJAS-RODRIGUEZ, H.; RIOS, C.; ROSAS, I.; PEDRAZA, E. S.; MIRANDA, J.; SIEBE, C.; TEXCALAC, J. L.; SANTOS-BURGOA, R. **Motor alterations associated with exposure to manganese in the environment in Mexico**. Sci. Total Environ. v.368, p. 542–556, 2006.

ROGGE, W. F., HILDEMANN, L. M., MAZUREK, M. A., CASS, G. R., SIMONEIT, B. R. T. **Sources of Fine Organic Aerosol .2. Noncatalyst and Catalyst Equipped Automobiles and Heavy-Duty Diesel Trucks**. Environmental Science & Technology 27, 636-651, 1993.

SANTOS, D. O.; ARAUJO, R. S.; **Caracterização da fração inorgânica (metais tóxicos) associada ao material particulado atmosférico na cidade de Fortaleza. Estudo de caso: av. Silas munguba**. Ministério da Educação: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE Pró-Reitoria de Pesquisa e Inovação – PRPI.

SAJJADI, S. A.; ATARODI, Z.; LOTFI, A. H.; ZAREI, A. **Levels of particulate matters in air of the Gonabad city, Iran**. Methods X, v. 5, p. 1534–1539, 2018.

SANTANA, E.; et al. **Padrões de qualidade do ar: experiência corada Brasil, EUA e União Europeia**. São Paulo: Instituto de Energia e Meio Ambiente, 2012.

SANTOS, J. V. C. **Estudo de Espécies Metálicas presentes no Material Particulado emitido por Motor de Combustão operando com Diesel e Biodiesel e na Atmosfera na Área da Baía de Todos os Santos**. 2012. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia.

SEINFELD, J.; PANDIS, S, P. **Atmospheric Chemistry and Physics**. New York: John Wiley & Sons, 1998, 49-162.

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

SMEETS, W., VAN PUL, A., EERENS, H., SLUYTER, R., PEARCE, D.W., HOWARTH, A., VISSCHEDIJK, A., PULLES, M.P.J., DE HOLLANDER, G., 2010. **Technical Report on Chemicals**, Particulate Matter Human Health, Air Quality and Noise, Bilthoven.

SOFOWOTE, U. M.; FEDERICO, L. M. D.; HEALY, R. M.; DEBOSZ, J.; SU, Y.; WANG, J.; MUNOZ, A. **Heavy metals in the near-road environment: Results of semi-continuous monitoring of ambient particulate matter in the greater Toronto and Hamilton area**. *Atmospheric Environment*: v. X 1, p. 100005, 2019.

SOLEIMANI, M.; AMINI, N.; SADEGHIAN, B.; WANG, D.; FANG, L. **Heavy metals and their source identification in particulate matter (PM2.5) in Isfahan City, Iran**. *Journal Of Environmental Sciences*, v. 72, p. 166 – 175, 2018.

SOLÍS-VIVANCO, R.; RODRÍGUEZ-AGUDELO, Y.; RIOJAS-RODRÍGUEZ, H.; RÍOS, C.; ROSAS, I.; MONTES, S. **Cognitive impairment in an adult Mexican population non-occupationally exposed to manganese**. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 28, 172–178, 2009.

SOUZA, P. A.; MELLO, W. Z.; MARIANI, R. L.; SELLA, S. M. **Caracterização do material particulado fino e grosso e composição da fração inorgânica solúvel em água em São José dos Campos (SP)**. *Química Nova*, v. 33, No. 6, p. 1247-1253, 2010.

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. **Química ambiental**. Livro, 2ª ed., São Paulo, 2009.

**42 USC. A saúde pública e o bem-estar. Código dos Estados Unidos**, Título 42, cap. 85, subcapt. I, parte A, sec. 7412, 2013. Consulta realizada em 28/08/2019. <https://www.govinfo.gov/content/pkg/USCODE-2013-title42/html/USCODE-2013-title42-chap85-subchapl-partA-sec7412.htm>.

TAKEDA, S. H. K. **Exposição da população adulta da RMSP a contaminantes ambientais: associação entre o conteúdo corpóreo de metais e fatores de risco**. Dissertação de mestrado. São Paulo, Brasil, 2015.

TAN, J., DUAN, J., ZHEN, N., HE, K., HAO, J., 2016. **Chemical characteristics and source of size-fractionated atmospheric particle in haze episode in Beijing.** Atmos. Res. 167, 24–33.

TAIWO, A.M., BEDDOWS, D.C.S., SHI, Z., HARRISON, R.M., 2014. **Mass and number size distributions of particulate matter components: Comparison of an industrial site and an urban *background* site.** Sci. Total Environ. 475, 29e38.

VORMITTAG, E. M. P. A. A., CIRQUEIRA, S. S. R., NETO, H. W., SALDIVA, P. H. N. **Análise do monitoramento da qualidade do ar no Brasil.** Energia e ambiente, v. 35, p. 102, 2021.

WANG, X., SATO, T., XING, B., 2006. **Size distribution and anthropogenic sources apportionment of airborne trace metals in Kanazawa, Japan.** Chemosphere 65, 2440–2448.

