

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GABRIELA POLEZER

INTEGRANDO REDES NEURAIS: AVALIAÇÃO DO IMPACTO DO $MP_{2,5}$ NA
SAÚDE PARA CIDADES DE MÉDIO PORTE EM PERSPECTIVA AOS NOVOS
LIMITES DA OMS

CURITIBA

2023

GABRIELA POLEZER

INTEGRANDO REDES NEURAIAS: AVALIAÇÃO DO IMPACTO DO MP_{2,5} NA
SAÚDE PARA CIDADES DE MÉDIO PORTE EM PERSPECTIVA AOS NOVOS
LIMITES DA OMS

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção de grau de Doutor. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Ambiental - PPGEA.
Setor de Tecnologia, Universidade Federal do
Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo H. Moreton Godoi.
Co-orientadora: Profa. Dra. Yara de Souza
Tadano

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Polezer, Gabriela

Integrando redes neurais: avaliação do impacto do MP_{2,5} na saúde para cidades de médio porte em perspectiva aos novos limites da OMS. / Gabriela Polezer. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Henrique Moreton Godoi.

Co-orientadora: Profa. Dra. Yara de Souza Tadano

1. Ar - Poluição. 2. Saúde global. 3. Bioacessibilidade. 4. Fontes antropogênicas. I. Godoi, Ricardo Henrique Moreton. II. Tadano, Yara de Souza. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA
AMBIENTAL - 40001016075P3

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **GABRIELA POLEZER** intitulada: **Integrando redes neurais: avaliação do impacto do MP2,5 na saúde para cidades de médio porte em perspectiva aos novos limites da OMS**, sob orientação do Prof. Dr. RICARDO HENRIQUE MORETON GODOI, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 06 de Novembro de 2023.

Assinatura Eletrônica

06/11/2023 14:00:22.0

RICARDO HENRIQUE MORETON GODOI

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

06/11/2023 13:46:51.0

CARLOS ITSUO YAMAMOTO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

06/11/2023 13:54:14.0

RODRIGO AUGUSTO FERREIRA DE SOUZA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS)

Assinatura Eletrônica

06/11/2023 13:35:49.0

CYNARA DE LOURDES DA NÓBREGA CUNHA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

06/11/2023 15:02:32.0

HUGO VALADARES SIQUEIRA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Centro Politecnico da UFPR - Curitiba - Paraná - Brasil

CEP 81531-980 - Tel: (41) 3361-3012 - E-mail: ppgea@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 326308

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://siga.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 326308

DEDICATÓRIA

A Catarina, por me encher de coragem para lutar por um mundo melhor para ela e
para sua irmã que a aguarda ansiosamente.

A Cecília, que me fez enxergar um mundo novo.

Ao Luiz, por estar ao meu lado a mais de dez anos, me encorajando e me
sustentando, sendo meu companheiro profissional e pessoal.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me feito a pessoa que eu sou hoje, por todas as oportunidades colocadas na minha vida, por ter me sustentado e guiado nos momentos mais difíceis e pelas bênçãos de cada dia.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ricardo Godoi, por todo o ensinamento, por ter acreditado em mim e em meu potencial, e pelos conselhos dados, tanto profissionais e acadêmicos quanto pessoais.

A Prof.a Dr.a Yara Tadano pela co-orientação, compreensão e auxílio nessa jornada.

Ao Luiz, pela nossa linda família, e apoio imprescindível nessa jornada tripla.

Aos meus pais e minhas irmãs, Rafa e Isa, por terem sido meu porto seguro.

À banca examinadora, por ter aceitado o convite de apresentação e arguição deste trabalho de tese de doutorado.

A Fundação Araucária que financiou o projeto viabilizando esta pesquisa,

Ao laboratório LCAUT LT que forneceu espaço físico e materiais para realização deste trabalho.

Você pode me empurrar do precipício...
E daí?
Eu adoro voar!

Clarice Lispector

PRODUTOS CIENTÍFICOS DESSE DOUTORADO

POLEZER, G. et al. The new WHO air quality guidelines for PM2.5: predicament for small/medium cities. **Environmental Geochemistry and Health**. <https://doi.org/10.1007/s10653-022-01307-8>. 2022

RESUMO

A poluição atmosférica é atualmente a principal causa de mortes evitáveis no mundo, e grande parte dessas mortes ocorre em países de baixa/média renda, onde há falta de monitoramento da qualidade do ar, geralmente em cidades de médio/baixo porte. Além disso, as formas solúveis dos elementos contidos no material particulado fino ($MP_{2,5}$) têm o potencial de penetrar profundamente no pulmão, onde são translocados por meio da barreira sanguínea para o sistema circulatório, acumulando-se em outros órgãos do corpo humano causando efeitos sistêmicos à saúde. No entanto, geralmente, as diretrizes globais de qualidade do ar são baseadas nas funções dose-resposta apenas da concentração mássica do MP, tratando todas as partículas finas como igualmente tóxicas, independente de sua fonte e composição. Este estudo teve como objetivo investigar a tendência de longo prazo do $MP_{2,5}$ na cidade de médio porte de Londrina, Brasil. $MP_{2,5}$ foi amostrado diariamente por quase dois anos, e obteve-se a concentração mássica de $MP_{2,5}$, carbono negro e composição elementar. As possíveis fontes do poluente foram estudadas empregando-se a Análise de Componentes Principais Absoluta e o Fator de Enriquecimento. O risco à saúde foi avaliado com a bioacessibilidade do conteúdo inorgânico do MP no fluido pulmonar artificial, com a avaliação de risco químico à saúde e por meio da avaliação do efeito da exposição ao $MP_{2,5}$ nas internações hospitalares por desfechos respiratórios (DR) e circulatórios (DC) com a aplicação de Redes Neurais Artificiais (RNA). Três diferentes RNA foram testadas (Perceptron de Múltiplas Camadas (MLP), Máquinas de Aprendizado Extremo, e as Redes Neurais com Estados de Eco), e o desempenho delas foi avaliado por meio do Erro Quadrático Médio (MSE) e o Erro Percentual Absoluto Médio (MAPE). A concentração média do $MP_{2,5}$ ficou abaixo da diretriz da OMS, no entanto, a exposição ao $MP_{2,5}$ possui riscos de 5 a cada 100.000 habitantes desenvolverem doenças carcinogênicas ao longo da vida. Além disso, foi observada a influência do $MP_{2,5}$ nas internações hospitalares por DR e DC com a MLP, RNA que apresentou os menores valores de MSE (12,49 para DR e 15,64 para DC) e MAPE (27,1 para DR e 28,42 para DC). A bioacessibilidade média de 58,6%, 41,7% e 16,5% para Cu, Pb e Mn, respectivamente revelou o variável potencial de mobilidade para o sistema circulatório das fontes do MP na cidade: trânsito, poeira de rua e processos industriais. Esses resultados indicam que mesmo para cidades de médio porte existem riscos à saúde associados à exposição à poluição atmosférica, e ressaltam a necessidade de mais desenvolvimento de pesquisas nestas localidades. Além disso, há um amplo espectro de suscetibilidade ao poluente em relação às características econômicas específicas de cada cidade em particular, mesmo em cidades de pequeno/médio porte, destacando a hipótese geral tácita de que nenhum nível de $MP_{2,5}$ é seguro, mesmo abaixo dos limites de qualidade do ar da OMS. Dada a evidência emergente de que a composição química do MP é tão, ou até mais, importante do que os níveis de concentração de massa, esta pesquisa pode abrir caminho para as colaborações inter e intra-cidades necessárias para lidar com esse problema de saúde global.