WARNECK, P. **Sources of aerosol particles in the atmosphere, Comunicação pessoal in Instrumentation and Measurement Methodologies** in Atmospheric Chemistry Research, UFBA, Salvador, 1996.

WHO. **Global Air Quality Guidelines.** Particulate matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. 2021.

XIE, J-J.; YUAN, C-G.; XIE, J.; SHEN, Y-W.; HE, ZHANG, K. Q. **Speciation and bioaccessibility of heavy metals in PM<sub>2.5</sub> in Baoding city, China.** Spe Environmental Pollution, v. 252, p. 336-343, 2019.

XUE, Y., PAN, W., LU, W.Z., HE, H.D., 2015. **Multifractal nature of particulate matters (PMs) in Hong Kong urbana ir.** Sci. Total Environ. 532, 744–751.

ZHANG, K.; CHAI, F.; ZHENG, Z.; YANG, Q.; ZHONG, X.; FOMBA, K, W.; ZHOU, G. **Size distribution and source of heavy metals in particulate matter on the lead and zinc smelting affected área.** Journal of Environmental Sciences, v. 71, p. 188 – 196, 2018.

ZHAO, S., YU, Y., YIN, D., HE, J., 2015a. **Meteorological dependence of particle number concentrations in an urban area of complex terrain, Northwestern China.** Atmos. Res. 164, 304–317.

ZHAO, H.; SHAO, Y.; YIN, C.; JIANG, Y.; LI, X. **An index for estimating the potential metal pollution contribution to atmospheric particulate matter from road dust in Beijing.** Science of the Total Environment, v.550, p.167–175, 2016.

## APÊNDICE A

### FICHA DE CAMPO DE COLETA PARA MATERIAL PARTICULADO FRACIONADO, PTS E PM<sub>2,5</sub>

ESTAÇÃO: **ESCOLA LUIS PALMEIRAS – SIMÕES FILHO/BA, ÁREA URBANA (SF-AU)**

COORD. GEOGRÁFICAS (DATUM SIRGAS 2000): S -12.788633° W -38.399020°

INÍCIO COLETA: 15/03/2017

FIM COLETA: 16/03/2017

HORA INÍCIO: 9h40min.

HORA FIM: 10h00min.

FLUXO INICIAL IMPACTADOR: 1190 L/H

FLUXO FINAL: 1185L/H

FLUXO INICIAL PTS: 4 L/H

FLUXO FINAL: 4 L/H

FLUXO INICIAL PM<sub>2,5</sub>: 20 L/H

FLUXO FINAL: 20 L/H

TEMPERATURA INICIAL: 31,5° C

TEMPERATURA FINAL: 30°C

DIREÇÃO DO VENTO INÍCIO: SUDESTE

DIREÇÃO DO VENTO FINAL: SUDESTE

VELOCIDADE DO VENTO INÍCIO: 4,1 m/s

VELOCIDADE DO VENTO FINAL: 2,8 m/s

OBS. CHUVA PASSAGEIRA, SOL ENTRE NUVENS.

ESTAÇÃO: **ESCOLA LUIS PALMEIRAS – SIMÕES FILHO/BA, ÁREA URBANA (SF-AU)**

COORD. GEOGRÁFICAS (DATUM SIRGAS 2000): S -12.788633° W -38.399020°

INÍCIO COLETA: 16/03/2017

FIM COLETA: 17/03/2017

HORA INÍCIO: 10h45min.

HORA FIM: 11h00min.

FLUXO INICIAL IMPACTADOR: 1190 L/H

FLUXO FINAL: 1195L/H

FLUXO INICIAL PTS: 4 L/H

FLUXO FINAL: 4 L/H

FLUXO INICIAL PM<sub>2,5</sub>: 20 L/H

FLUXO FINAL: 20 L/H

TEMPERATURA INICIAL: 29,0° C

TEMPERATURA FINAL: 23,8°C

DIREÇÃO DO VENTO INÍCIO: SUDESTE

DIREÇÃO DO VENTO FINAL: SUDESTE

VELOCIDADE DO VENTO INÍCIO: 2,8 m/s

VELOCIDADE DO VENTO FINAL: 2,6 m/s

OBS. CHUVA PASSAGEIRA, SOL ENTRE NUVENS.

**ESTAÇÃO: ESCOLA LUIS PALMEIRAS – SIMÕES FILHO/BA, ÁREA URBANA (SF-AU)**

COORD. GEOGRÁFICAS (DATUM SIRGAS 2000): S -12.788633° W -38.399020°

INÍCIO COLETA: 17/03/2017

FIM COLETA: 18/03/2017

HORA INÍCIO: 12h00min.

HORA FIM: 12h15min.

FLUXO INICIAL IMPACTADOR: 1195 L/H

FLUXO FINAL: 1190L/H

FLUXO INICIAL PTS: 4 L/H

FLUXO FINAL: 4 L/H

FLUXO INICIAL PM<sub>2,5</sub>: 20 L/H

FLUXO FINAL: 20 L/H

TEMPERATURA INICIAL: 25,2° C

TEMPERATURA FINAL: 29,6°C

DIREÇÃO DO VENTO INÍCIO: SUDESTE

DIREÇÃO DO VENTO FINAL: SUDESTE

VELOCIDADE DO VENTO INÍCIO: 2,6 m/s

VELOCIDADE DO VENTO FINAL: 4,0 m/s

OBS. CHUVA PASSAGEIRA, SOL ENTRE NUVENS.

**ESTAÇÃO: ESCOLA ANTÔNIA SOUZA DE SANTANA – COTEGIPE, SIMÕES FILHO/BA (COT)**

COORD. GEOGRÁFICAS (DATUM SIRGAS 2000): S -12.790210° W -38.424139°

INÍCIO COLETA: 19/03/2017

FIM COLETA: 20/03/2017

HORA INÍCIO: 9h20min.

HORA FIM: 9h35min.

FLUXO INICIAL IMPACTADOR: 1300 L/H

FLUXO FINAL: 1300 L/H

FLUXO INICIAL PTS: 4 L/H

FLUXO FINAL: 4 L/H

FLUXO INICIAL PM<sub>2,5</sub>: 20 L/H

FLUXO FINAL: 20 L/H

TEMPERATURA INICIAL: 28,4° C

TEMPERATURA FINAL: 30,8°C

DIREÇÃO DO VENTO INÍCIO: SUDESTE

DIREÇÃO DO VENTO FINAL: SUDESTE

VELOCIDADE DO VENTO INÍCIO: 3,5 m/s

VELOCIDADE DO VENTO FINAL: 3,7 m/s

OBS. SOL.

**ESTAÇÃO: ESCOLA ANTÔNIA SOUZA DE SANTANA – COTEGIPE, SIMÕES FILHO/BA (COT)**

COORD. GEOGRÁFICAS (DATUM SIRGAS 2000): S -12.790210° W -38.424139°

INÍCIO COLETA: 20/03/2017

FIM COLETA: 21/03/2017

HORA INÍCIO: 10h15min.

HORA FIM: 10h35min.

FLUXO INICIAL IMPACTADOR: 1250 L/H

FLUXO FINAL: 1300 L/H

FLUXO INICIAL PTS: 4 L/H

FLUXO FINAL: 4 L/H

FLUXO INICIAL PM<sub>2,5</sub>: 20 L/H

FLUXO FINAL: 20 L/H

TEMPERATURA INICIAL: 30,8° C

TEMPERATURA FINAL: 28,6° C

DIREÇÃO DO VENTO INÍCIO: SUDESTE

DIREÇÃO DO VENTO FINAL: SUDESTE

VELOCIDADE DO VENTO INÍCIO: 3,7 m/s

VELOCIDADE DO VENTO FINAL: 3,1 m/s

OBS. SOL.

**ESTAÇÃO: ESCOLA ANTÔNIA SOUZA DE SANTANA – COTEGIPE, SIMÕES FILHO/BA (COT)**

COORD. GEOGRÁFICAS (DATUM SIRGAS 2000): S -12.790210° W -38.424139°

INÍCIO COLETA: 21/03/2017

FIM COLETA: 22/03/2017

HORA INÍCIO: 10h15min.

HORA FIM: 10h20min.

FLUXO INICIAL IMPACTADOR: 1300 L/H

FLUXO FINAL: 1200 L/H

FLUXO INICIAL PTS: 4 L/H

FLUXO FINAL: 4 L/H

FLUXO INICIAL PM<sub>2,5</sub>: 20 L/H

FLUXO FINAL: 20 L/H

TEMPERATURA INICIAL: 28,6° C

TEMPERATURA FINAL: 23,8° C

DIREÇÃO DO VENTO INÍCIO: SUDESTE

DIREÇÃO DO VENTO FINAL: SUL

VELOCIDADE DO VENTO INÍCIO: 3,1 m/s

VELOCIDADE DO VENTO FINAL: 4,3 m/s

OBS. CHUVA PASSAGEIRA.

**ESTAÇÃO: ESCOLA CASTELO BRANCO – MAPELE, SIMÕES FILHO/BA (MAP)**

COORD. GEOGRÁFICAS (DATUM SIRGAS 2000): S -12.792206° W -38.438755°

INÍCIO COLETA: 22/03/2017 FIM COLETA: 23/03/2017

HORA INÍCIO: 11h05min. HORA FIM: 11h15min.

FLUXO INICIAL IMPACTADOR: 1260 L/H FLUXO FINAL: 1240 L/H

FLUXO INICIAL PTS: 4 L/H FLUXO FINAL: 4 L/H

FLUXO INICIAL PM<sub>2,5</sub>: 20 L/H FLUXO FINAL: 20 L/H

TEMPERATURA INICIAL: 29,1° C TEMPERATURA FINAL: 31,9° C

DIREÇÃO DO VENTO INÍCIO: SUL DIREÇÃO DO VENTO FINAL: SUL

VELOCIDADE DO VENTO INÍCIO: 4,3 m/s VELOCIDADE DO VENTO FINAL: 5,5 m/s

OBS. CHUVA PASSAGEIRA.

**ESTAÇÃO: ESCOLA CASTELO BRANCO – MAPELE, SIMÕES FILHO/BA (MAP)**

COORD. GEOGRÁFICAS (DATUM SIRGAS 2000): S -12.792206° W -38.438755°

INÍCIO COLETA: 23/03/2017 FIM COLETA: 24/03/2017

HORA INÍCIO: 11h33min. HORA FIM: 11h44min.