Palavras-chave: Poluição Atmosférica; Material particulado Fino; Fontes Antropogênicas; Bioacessibilidade; Saúde humana.

ABSTRACT

Air pollution is currently the leading global risk factor for death, and a significant proportion of these deaths occur in low- and middle-income countries (LMICs), where there is a lack of air quality monitoring, general in middle- and small-sized cities. Moreover, the soluble forms of the elements present in fine particulate matter (PM_{2.5}) can deeply penetrate the lungs. From there, they translocate across the blood barrier into the circulatory system and accumulate in various organs, leading to systemic health effects. The global air quality guidelines are generally based on the dose-response functions of only the PM_{2.5} mass concentration, treating all fine particles as equally toxic, regardless of their source or composition. This study aimed to investigate the long-term trend of PM_{2.5} in the middle-sized Brazilian city of Londrina. PM_{2.5} was sampled daily for almost two years, and PM_{2.5} concentration, black carbon, and elemental composition were obtained. The possible sources were identified using absolute principal component analysis and enrichment factor analysis. The health risk was evaluated by assessing the bioaccessibility of inorganic contents in artificial lung fluid, conducting a chemical health assessment for resident exposure, and using artificial neural networks (ANN) to assess the effect of PM_{2.5} exposure on hospital admissions due to respiratory (RO) and circulatory (CO) outcomes. Three different ANN models were tested (Multilayer Perceptron (MLP), Extreme Learning Machines (ELM), and Echo State Networks (ESN)), and their performance was evaluated based on the mean square error (MSE), and the Mean Absolute Percentual Error (MAPE). Although the average concentration of PM_{2.5} was below WHO guidelines, the exposure do PM_{2.5} leads to the risk of 5 in each group of 100,000 inhabitants to develop carcinogenic diseases over a lifetime. Furthermore, the influence of MP_{2.5} exposure on hospital admissions for RO and CO was observed with MLP, ANN that presented the lowest values of MSE (12.49 for RO and 15.64 for CO) and MAPE (27.1 for RO and 28.42 for CO). The average bioaccessibility of 58.6% for Cu, 41.7% for Pb and 16.5% for Mn, revealed the diverse mobility potential for the circulatory system for PM sources in the city: traffic, street dust and processes industrial. These results indicate that even in medium-sized cities, there are health risks associated with air pollution exposure, and highlight the need for more research in this regions. Moreover, there is a broad spectrum of susceptibility to pollutants, likely related to the specific and diversified economic base of each city, even in small- and medium-sized cities, highlighting the tacit general assumption that no level of PM_{2.5} is safe, even below WHO air quality limits. Given the further emerging evidence that PM chemical composition is as, or even more, important than mass concentration levels, the research reported in the paper could pave the way for the necessary inter- and inner-city collaborations that are needed to address this global health challenge.

Keywords: Atmospheric Pollution; Fine Particulate Matter; Antropic Sources; bioaccessibility; human health.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DE UM NEURÔNIO BIOLÓGICO	26
FIGURA 2 - ESTRUTURA DO NEURÔNIO ARTIFICIAL	28
FIGURA 3 - RNA RECORRENTE	29
FIGURA 4 – ESTRUTURA DE UMA REDE PERCEPTRON DE MÚLTIPLAS CAMADAS - MLP	30
FIGURA 5 – ESTRUTURA DE UMA REDE MÁQUINA DE APRENDIZADO EXTREMO (ELM)	34
FIGURA 6 – ESTRUTURA DE REDES NEURAIS COM ESTADOS DE ECO (ESN)	37
FIGURA 7 - LOCAL DE AMOSTRAGEM (EM VERMELHO), E UTFPR (EM AMARELO) NA CIDADE DE LONDRINA, PARANÁ	39
FIGURA 8 – A: AMOSTRADOR INERCIAL HARVARD; B: DISCO IMPACTADOR DE SEPARAÇÃO DE DIFERENTES TAMANHOS DE PARTÍCULAS; C: FILTRO DE AMOSTRAGEM PRESO A UM ANEL SUPORTE PARA MANUSEIO EM CAMPO E SEU LOCAL DE POSICIONAMENTO NO AMOSTRADOR.....	41
FIGURA 9 - AMOSTRAS DE MP _{2,5} INSERIDAS EM TUBOS TIPO FALCON UTILIZADOS NO ENSAIO <i>IN VITRO</i> DE BIOACESSIBILIDADE COM FLUIDO ALF	46
FIGURA 10 - FLUXOGRAMA DO ENSAIO <i>IN VITRO</i> DE AVALIAÇÃO DA BIOACESSIBILIDADE DE Cu, Pb E Mn OBTIDOS DE AMOSTRAS DE MP _{2,5} EM LONDRINA NO FLUIDO PULMONAR ARTIFICIAL (ALF)	48
FIGURA 11 - MÉDIA E DESVIO-PADRÃO MENSAL DA CONCENTRAÇÃO DE MP _{2,5} E BC, PRECIPITAÇÃO NO PERÍODO DE AMOSTRAGEM (P) E PRECIPITAÇÃO HISTÓRICA (P _{clim}) EM LONDRINA.....	59
FIGURA 12 - BOXPLOT (MEDIANA, PERCENTIS 25 E 75, E A MÉDIA (□)) DAS CONCENTRAÇÕES DE MP _{2,5} E BC, PRECIPITAÇÃO NO PERÍODO DE AMOSTRAGEM (P), E PRECIPITAÇÃO HISTÓRICA (P _{clim}) EM LONDRINA NAS DIFERENTES ESTAÇÕES DO ANO QUE OCORRERAM NO PERÍODO DE AMOSTRAGENS.....	60
FIGURA 13 - COMPARAÇÃO DOS PERFIS DE FE (EM CIMA, LINHA DE REFERÊNCIA DE FE=1), E CONCENTRAÇÕES ELEMENTAIS (EM BAIXO), POR	