FLUXO INICIAL IMPACTADOR: 1270 L/H FLUXO FINAL: 1195 L/H

FLUXO INICIAL PTS: 4 L/H FLUXO FINAL: 4 L/H

FLUXO INICIAL PM<sub>2,5</sub>: 20 L/H FLUXO FINAL: 20 L/H

TEMPERATURA INICIAL: 29,1° C TEMPERATURA FINAL: 32,1° C

DIREÇÃO DO VENTO INÍCIO: SUL DIREÇÃO DO VENTO FINAL: SUDESTE

VELOCIDADE DO VENTO INÍCIO: 5,5 m/s VELOCIDADE DO VENTO FINAL: 3,0 m/s

OBS. SOL.

**ESTAÇÃO: ESCOLA CASTELO BRANCO – MAPELE, SIMÕES FILHO/BA (MAP)**

COORD. GEOGRÁFICAS (DATUM SIRGAS 2000): S -12.792206° W -38.438755°

INÍCIO COLETA: 24/03/2017

FIM COLETA: 25/03/2017

HORA INÍCIO: 12h25min.

HORA FIM: 12h50min.

FLUXO INICIAL IMPACTADOR: 1200 L/H

FLUXO FINAL: 1200 L/H

FLUXO INICIAL PTS: 4 L/H

FLUXO FINAL: 4 L/H

FLUXO INICIAL PM<sub>2,5</sub>: 20 L/H

FLUXO FINAL: 20 L/H

TEMPERATURA INICIAL: 32,1° C

TEMPERATURA FINAL: 36,2°C

DIREÇÃO DO VENTO INÍCIO: SUDESTE

DIREÇÃO DO VENTO FINAL: SUDESTE

VELOCIDADE DO VENTO INÍCIO: 3,0 m/s

VELOCIDADE DO VENTO FINAL: 4,0 m/s

OBS. SOL.

**ESTAÇÃO: TOBIAS BARRETO/SE, ÁREA RURAL (TB)**

INÍCIO COLETA: 29/04/2017

FIM COLETA: 30/04/2017

HORA INÍCIO: 12h20min.

HORA FIM: 12h30min.

FLUXO INICIAL IMPACTADOR: 1200 L/H

FLUXO FINAL: 1100 L/H

FLUXO INICIAL PTS: 4 L/H

FLUXO FINAL: 4 L/H

FLUXO INICIAL PM<sub>2,5</sub>: 20 L/H

FLUXO FINAL: 20 L/H

TEMPERATURA INICIAL: 28,1° C

TEMPERATURA FINAL: 29,1°C

DIREÇÃO DO VENTO INÍCIO:

DIREÇÃO DO VENTO FINAL:

VELOCIDADE DO VENTO INÍCIO: m/s

VELOCIDADE DO VENTO FINAL: m/s

OBS. NÃO SE APLICA.

**ESTAÇÃO: TOBIAS BARRETO/SE, ÁREA RURAL (TB)**

INÍCIO COLETA: 30/04/2017	FIM COLETA: 01/05/2017
HORA INÍCIO: 14h20min.	HORA FIM: 14h15min.
FLUXO INICIAL IMPACTADOR: 1200 L/H	FLUXO FINAL: 1100 L/H
FLUXO INICIAL PTS: 4 L/H	FLUXO FINAL: 4 L/H
FLUXO INICIAL PM <sub>2,5</sub> : 20 L/H	FLUXO FINAL: 20 L/H
TEMPERATURA INICIAL: 30,1° C	TEMPERATURA FINAL: 29,1° C
DIREÇÃO DO VENTO INÍCIO:	DIREÇÃO DO VENTO FINAL:
VELOCIDADE DO VENTO INÍCIO: m/s	VELOCIDADE DO VENTO FINAL: m/s