MEIO DE GRÁFICOS BOXPLOT (MEDIANA, PERCENTIS 25 E 75) EM DIFERENTES ESTAÇÕES DO ANO	62
FIGURA 14 - GRÁFICO DAS CONCENTRAÇÕES MEDIDAS DE MP _{2,5} VERSUS CONCENTRAÇÕES AJUSTADAS COM MÉTODO DA APCA.	67
FIGURA 15 - BOXPLOT DA FRAÇÃO BIOACESSIVEL (%) DE Cu, Mn E Pb DE AMOSTRAS DE MP _{2,5} DE LONDRINA	71
FIGURA 16 - NÚMERO DE INTERNAÇÕES HOSPITALARES POR DOENÇAS RESPIRATÓRIAS PREDITO USANDO A MLP PARA LAG 5 DO PERÍODO DE TESTE PARA LONDRINA.....	76
FIGURA 17 - NÚMERO DE INTERNAÇÕES HOSPITALARES POR DOENÇAS CIRCULATÓRIAS PREDITO USANDO A MLP PARA LAG 5 DO PERÍODO DE TESTE PARA LONDRINA.....	77
FIGURA 18 - SOMATÓRIO DA POPULAÇÃO MUNDIAL QUE VIVE EM CADA FAIXA DE TAMANHO DE AGLOMERAÇÃO URBANA.....	79
FIGURA 19 - NÚMERO DE AGLOMERAÇÕES NO MUNDO PARA CIDADES: A - DE 0,3 ATÉ 1 MILHÃO DE HABITANTES; B - DE 1 ATÉ 10 MILHÕES DE HABITANTES. DE ACORDO COM AS CLASSIFICAÇÕES DE DESENVOLVIMENTO DOS PAÍSES DAS NAÇÕES UNIDAS EM CINZA, E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO DO BANCO MUNDIAL EM PRETO.....	81
FIGURA 20 - PROPORÇÃO DA POPULAÇÃO VIVENDO EM ÁREAS URBANA EM TODO O MUNDO, DE ACORDO COM AS CLASSIFICAÇÕES DE DESENVOLVIMENTO DA NAÇÕES UNIDAS E ECONÔMICO DO BANCO MUNDIAL	82

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) DO FLUIDO ARTIFICIAL ALF.....	46
TABELA 2 - PROGRAMA DE AQUECIMENTO PARA A DETERMINAÇÃO DIRETA DE Cu, Pb, E Mn EM AMOSTRAS DE FLUIDO LISOSSOMAL ARTIFICIAL POR GF AAS: 1100 °C (Cu), 1200 °C (Mn), 1150 °C (Pb). B: 2100 °C (Cu), 2200 °C (Mn), 2000 °C (Pb).....	49
TABELA 3 - MÉDIA, DESVIO PADRÃO (D.P.) E MEDIANA DA CONCENTRAÇÃO $\text{MP}_{2,5}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), BC ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), E DOS ELEMENTOS QUÍMICOS ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$), FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE) E RISCO ELEMENTAL À SAÚDE (NÃO CARCINOGENÉTICO (HQ) E CARCINOGENÉTICO (CR)).....	58
TABELA 4 - CORRELAÇÃO PEARSON DAS VARIÁVEIS INCLUIDAS NA ANÁLISE APCA.....	64
TABELA 5 - MATRIZ ROTACIONADA DAS COMPONENTES PRINCIPAIS.....	65
TABELA 6 - ESTIMATIVA DA CONTRIBUIÇÃO DE CADA FONTE PARA A MASSA FINA DE MP.	66
TABELA 7 - CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE $\text{MP}_{2,5}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) E ESTIMATIVA DA PORCENTAGEM DE FONTES (EM PARÊNTESES QUANDO DISPONÍVEL) PARA CIDADE DE MÉDIO PORTE. NÚMERO DE HABITANTES (POP.) EM MILHAR. ...	69
TABELA 8 - DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DAS VARIÁVEIS UTILIZADAS PARA LONDRINA. D.R. E D.C.: NÚMERO DE ADMISSÕES HOSPITALARES DEVIDO A DESFECHOS RESPIRATÓRIOS E CIRCULATÓRIOS, RESPECTIVAMENTE; D.P.: DESVIO PADRÃO; MIN.: MÍNIMO; MAX.: MÁXIMO	75
TABELA 9 - DESEMPENHO BASEADO NO MSE E MAPE, DAS REDES NEURAIS NA PREVISÃO DE INTERNAÇÕES HOSPITALARES POR DOENÇAS RESPIRATÓRIAS. MENORES VALORES DE ERRO ESTÃO DESTACADOS PARA CADA LAG.	75
TABELA 10 - DESEMPENHO BASEADO NO MSE E MAPE, DAS REDES NEURAIS NA PREVISÃO DE INTERNAÇÕES HOSPITALARES POR DOENÇAS CIRCULATÓRIAS. MENORES VALORES DE ERRO ESTÃO DESTACADOS PARA CADA LAG.	75

LISTA DE SIGLAS

ALF - *Artificial lysosomal fluid* (Fluido lissosomal artificial).

APCA - *Absolute Principal Component Analysis* (Análise de Componentes Principais Absoluta).

BC - *Black Carbon* (Carbono Negro).

CR - *Carcinogenic risk* (Risco Carcinogênico).

EU - *European Commission* (Comissão da União Europeia).

EDXRF - *Energy dispersive X-ray fluoresce cespectroscopy* (Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva).

FE - Fator de enriquecimento.

FG - *Gamble's solution* (Fluido Gamble).

GF AAS - *Graphite furnace atomic absorption spectrometry* (Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite).

HQ - *Hazard Quotient* (Risco não carcinogênico).

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.

INMET - Instituto Nacional de Meteorologia.

MP - Material Particulado.

MP_{2,5}- Material Particulado de tamanho aerodinâmico menor que 2,5 µm.

NIOSH - *National Institute for Occupational Safety and Health* (Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional).

OMS - Organização Mundial da Saúde.

PCA - *Principal Componente Analysis* (Análise de Componentes Principais).

USEPA - *United States Environmental Protection Agency* (Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos).

RNA - Redes Neurais Artificiais.

MLP - *Multilayer Perceptron* (Perceptron de Múltiplas Camadas).

ESN - *Echo State Networks* (Redes Neurais com Estados de Eco).

ELM - *Extreme Learning Machines* (Máquinas de Aprendizado Extremo).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 HIPÓTESE	17
1.2 OBJETIVOS.....	17
1.2.1 Objetivo geral	17
1.2.2 Objetivos Específicos	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 COMPOSIÇÃO, CARACTERÍSTICAS E EFEITOS NA SAÚDE DO MATERIAL PARTICULADO	19
2.2 GERENCIAMENTO DO MATERIAL PARTICULADO.....	21
2.3 BIOACESSIBILIDADE	21
2.4 APLICAÇÃO DE REDES NEURAIS EM ESTUDOS EPIDEMIOLÓGICOS	23
2.5 ESTRUTURA BÁSICA DE UMA RNA	24
2.5.1 Arquiteturas de redes neurais artificiais	28
2.5.2 Perceptron de Múltiplas Camadas (MLP)	29
2.5.3 Máquinas de Aprendizado Extremo (ELM)	34
2.5.4 Redes Neurais com Estados de Eco (ESN)	36
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1 LOCAL DE AMOSTRAGEM.....	39
3.2 AMOSTRAGEM DE MP _{2,5}	40
3.3 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DO MP _{2,5}	41
3.4 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO INORGÂNICA TOTAL DO MP _{2,5}	42
3.5 DETERMINAÇÃO DE BLACK CARBON (BC).....	43
3.6 ENSAIO DE BIOACESSIBILIDADE E ANÁLISE DA FRAÇÃO SOLÚVEL.....	44
3.6.1 Reagentes.....	44
3.6.2 Procedimento experimental.....	45
3.6.3 Análise da fração solúvel do MP _{2,5} no fluido pulmonar artificial	48
3.7 DETERMINAÇÃO DAS FONTES	50
3.7.1 Fator de Enriquecimento	50
3.7.2 Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA)	51
3.8 AVALIAÇÃO DE RISCOS À SAÚDE	52
3.9 APLICAÇÃO DAS REDES NEURAIS artificiais	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE MP _{2,5} , BC E ELEMENTOS.....	57
4.2 IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES DO MP _{2,5}	63
4.3 AVALIAÇÃO DE RISCOS À SAÚDE	70