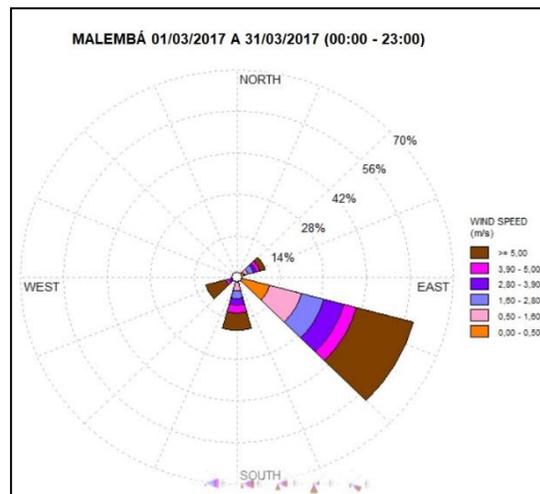
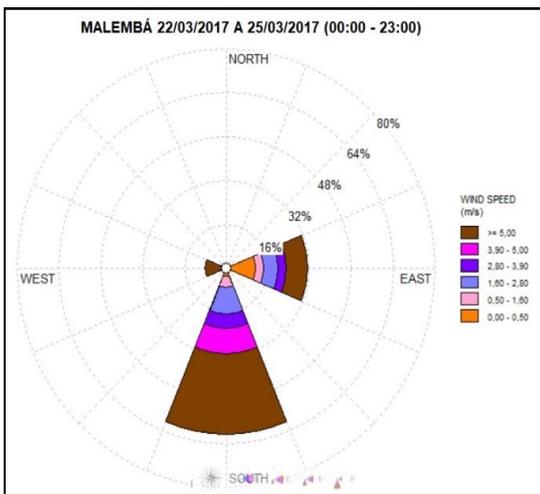
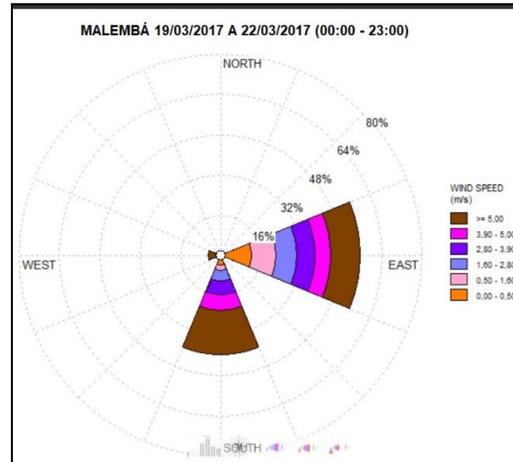
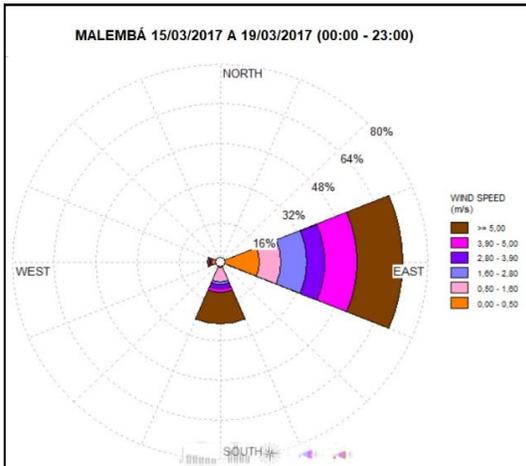
**ESTAÇÃO: IMBUÍ, SALVADOR/BA, ÁREA URBANA**

COORD. GEOGRÁFICAS (DATUM SIRGAS 2000): S – 12.969687 ° W – 38.434442 °

INÍCIO COLETA: 13/10/2017	FIM COLETA: 14/10/2017
HORA INÍCIO: 14h20min.	HORA FIM: 14h15min.
FLUXO INICIAL IMPACTADOR: 1180 L/H	FLUXO FINAL: 1180 L/H
FLUXO INICIAL PTS: 4 L/H	FLUXO FINAL: 4 L/H
FLUXO INICIAL PM <sub>2,5</sub> : 20 L/H	FLUXO FINAL: 20 L/H
TEMPERATURA INICIAL: ° C	TEMPERATURA FINAL: ° C
DIREÇÃO DO VENTO INÍCIO:	DIREÇÃO DO VENTO FINAL:
VELOCIDADE DO VENTO INÍCIO: m/s	VELOCIDADE DO VENTO FINAL: m/s

OBS. SOL.

Rosa de Ventos da Estação Malembá (Candeias-BA), período amostral 15-19/03;  
19-22/03; 22-25/03/2017



Fonte: CETREL (2017)

## APÊNDICE B

Tabela de dados diários das concentrações de elementos traço no material particulado fracionado por tamanho.

Elementos traço no Material Particulado Fracionado por Tamanho de Partícula em ng m <sup>-3</sup> e (%): Simões Filho - BA - Área Urbana (SF - AU), 15 - 18/03/2017																				
Data	15 - 16/03/2017					16 - 17/03/2017					17 - 18/03/2017					Média do Período				
Estg. [um]	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Ni	Cu	Se	Pb	Mn
S-1 [0,06]		6,4		< 4,4	< 6,2		3,8					< 1,5		< 4,4	< 6,2	2,24 (14%)	3,9 (6%)	2,2 (19%)	2,2 (10%)	3,12 (1%)
S-2 [0,18]	< 4,5	117,0		22,2	394,7		2,3					6,3		8,8	27,9	2,24 (14%)	41,9 (68%)	2,2 (19%)	11,1 (50%)	211,3 (48%)
S-3 [0,55]		4,1	< 4,5	< 4,4	< 6,2	< 4,5	4,1	< 4,5	< 4,4	< 6,2	< 4,5		< 4,5		< 6,2	2,24 (14%)	3 (5%)	2,2 (19%)	2,2 (10%)	3,1 (1%)
S-4 [1,7]	5,2	7,0		6,7	266,3		3,0					< 1,5		< 4,4	17,7	3,23 (21%)	4,7 (8%)	2,2 (19%)	3,7 (17%)	142,0 (32%)
S-5 [4,9]	< 4,5	3,3		< 4,4	53,3	4,4	6,6								9,8	2,97 (19%)	3,9 (6%)	2,2 (19%)	2,2 (10%)	31,5 (7%)
S-6 [14,9]	< 5,1	< 8,8	< 1,7	< 1,5	33,0	< 5,1	< 8,8	< 1,7	< 1,5	< 4,1	< 5,1	< 8,8	< 1,7	< 1,5	60,5	2,53 (16%)	4,4 (7%)	0,8 (7%)	0,8 (3%)	46,7 (11%)
∑ S1-S6	17,0	142,2	12,4	36,3	753,5	16,2	24,2	12,4	11,8	17,5	14,1	13,9	12,4	18,4	122,1	14,1	61,9	12,4	20,7	437,7

**Elementos traço no Material Particulado Fracionado por Tamanho em ng m<sup>-3</sup> e (%) de Tamanho de Partícula: Cotegipe (COT) - Simões Filho - BA, 19 - 22/03/2017**

Data	19 - 20/03/2017					20 - 21/03/2017					21 - 22/03/2017					Média do Período				
Estg. [um]	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Ni	Cu	Se	Pb	Mn
S-1 [0,06]	< 4,5	3,4	< 4,5	5,3	9,5	< 4,5	3,6	< 4,5	< 4,4	43,0	< 4,5	2,8	< 4,5	< 4,4	< 6,2	2,2 (14%)	3,2 (6%)	2,2 (19%)	3,2 (5%)	26,3 (3%)
S-2 [0,18]	< 4,5	7,6	< 4,5	14,4	63,3	8,1	23,0	< 4,5	53,0	618,0	< 4,5	14,0	< 4,5	< 4,4	< 6,2	4,2 (27%)	14,8 (28%)	2,2 (19%)	23,2 (35%)	340,7 (40%)
S-3 [0,55]	< 4,5	17,7	< 4,5	10,9	169,7	< 4,5	4,7	< 4,5	< 4,4	75,6	< 4,5	25,0	< 4,5	< 4,4	< 6,2	2,2 (14%)	15,8 (30%)	2,2 (19%)	5,1 (8%)	122,7 (14%)
S-4 [1,7]	< 4,5	7,3	< 4,5	< 4,4	66,3	< 4,5	19,0	< 4,5	85,0	617,0	< 4,5	9,3	< 4,5	< 4,4	9,3	2,2 (14%)	11,9 (22%)	2,2 (19%)	29,8 (45%)	230,9 (27%)
S-5 [4,9]	< 4,5	2,7	< 4,5	< 4,4	68,5	< 4,5	4,3	< 4,5	9,7	263,5	< 4,5	2,3	< 4,5	< 4,4	11,9	2,3 (15%)	3,1 (6%)	2,2 (19%)	4,7 (7%)	114,6 (13%)
S-6 [14,9]	< 5,1	< 8,8	< 1,7	< 1,5	34,6	Não teve amostra	< 5,1	< 8,8	< 1,7	< 1,5	4,2	3,0 (19%)	4,0 (8%)	1,0 (8%)	1,0 (1%)	19,0 (2%)				
∑ S1-S6	14,1	43,1	12,4	35,7	411,9	17,3	54,6	11,5	152,1	1617,1	14,1	57,8	12,4	11,7	34,7	16,1	52,8	12,0	67,0	854,2

**Elementos traço no Material Particulado Fracionado por Tamanho em ng m<sup>-3</sup> e (%) de Tamanho de Partícula: Mapele (MAP) - Simões Filho - BA, 22 - 25/03/2017**

Data	22 - 23/03/2017					23 - 24/03/2017					24 - 25/03/2017					Média do Período				
Estg. [um]	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Ni	Cu	Se	Pb	Mn
S-1 [0,06]	< 4,5	2,9	< 4,5	< 4,4	< 6,2	< 4,5	2,8	< 4,5	< 4,4	< 6,2	< 4,5	4,6	< 4,5	< 4,4	18,5	2,3 (15%)	3,4 (9%)	2,2 (19%)	2,2 (16%)	8,3 (4%)
S-2 [0,18]	< 4,5	21,9	< 4,5	< 4,4	< 6,2	< 4,5	8,8	< 4,5	< 4,4	< 6,2	< 4,5	13,2	< 4,5	7,4	283,8	2,3 (15%)	14,6 (39%)	2,2 (19%)	3,9 (29%)	96,7 (43%)
S-3 [0,55]	< 4,5	2,7	< 4,5	< 4,4	< 6,2	4,7	11,4	< 4,5	< 4,4	< 6,2	< 4,5	3,2	< 4,5	< 4,4	14,3	3,1 (20%)	5,8 (15%)	2,2 (19%)	2,2 (16%)	6,9 (3%)
S-4 [1,7]	< 4,5	7,3	< 4,5	< 4,4	< 6,2	4,4	5,8	< 4,5	< 4,4	< 6,2	< 4,5	5,7	< 4,5	< 4,4	154	3,0 (20%)	6,3 (17%)	2,2 (19%)	2,2 (16%)	53,4 (24%)
S-5 [4,9]	< 4,5	3,1	< 4,5	< 4,4	< 6,2	< 4,5	4,1	< 4,5	< 4,4	< 6,2	< 4,5	2,9	< 4,5	< 4,4	111	2,3 (15%)	3,3 (9%)	2,2 (19%)	2,2 (16%)	39,1 (18%)
S-6 [14,9]	< 5,1	< 8,8	< 1,7	< 1,5	< 4,1	< 5,1	< 8,8	< 1,7	< 1,5	< 4,1	< 5,1	< 8,8	< 1,7	< 1,5	52,6	2,4 (16%)	4,4 (12%)	0,8 (7%)	0,8 (6%)	18,9 (8%)
∑ S1-S6	14,1	42,3	12,4	11,7	17,5	16,3	37,3	12,4	11,7	17,5	14,1	34	12,4	16,9	634,2	15,4	37,8	11,8	13,5	223,3