4.3.1 Análise Química.....	70
4.3.2 Bioacessibilidade	71
4.3.3 Aplicação de RNAs para análise do impacto nas hospitalizações	74
4.4 DESENVOLVIMENTO URBANO DO MUNDO E A POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA EM PERSPECTIVA.....	78
5 CONCLUSÕES	84
REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

Os aerossóis, um dos tipos de poluentes atmosférico, têm recebido especial atenção nas últimas décadas, pela capacidade de impactar negativamente o meio ambiente e de provocar efeitos adversos à saúde humana. Com o crescimento e industrialização das cidades, o MP (material particulado) passou a ser uma preocupação aos gestores públicos, devido ao aumento no número de mortes e internações hospitalares, associados principalmente a problemas cardíacos e respiratórios (EVANGELOPOULOS *et al.*, 2020; CHEN e HOEK, 2020; CHEN *et al.*, 2018; KLEPAC *et al.*, 2018; LANDRIGAN *et al.*, 2018; WHO, 2018; CANOVA *et al.*, 2012; LANGRISH *et al.*, 2012; SORENSEN *et al.*, 2012). Tais efeitos na saúde além de serem relacionados à concentração atmosférica do MP, também dependem do tamanho e composição das partículas (DAVIDSON, PHALEN, SOLOMON, 2005).

Partículas de tamanho aerodinâmico menor que 2,5 µm (MP_{2,5}) podem penetrar profundamente no sistema respiratório. Os poluentes inorgânicos carregados pelo MP para dentro do pulmão, quando solúveis no fluido pulmonar podem ultrapassar as barreiras de trocas gasosas e serem transportados no sistema circulatório, causando efeitos sistêmicos na saúde, por exemplo, o aumento do risco relativo de acidente vascular cerebral (NASCIMENTO *et al.*, 2012).

Dessa forma, a análise da composição do MP leva a uma compreensão mais aprofundada dos riscos associados ao material particulado. As diversas atividades antrópicas nas cidades contribuem para a composição do MP, e conseqüentemente na sua grande variedade de componentes tóxicos orgânicos e inorgânicos. Na última década, as pesquisas científicas têm-se dedicado a avaliação da composição do MP e a identificação dos seus compostos que podem ser responsáveis por efeitos diretos na saúde humana.

Especificamente, elementos metálicos presentes no MP têm sido associados a efeitos adversos cardio-respiratórios (WU *et al.*, 2012). Alguns metais como Fe, Cu, e Mn têm a capacidade de gerar espécies reativas de oxigênio (*reactive oxygen species* - ROS), e dessa forma, causar danos ao DNA e à funcionalidade celular por meio da oxidação de proteínas e lipídios devido ao stress oxidativo (ANGELE-MARTINEZ, GOODMAN, BRUMAGHIM, 2014). Nesse sentido, as formas solúveis dos elementos contidos no aerossol em fluidos pulmonares artificiais (bioacessibilidade) têm-se tornado objeto de estudo, pelo seu potencial de serem

transportados pelo sistema circulatório e se acumular no corpo humano. O fluido artificial lisossomal (*artificial lysosomal fluid* - ALF) apresenta atualmente as composições mais próximas ao ambiente pulmonar, mimetizando condições de fagocitose (MIDANDER, WALLINDER, LEYGRAF, 2007). Apesar de alguns estudos já terem sido desenvolvidos para alguns fluidos pulmonares artificiais mais simples (MUKHTAR, MOHR, LIMBECK, 2015; NIU *et al.*, 2010), existem escassos dados sobre bioacessibilidade de MP_{2,5} em ALF, principalmente em cidades de médio porte.

Buscando determinar o impacto da poluição atmosférica no planeta, o estudo *Global Burden of Disease* (GBD) estimou que aproximadamente 7,1 milhões de mortes no mundo em 2016 são relacionadas à poluição do ar (LANDRIGAN *et al.*, 2018; WHO, 2021). Esses resultados são particularmente agravados para população nos grupos de risco, como por exemplo, crianças (no útero e na primeira infância), quando estas possuem uma alta vulnerabilidade à poluição até para pequenas doses de exposição, causando doenças, incapacidades na infância e por toda a vida, até ocasionando óbitos (LANDRIGAN *et al.*, 2018).

Além disso, no ano de 2015, aproximadamente 99% e 89% das mortes relacionadas à poluição do ar interna e externa, respectivamente, ocorreram em países de renda médio-baixa (LANDRIGAN *et al.*, 2018). Adicionalmente, nesses países quando existem redes de monitoramento de qualidade do ar, geralmente essas estações estão localizadas em cidades grandes, deixando uma lacuna em cidades de médio e pequeno tamanho.

Diante dessa lacuna de monitoramento, muitas bases de dados em todo mundo, mesmo quando existentes, são incompletas. Dessa forma, novas abordagens têm sido adotadas para ampliar a avaliação da qualidade do ar, como o uso das Redes Neurais Artificiais (RNA), em substituição aos modelos estatísticos tradicionais de regressão na aplicação de estudos epidemiológicos, que relacionam a concentração de exposição do material particulado com o número de internações observadas na mesma localidade.

As RNA são sistemas de processamento de informações construídos com base na observação e simulação do funcionamento do sistema nervoso dos chamados organismos superiores, como os animais. Essa técnica tem como objetivo aprender um determinado fenômeno a partir de exemplos, processo conhecido como treinamento. Na sequência a RNA é aplicada para prever os possíveis resultados

relacionados a esse fenômeno, inclusive daquelas situações não utilizadas durante o seu treinamento (poder de generalização). Todo esse processo ocorre sem a necessidade de conhecimento profundo acerca da teoria por trás deste fenômeno, geralmente um problema complexo, dando origem ao termo modelo caixa preta (HAYKIN, 2008).

Recentemente, modelos baseados em satélites têm sido utilizados para melhorar a avaliação do $MP_{2,5}$ e seu impacto na qualidade do ar, possibilitando o aumento da cobertura de estudo do $MP_{2,5}$ no mundo (BURNETT *et al.*, 2014; VAN DONKEELAR *et al.*, 2010). Porém, a questão da variável composição do MP, devido às fontes de emissão locais e dinâmica de transporte das partículas de aerossóis finos, levanta a questão se o monitoramento confiável e frequente e/ou contínuo não deveria ser executado em todas as localidades (MARTINS *et al.*, 2018), especialmente em cidades de menor porte, em que as lacunas são mais evidentes.