**Elementos traço no Material Particulado Fracionado por Tamanho em ng m<sup>-3</sup> e (%) de Tamanho de Partícula: Tobias Barreto (TB) - SE, 29/04 - 01/05/2017**

Data	29 - 30/04/2017					30/04 - 01/05/2017					Média do Período					
Estg. [um]	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	
S-1 [0,06]	< 4,5	1,8	< 4,5	< 4,4	< 6,2	< 4,5	2,3	< 4,5	< 4,4	< 6,2	2,3 (12%)	2,0 (8%)	2,2 (19%)	2,2 (19%)	3,1 (18%)	
S-2 [0,18]		5,6					6,1				2,3 (12%)	5,9 (23%)	2,2 (19%)	2,2 (19%)	3,1 (18%)	
S-3 [0,55]		2,2					9,3				7,0	5,7 (29%)	4,6 (18%)	2,2 (19%)	2,2 (19%)	3,1 (18%)
S-4 [1,7]		6,3					6,5				5,7	4,3 (22%)	6,1 (24%)	2,2 (19%)	2,2 (19%)	3,1 (18%)
S-5 [4,9]		2,8					2,1				2,3 (12%)	2,5 (10%)	2,2 (19%)	2,2 (19%)	3,1 (18%)	
S-6 [14,9]	< 5,1	< 8,8	< 1,7	< 1,5	< 4,1	< 5,1	< 8,8	< 1,7	< 1,5	< 4,1	2,5 (13%)	4,4 (17%)	0,8 (7%)	0,8 (7%)	2,1 (12%)	
∑ S1-S6	18,1	23,3	12,4	11,7	17,5	21,1	27,6	12,4	11,7	17,5	19,4	25,5	11,8	11,8	17,6	

**Elementos traço no Material Particulado Fracionado por Tamanho em ng m<sup>-3</sup> e (%) de Tamanho de Partícula: Imbuí, Salvador - BA, 13-14/10/2017**

Data	13 - 14/10/2017					Média do Período				
Estg. [um]	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Ni	Cu	Se	Pb	Mn
S-1 [0,06]	< 4,5	18,2	< 4,5	< 4,4	< 6,2	2,3 (16%)	18,2 (39%)	2,2 (19%)	2,2 (18%)	3,1 (17%)
S-2 [0,18]		10,9				2,3 (16%)	10,9 (23%)	2,2 (19%)	2,2 (18%)	3,1 (17%)
S-3 [0,55]		3,9				2,3 (16%)	3,9 (8%)	2,2 (19%)	2,2 (18%)	3,1 (17%)
S-4 [1,7]		6,5				2,3 (16%)	6,5 (14%)	2,2 (19%)	2,2 (18%)	3,1 (17%)
S-5 [4,9]		3,1				2,3 (16%)	3,1 (7%)	2,2 (19%)	2,2 (18%)	3,1 (17%)
S-6 [14,9]	< 5,1	< 8,8	1,8	< 1,5	< 4,1	2,5 (18%)	4,4 (9%)	0,8 (7%)	0,8 (6%)	2,0 (12%)
Σ S1-S6	14,1	47	13,3	11,7	17,5	14	47,0	11,8	11,8	17,5

## APÊNDICE C

Tabelas de dados diários e média das concentrações de elementos traço no PTS

Elementos traço no Material Particulado Total - PTS em ng m <sup>-3</sup> : Simões Filho - BA - Área Urbana (SF - AU), 15 - 18/03/2017																				
15 - 16							16 - 17							17 - 18						
Co	Cd	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Co	Cd	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Co	Cd	Ni	Cu	Se	Pb	Mn
<0,40	<2,0	<2,4	301	<1,8	14	307	<0,4	<2,0	<2,4	162	<1,8	<6,7	<5,5	<0,40	<2,0	<2,4	153	<1,8	8,9	26
Elementos traço no Material Particulado Total - PTS em ng m <sup>-3</sup> : Cotegipe - Simões Filho - BA, 19 - 22/03/2017																				
19 - 20							20 - 21							21 - 22						
1	<2,0	3,7	44	3,0	16	1212	2,2	15	3,8	39	<1,8	237	3696	0,5	<2,0	3,5	66	<1,8	18	183
Elementos traço no Material Particulado Total - PTS em ng m <sup>-3</sup> : Mapele - Simões Filho - BA, 22 - 25/03/2017																				
22 - 23							23 - 24							24 - 25						
<0,40	<2,0	3,3	154	1,8	<6,7	36	<0,40	<2,0	2,4	110	2,7	<6,7	38	1,8	2,1	3,7	75	2,6	22	2336
Elementos traço no Material Particulado Total - PTS em ng m <sup>-3</sup> : Imbuí - Salvador - BA, 13 - 16/10/2017																				
13 - 14							14-15							15-16						
<0,40	<2,0	6,4	76	2,5	<6,7	9,2	<0,40	<2,0	2,6	18	<1,8	7,7	12	<0,40	<2,0	3,5	149	<1,8	11	<5,5
Elementos traço no Material Particulado Total - PTS em ng m <sup>-3</sup> : Tobias Barreto - SE, 29/04 - 01/05																				
29 - 30/04							30/04 - 01/05													
<0,40	<2,0	2,4	41	<1,8	<6,7	65	<0,40	<2,0	<2,4	52	2,3	11	<5,5							