Além disso, vem sendo observado em alguns estudos, que existe uma diferenciação de especiação e solubilidade das partículas durante o tempo de residência na atmosfera, por meio do processo de envelhecimento dos aerossóis, por transformações químicas durante e/ou após a emissão (ZEREINI, WISEMAN, PUTTMANN, 2012). Portanto, a análise da composição e associação com riscos à saúde do MP em locais próximos a emissão pode resultar em uma avaliação incorreta em relação às características desse particulado no momento da exposição à população. Contudo, o padrão de qualidade do ar da Organização Mundial da Saúde (OMS) ainda é baseado na função de exposição-resposta que considera somente a concentração do $MP_{2,5}$, tratando todas as partículas finas como igualmente tóxicas independentemente das suas fontes e composição (LELIEVELD *et al.*, 2015).

Nesse contexto, o inventário da poluição por MP e sua composição em cidades de médio e pequeno tamanho é um requisito na elaboração de políticas públicas que visam à melhoria da qualidade de vida da população. Assim, uma avaliação responsável e a proposição de medidas corretivas e preventivas da emissão do MP devem ser realizadas com frequência e precisão em áreas que possuem potencial poluidor, além dos grandes centros urbanos.

1.1 HIPÓTESE

A hipótese deste estudo é que o nível de concentração do $MP_{2,5}$ que é considerado seguro em determinadas populações pode não ser seguro em outras devido a dois fatores principais:

-As populações respondem de maneira diferente a um mesmo poluente. Além dos problemas de saúde em uma população terem influência de fatores externos, como por exemplo, a exposição a uma substância tóxica, dependem também de fatores biológicos e culturais.

- A composição do MP pode apresentar substâncias que individualmente geram riscos à saúde humana tanto pelo nível da concentração de exposição, quanto pela diferente solubilidade no fluido pulmonar, que é influenciada pelas fontes de emissão e dinâmicas químicas que ocorrem durante o transporte dessa substância do local de emissão até o local de exposição à população.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo desse trabalho foi avaliar se o nível de concentração de $MP_{2,5}$ de uma cidade de médio porte que encontra no limiar do novo limite da OMS, o mais restritivo da atualidade, é seguro ou não, por meio de análise dos impactos do $MP_{2,5}$ com diferentes abordagens tradicionais integradas a aplicação de redes neurais artificiais.

1.2.2 Objetivos Específicos

Para tal, os seguintes objetivos específicos foram determinados:

- Monitoramento ambiental diário do material particulado fino ($MP_{2,5}$) na cidade de Londrina utilizando o amostrador de impactação inercial Harvard.
- Análise físico-química do material particulado.
- Comparar a concentração mássica do $MP_{2,5}$ com os antigos e novos padrões de qualidade do ar da Organização Mundial da Saúde.

- Identificar as possíveis fontes de $MP_{2,5}$ em Londrina a partir de um inventário modelos receptores por meio dos dados diários de composição do $MP_{2,5}$;
- Estimar os efeitos do $MP_{2,5}$ sobre a saúde humana em termos de risco carcinogênico e não carcinogênico devido a sua composição química, e ensaio de bioacessibilidade de elementos inorgânicos no fluido pulmonar artificial ALF;
- Determinar a associação do $MP_{2,5}$ e internações hospitalares por doenças circulatórias e respiratórias em Londrina pela implementação de redes neurais artificiais.
- Comparar os possíveis efeitos na saúde encontrados para a cidade de Londrina com os indicativos obtidos dos parâmetros de qualidade do ar da OMS.
- Obter um indicativo da relação do novo parâmetro de qualidade do ar da OMS em relação a cidades de pequeno/médio porte.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo o MP e seus efeitos na saúde são definidos, bem como a relação entre os diferentes processos de emissão das partículas com as características gerais de tamanho e composição traçadora das fontes. Na sequência, é apresentado o conceito de bioacessibilidade de substâncias no corpo humano, e em específico para o sistema respiratório. Por fim, as RNAs são definidas, as características e variações desses modelos são explicadas, e as aplicações em estudos epidemiológicos detalhadas.

2.1 COMPOSIÇÃO, CARACTERÍSTICAS E EFEITOS NA SAÚDE DO MATERIAL PARTICULADO

O material particulado (MP) é uma mistura complexa e altamente variável de partículas e gases, que pode ser transportado por longas distâncias e pode ser gerado tanto por fontes antropogênicas (veículos, queimadas agrícolas, processos industriais, etc.) e/ou fontes naturais (erupções vulcânicas, etc.) (DAVIDSON, PHALEN, SOLOMON, 2005). As partículas do MP são formadas pela mistura de ácidos, compostos orgânicos, partículas de solo, metais e partículas biogênicas (USEPA, 2013), podendo ter diferentes tamanhos e formas.

O fato do tamanho aerodinâmico do MP influenciar na deposição final das partículas é bem conhecido na literatura (ZEREINI, WISEMAN, PUTTMANN, 2012). Partículas maiores que 100 μm podem ser inaladas pelo nariz (TANNER, MA, YU, 2008), tais partículas, porém, são filtradas (CCOHS, 2022), e somente o MP com diâmetro menor que 10 μm pode atingir o trato inferior do sistema respiratório (TANNER, MA e YU, 2008). Contudo, o particulado com tamanho entre 2,5–10 μm , após um tempo de residência na traquéia e nos brônquios é removido do trato respiratório por mecanismos mucociliares. Após isso, essas partículas podem ser engolidas e chegar até o trato intestinal (SHI *et. al.*, 2011). O MP com tamanho menor que 2,5 μm pode penetrar na região de trocas gasosas dos pulmões.

Devido à menor massa, as partículas mais finas podem ser carregadas por distâncias e períodos mais longos do que as partículas maiores (grossas), e por isso, a toxicidade dessas partículas é uma preocupação para a questão da saúde. A exposição crônica a essas partículas resulta em uma redução significativa na

expectativa de vida, causada por problemas respiratórios, mudanças na frequência cardíaca e ataques cardíacos (DAVIDSON, PHALEN, SOLOMON, 2005), disfunção endotelial e vaso constrição, aumento da pressão arterial, alterações pró-trombóticas e coagulantes, respostas inflamatórias sistêmicas e ao estresse oxidativo, desequilíbrio autonômico e arritmias e progressão da aterosclerose levando a eventos de morbidade e mortalidade nas pessoas expostas ao MP (BROOK *et al.*, 2010), doença pulmonar obstrutiva crônica, câncer de pulmão, infecção respiratória inferior aguda) (BURNETT *et al.*, 2014).

Devido à crescente evidência de que a carga de doenças está fortemente associada à exposição à poluição do ar ambiente e doméstico, a Organização Mundial da Saúde (OMS) elaborou uma revisão dos Padrões de Qualidade do Ar (PQA) em setembro de 2021, após uma análise completa baseada em evidências. Diretrizes (padrões) de qualidade do ar são desenvolvidas de modo a recomendar valores de concentração de poluentes atmosféricos, as quais podem afetar adversamente à saúde humana (WHO, 2021).