SF/AU = Simões Filho/Área Urbana; COT = Cotegipe; MAP = Mapele; SSA = Salvador (Imbuí); TB = Tobias Barreto (Estação Background)

Estação de amostragem	Período	Média do período - Elementos traço no Material Particulado Total - PTS em ng m <sup>-3</sup> : março - outubro/2017						
		Co	Cd	Ni	Cu	Se	Pb	Mn
SF-AU	15 - 18/03	<0,4	<2,0	<2,4	205	<1,8	8,7	112
COT	19 - 22/03	1,2	5,7	3,7	49	<1,8	91	1697
MAP	22 - 25/03	0,70	<2,0	3,1	113	2,4	9,6	803
IMBUÍ	13 - 16/10	<0,4	<2,0	4,2	137	<1,8	7,4	7,9
TB	29/04 - 01/05	<0,4	<2,0	<2,4	47	<1,8	7,0	34

SF/AU = Simões Filho/Área Urbana; COT = Cotegipe; MAP = Mapele; SSA = Salvador (Imbuí);  
 TB = Tobias Barreto (Estação *Background*)

## APÊNDICE D

Tabelas de dados diários e média das concentrações de elementos traço no PM<sub>2,5</sub>

Elementos traço no Material Particulado Inalável - PM <sub>2,5</sub> ng m-3: Simões Filho - BA - Área Urbana (SF - AU), 15 - 18/03/2017																				
15 - 16							16 - 17							17 - 18						
Co	Cd	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Co	Cd	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Co	Cd	Ni	Cu	Se	Pb	Mn
<0,80	< 4,6	< 32	361	< 37	22	391	<0,80	<4,6	< 32	183	<37	<17	<30	1,6	< 4,6	< 32	268	<37	<17	60
Elementos traço no Material Particulado Inalável - PM <sub>2,5</sub> ng m-3: Cotegipe - Simões Filho - BA, 19 - 22/03/2017																				
19 - 20							20 - 21							21 - 22						
Co	Cd	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Co	Cd	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Co	Cd	Ni	Cu	Se	Pb	Mn
<0,80	< 4,6	< 32	23	< 37	< 17	213	<0,80	14,4	< 32	30	<37	41	1360	<0,80	16	< 32	22	<37	133	39
Elementos traço no Material Particulado Inalável - PM <sub>2,5</sub> ng m-3: Mapele - Simões Filho - BA, 22 - 25/03/2017																				
22 - 23							23 - 24							24 - 25						
Co	Cd	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Co	Cd	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Co	Cd	Ni	Cu	Se	Pb	Mn
<0,80	< 4,6	< 32	81	< 37	< 17	< 30	<0,80	<4,6	< 32	34	<37	<17	<30	<0,80	< 4,6	< 32	29	<37	<17	226
Elementos traço no Material Particulado Inalável - PM <sub>2,5</sub> ng m-3: Imbuí - Salvador - BA, 13 - 16/10/2017																				
13 - 14							14-15							15-16						
Co	Cd	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Co	Cd	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Co	Cd	Ni	Cu	Se	Pb	Mn
<0,80	< 4,6	< 32	54	< 37	< 17	< 30	<0,80	<4,6	< 32	<18	<37	<17	<30	<0,80	< 4,6	< 32	89	<37	<17	<30
Elementos traço no Material Particulado Inalável - PM <sub>2,5</sub> ng m-3: Tobias Barreto - SE, 29/04 - 01/05																				
29 - 30/04							30/04 - 01/05													
Co	Cd	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Co	Cd	Ni	Cu	Se	Pb	Mn	Co	Cd	Ni	Cu	Se	Pb	Mn
<0,80	< 4,6	< 32	21	< 37	< 17	< 30	<0,80	<4,6	< 32	<18	<37	<17	<30							

SF/AU = Simões Filho/Área Urbana; COT = Cotegipe; MAP = Mapele; SSA = Salvador (Imbuí); TB = Tobias Barreto (Estação *Background*)

Estação de amostragem	Período	Média do período - Elementos traço no Material Particulado Respirável - PM <sub>2,5</sub> em ng m <sup>-3</sup> : março - outubro/2017						
		Co	Cd	Ni	Cu	Se	Pb	Mn
SF-AU	15 - 18/03	<0,80	< 4,6	< 32	271	<37	<17	155
COT	19 - 22/03	<0,80	6,3	< 32	25	<37	61	537
MAP	22 - 25/03	<0,80	< 4,6	< 32	48	<37	<17	91
IMBUÍ	13 - 16/10	<0,80	< 4,6	< 32	51	<37	<17	<30
TB	29/04 - 01/05	<0,80	< 4,6	< 32	15	<37	<17	<30

SF/AU = Simões Filho/Área Urbana; COT = Cotegipe; MAP = Mapele; SSA = Salvador (Imbuí);  
 TB = Tobias Barreto (Estação *Background*)