Para o MP_{2,5}, a atualização anterior (datada de 2005) (WHO, 2006) foi baseada principalmente em dois estudos (DOCKERY *et al.*, 1993; POPE *et al.*, 2002), enquanto a atualização de 2021 (WHO, 2021) foi baseada em 25 estudos (CHEN, HOEK, 2020) que concluiu que a exposição ao MP_{2,5} representa um risco de saúde moderado a forte. A revisão conclui que o menor nível de exposição em longo prazo associado à mortalidade, foi entre 3,0 e 6,7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, com média de 4,2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e valor de análise de sensibilidade de 4,9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, levando a um PQA de longo prazo de 5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para a concentração média anual de MP_{2,5} (WHO, 2021). Além disso, a mortalidade por doenças circulatórias, respiratórias não malignas e câncer de pulmão apresentou riscos relativos ainda maiores do que todas as causas de morte, podendo haver um risco relativo maior nos níveis mais baixos de exposição (CHEN; HOEK, 2020). Com a antiga versão dos PQA da OMS de 2005, era estimado que a redução dos níveis de poluentes do ar evitaria 3,4 milhões de mortes (47,8%) (EVANGELOPOULOS *et al.*, 2020), enquanto a nova atualização de 2021 (WHO, 2021) prevê uma diminuição de 5,6 milhões (79,5%).

A nova diretriz indica que existe um aumento de 8% no risco relativo de mortalidade com o acréscimo de 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ na concentração média diária anual do MP_{2,5} acima de 5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Ou seja, por exemplo, em uma situação de concentração média anual de 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ que anteriormente seria considerada sem geração de

riscos à saúde, na nova diretriz apresenta um quantitativo de risco de $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, levando a 4 em 100 pessoas de risco de mortalidade por ano na população exposta devido à poluição atmosférica (WHO, 2021).

2.2 GERENCIAMENTO DO MATERIAL PARTICULADO

No processo de gerenciamento da qualidade do ar, buscando-se reduzir ou eliminar os poluentes atmosféricos é imprescindível a identificação das fontes do MP. Nesse sentido, estudos de inventário de fontes são desenvolvidos de forma que as atividades geradoras da poluição atmosférica possam ser detectadas (WHO, 2010). De maneira geral, existe uma relação entre o tamanho das partículas emitidas com a fonte, onde nos processos de combustão predominam as partículas de tamanho entre 1 e $2,5 \mu\text{m}$, enquanto nos processos mais físicos (ressuspensão do solo e de rua) as partículas geradas apresentam tamanhos predominantes acima de $2,5 \mu\text{m}$.

De maneira similar, para as diferentes atividades emissoras de MP existem compostos traçadores que isoladamente ou em conjunto formam perfis de distribuição dos aerossóis emitidos. De um modo geral, as diferentes técnicas de investigação de fontes trabalham com as concentrações dos elementos encontrados no aerossol analisado, para encontrar as possíveis fontes, ou, analisam a região de interesse para a produção do seu perfil de distribuição de aerossóis, de acordo com as fontes existentes na região. Dependendo das características físicas, meteorológicas, econômicas e sociais da região de interesse, podem ser encontradas diferentes combinações de poluentes atmosféricos.

2.3 BIOACESSIBILIDADE

Nos últimos anos, alguns estudos mostraram que a parte solúvel dos elementos tem maiores impactos diretos na saúde do que a concentração total de exposição (NIU *et al.*, 2010; NASCIMENTO *et al.*, 2012; FISHER *et al.*, 2019). Nesse sentido, estudos *in vivo* e *in vitro* podem prover dados mais significantes para as conclusões dos efeitos dos poluentes na saúde e fornecer dados à avaliação de risco. O uso de testes *in vitro* oferece uma avaliação mais barata e rápida de toxicidade em comparação aos ensaios *in vivo*.

Nos estudos *in vitro*, um dos tópicos é a bioacessibilidade e a biodisponibilidade dos poluentes. A bioacessibilidade dos metais é, em maior parte, de metais solúveis em um fluido específico no corpo, enquanto a biodisponibilidade é a quantidade de metais que são transportados através das membranas celulares (HAMEL, BUCKLEY, LIOY, 1998).

Quando se trata de substâncias tóxicas, as três principais rotas de contaminação no corpo humano são contato dérmico, ingestão e inalação. Estudos de bioacessibilidade de metais em fluidos gastrointestinais artificiais são representativos da via de entrada no corpo humano por ingestão para as matrizes de solo (BROADWAY *et al.*, 2010; HAMEL, BUCKLEY, LIOY, 1998; OOMEN *et al.*, 2003) e poeira de rua (HU *et al.*, 2011; OKORIE, ENTWISTLE, DEAN, 2012) consideradas as principais especialmente para crianças e de material particulado grosso.

A rota de inalação possibilita efeitos mais severos e mais rápidos para substâncias presentes no ar, pois pela região de trocas gasosas dos alvéolos, essas substâncias poderiam rapidamente ser transportadas pelo sistema circulatório atingindo outros órgãos e regiões do corpo humano. Logo, a inalação é um caminho crítico em relação à avaliação de riscos de elementos metálicos, sendo que a taxa de absorção de metais nos pulmões é aproximadamente de 3 a 5 vezes maior que no duodeno (COLLIER *et al.*, 1992).

Para proteger os pulmões a maioria das partículas é consumida por macrófagos alveolares, produzindo um vacúolo em um processo conhecido como fagocitose. Lisossomas se fundem com o vacúolo e liberam enzimas proteolíticas, radicais de oxigênio, quelantes e precipitadores que reagem com as partículas (KREYLING, 1992). Em seguida, o material dissolvido é submetido à translocação da célula para o sangue através da barreira ar-sangue (COLLIER *et al.*, 1992). Nos estudos de bioacessibilidade *in vitro* o fluido lisossomal artificial (ALF) (pH 4,5–5,0) representa as condições durante a fagocitose pelas células (MIDANDER; WALLINDER; LEYGRAF, 2007).

O tempo de permanência também é um fator crítico, pois geralmente a maioria das partículas inaladas finas (85%) é removida em até 24 horas da região dos brônquios do sistema respiratório (HOFMANN e ASGHARIAN, 2003) principalmente por mecanismos mucociliares de limpeza (HOFMANN, 2011) e, em menor escala, por translocação (transporte) e/ou absorção no sangue (GUNEY *et al.*, 2017).

O $MP_{2,5}$ é a fração do MP que pode atingir as regiões mais inferiores do sistema respiratório, e tendo esse material sofrido potencialmente transformações químicas em relação ao que foi emitido, tem potencial de aplicação tanto da comunidade médica como ambiental para a determinação da solubilidade dos aerossóis brasileiros no fluido pulmonar, pois após a solubilização os metais presentes estão livres para serem transportados pelo sistema circulatório.

2.4 APLICAÇÃO DE REDES NEURAIS EM ESTUDOS EPIDEMIOLÓGICOS

Alguns estudos epidemiológicos investigam os efeitos da poluição atmosférica na saúde humana, relacionando de maneira geral, dados de monitoramento da poluição atmosférica e dados de admissões hospitalares, mortalidade e/ou efeitos diretos em voluntários.

Para avaliar os riscos à saúde provocados pela poluição atmosférica, geralmente utilizam-se modelos de regressão estatística tais como, os Modelos Lineares Generalizados (MLG) (LAZZARI, 2013; VANOS, HEBBERN, CAKMAK, 2014) ou os Modelos Aditivos Generalizados (MAG) (BAKONYI *et al.*, 2004; NARDOCCI *et al.*, 2013). Entretanto, devido à falta de recursos, muitos bancos de dados de poluição no Brasil são incompletos ou pequenos e, nestas situações, geralmente, as regressões estatísticas não são capazes de se ajustarem bem. Dessa forma, alternativas para solucionar esse problema vêm sendo buscadas, sendo uma dessas as Redes Neurais Artificiais (RNAs).

As RNAs são métodos não lineares capazes de mapear um conjunto de entradas e saídas, conhecidas como aproximadores universais, que vêm sendo utilizadas em estudos de poluição do ar nos últimos anos (SIQUEIRA *et al.*, 2023; TADANO *et al.*, 2021; ARAUJO *et al.*, 2020; KACHBA *et al.*, 2020; KASSOMENOS *et al.*, 2011; SUNDARAM *et al.*, 2016).

Poucos estudos utilizam RNAs para avaliar os riscos da poluição atmosférica na saúde humana. Wang *et al.* (2008) usaram o modelo linear *Auto Regressive Integrated Moving Average* (ARIMA) para prever a concentração de alguns poluentes, tais como monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO_2), partículas totais em suspensão (PTS) e material particulado com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a $10 \mu m$ (MP_{10}). Por fim, os autores utilizaram

estas informações como entrada para uma rede neural, a fim de se determinar a mortalidade por doenças respiratórias em Pequim, China.

Kassomenos *et al.* (2011) discutiram a implementação de uma RNA MLP para previsão do número de internações hospitalares por doenças respiratórias e cardiovasculares em Atenas, Grécia, devido à concentração de CO, dióxido de nitrogênio (NO₂), SO₂, ozônio (O₃), MP₁₀ e variáveis meteorológicas, mostrando que este modelo foi mais eficaz do que o MLG. Os autores ainda mostraram que o parâmetro mais relevante que afeta as internações hospitalares foi o MP₁₀. Sundaram *et al.* (2016) propôs a aplicação da rede Elman, um modelo recorrente, para prever a mortalidade total, mortalidade respiratória e cardiovascular em Los Angeles devido à concentração de CO, SO₂, NO₂, hidrocarbonetos (HC) e variáveis meteorológicas. Os autores concluíram que essa RNA em um processo de convergência mais rápido que outros tipos de RNA, e a previsão de mortalidade obtida com a rede apresentou boa acurácia.

Entre várias arquiteturas (estruturas) possíveis das RNAs, o modelo Perceptron de Múltiplas Camadas (MLP), do inglês *Multilayer Perceptron*, são redes neurais clássicas muito utilizadas em diversas áreas. Outras redes neurais mais recentes são as chamadas Máquinas Desorganizadas (UM, do inglês *Unorganized Machines*), por exemplo, o modelo de Máquinas de Aprendizado Extremo (ELM), do inglês *Extreme Learning Machines*, e as Redes Neurais com Estados de Eco (ESN), do inglês *Echo State Networks* (BOCCATO *et al.*, 2011).

No Brasil, a influência das variáveis MP_{2,5}, temperatura e umidade relativa foram avaliadas em Curitiba por doenças respiratórias aplicando as RNA MLP, ESN e ELM. A MLP apresentou os melhores resultados na simulação das internações após um dia de exposição ao poluente (POLEZER *et al.*, 2018). Em Cubatão, Campinas e São Paulo as RNA ELM e ESN foram testadas para avaliar a relação entre o MP₁₀, temperatura e umidade relativa nas internações por doenças respiratórias, sendo a ELM a RNA que apresentou o melhor desempenho (TADANO *et al.*, 2021).

2.5 ESTRUTURA BÁSICA DE UMA RNA

As RNA são sistemas de processamento de informações construídos com base na observação e simulação do funcionamento do sistema nervoso dos

chamados organismos superiores, como os animais. Esses programas de computadores têm como objetivo aprender um determinado fenômeno a partir de exemplos, processo conhecido como treinamento (HAYKIN, 2008).

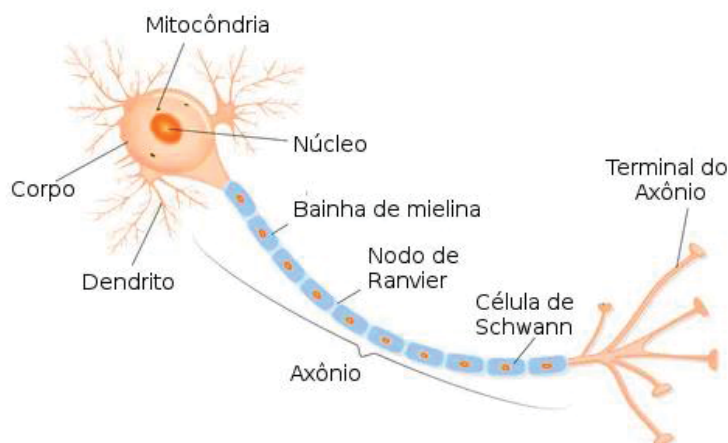
Por exemplo, os seres humanos, com auxílio de um professor em um processo de exemplificação e correção, aprendem a diferenciar as letras do alfabeto. Mesmo sem auxílio de um professor, um ser humano consegue agrupar objetos que possuem padrões semelhantes e diferenciá-los de outros grupos. Por mais simples que isso pareça, esse processamento de informações é mais avançado que em outros seres vivos (FAUSSET, 1994).

Nesse sentido, as RNAs foram desenvolvidas com intuito de aproveitar os pontos positivos do sistema nervoso humano, essa poderosa lógica de aprendizagem, e da crescente capacidade computacional das últimas décadas, que permitiu um aumento no poder de processamento de dados.

Dessa forma, a RNA é aplicada para prever os possíveis resultados relacionados a esse fenômeno, inclusive daquelas situações não utilizadas durante o seu treinamento (poder de generalização). Todo esse processo ocorre sem a necessidade de conhecimento profundo acerca da teoria por trás deste fenômeno, geralmente um problema complexo (HAYKIN, 2008).

A RNA é um modelo matemático programado em sistemas de computadores com base nos sistemas biológicos neurais e de reconhecimento humano (FAUSSET, 1994). A célula do sistema nervoso dos animais é o neurônio, capaz de criar conexões entre si ao receber estímulos. A estrutura desse tipo de célula (FIGURA 1) geralmente é composta por um corpo celular, em que estão localizadas as organelas celulares, ramificações chamadas dendritos e o axônio, uma prolongação revestida por uma camada lipídica responsável por conduzir impulsos nervosos.

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DE UM NEURÔNIO BIOLÓGICO



Fonte: <https://medium.com/@avinicius.adorno/redes-neurais-artificiais-5b65a43614a0>

Os dendritos recebem sinais elétricos de outros neurônios, por meio de processos químicos que ocorrem no vão sináptico entre as duas células. Essas reações químicas modificam a escala do sinal enviado por uma célula e recebido pela outra. O corpo da célula concentra os sinais recebidos, e em determinado momento (varia de um neurônio para outro) transmite o sinal pelo seu axônio para os dendritos de outros neurônios, para que haja uma “comunicação” entre esses (FAUSSET, 1994).

Cada neurônio individualmente pode ser visto como simples e até mesmo lento, mas, qualquer limitação encontrada pelos sistemas nervosos biológicos é compensada com um número extremamente grande de neurônios e conexões. É estimado que os humanos possuam, ao nascer, aproximadamente 100 bilhões de neurônios no córtex humano. O imenso número de sinapses possíveis e a capacidade do cérebro de modificar conexões existentes geram uma de suas características mais importantes, a plasticidade, que é a capacidade do sistema nervoso em se adaptar aos estímulos recebidos e, conseqüentemente, a habilidade do animal em se adaptar ao ambiente (HAYKIN, 2008).

Dessa forma, as RNAs possuem as quatro premissas a seguir:

- 1) O processamento de informações ocorre em elementos simples chamados de neurônios artificiais.
- 2) Os sinais passam entre neurônios por meio de elos.

- 3) Cada elo possui um peso, que geralmente multiplica o sinal sendo transmitido por esse elo.
- 4) Cada neurônio aplica uma função de ativação (geralmente uma função de transformação não linear) entre a soma dos sinais recebidos (sinal líquido de entrada), para gerar o sinal de saída.

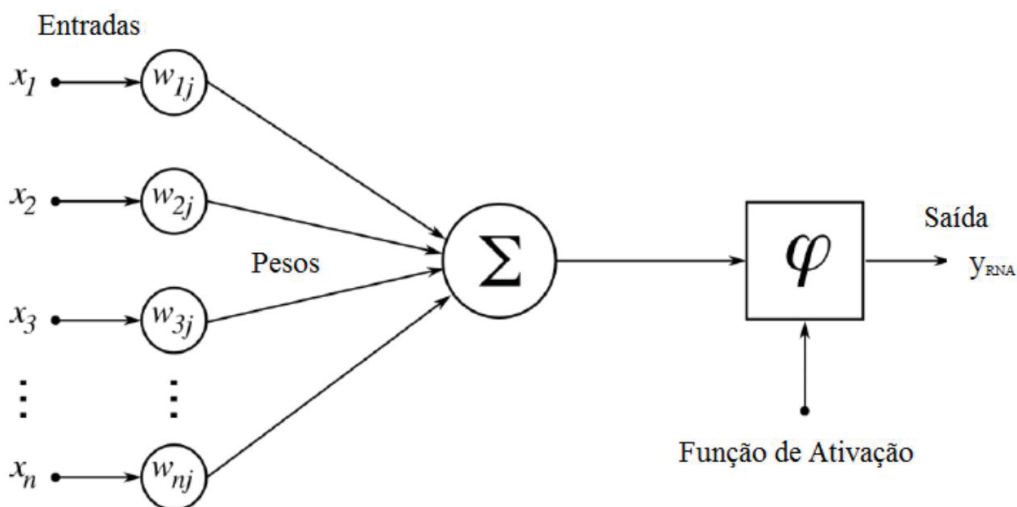
Nesse sentido, os diferentes tipos de RNAs são caracterizados por sua:

- 1) Estrutura de conexões entre os neurônios (Arquitetura).
- 2) Método de determinação dos pesos das conexões (treinamento)
- 3) Função de ativação.

A estrutura básica de um neurônio da RNA é representada na FIGURA 2. Seu funcionamento se inicia com o recebimento de informações que são processados utilizando operações matemáticas simples e funções de ativação, de modo a controlar o formato da saída esperada. Analogamente ao funcionamento do sistema nervoso biológico, esses neurônios são conectados entre eles, formando “sinapses” e, assim, gerando as estruturas básicas das redes neurais artificiais (HAYKIN, 2008).

Os neurônios artificiais simulam o comportamento de neurônios orgânicos, recebendo dados de entrada (x_i), à esquerda na FIGURA 2, que são multiplicados por seus respectivos pesos (w_i). No meio da estrutura, esses sinais são, então, somados e o resultado aplicado a uma função de ativação, para se obter um valor de saída (y). O treinamento é realizado com o objetivo de encontrar os pesos (w_i) adequados para um dado problema.

FIGURA 2 - ESTRUTURA DO NEURÔNIO ARTIFICIAL



Fonte: Adaptado de Affonso (2010).

2.5.1 Arquiteturas de redes neurais artificiais

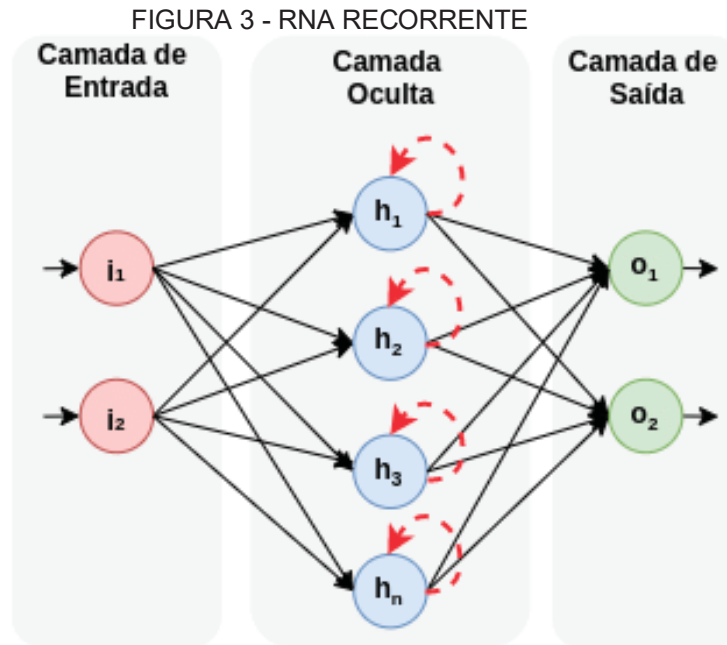
Os neurônios de uma RNA podem ser organizados de diversas maneiras diferentes. A variação nesta estrutura, assim como a variação das funções de ativação e do algoritmo de aprendizado pode mudar grandemente a dinâmica de uma RNA. Alguns tipos de RNA conhecidas são (HAYKIN, 2008): as redes *FeedForward* de camada única, redes *Feedforward* de múltiplas camadas, e redes recorrentes.

As redes *FeedForward* de camada única são modelos de apenas uma camada de neurônios. Neste caso, os neurônios da camada de saída recebem diretamente os dados da camada de entrada e sua capacidade de processamento é limitada. Os dados, nessa arquitetura, andam em apenas uma direção, não há reentrada de um dado de saída como dado de entrada.

As redes *Feedforward* de múltiplas camadas são modelos similares ao anterior, porém com o acréscimo de no mínimo mais uma camada. A adição dessa camada faz com que as saídas adquiram um teor global, uma vez que os dados processados pelos neurônios se conectam e são ponderados de forma conjunta durante os cálculos da última camada. Esse modelo também não possui reentrada dos dados de saída.

As redes recorrentes se diferenciam dos demais modelos por haver ao menos uma recorrência ou reentrada. Nessa situação, um dado de saída é adicionado a uma das camadas e reprocessado como dado de entrada pela RNA. A FIGURA 3

representa uma RNA recorrente de apenas uma camada oculta. A recorrência em uma RNA pode mudar consideravelmente a dinâmica do aprendizado e, conseqüentemente, o desempenho de uma RNA.

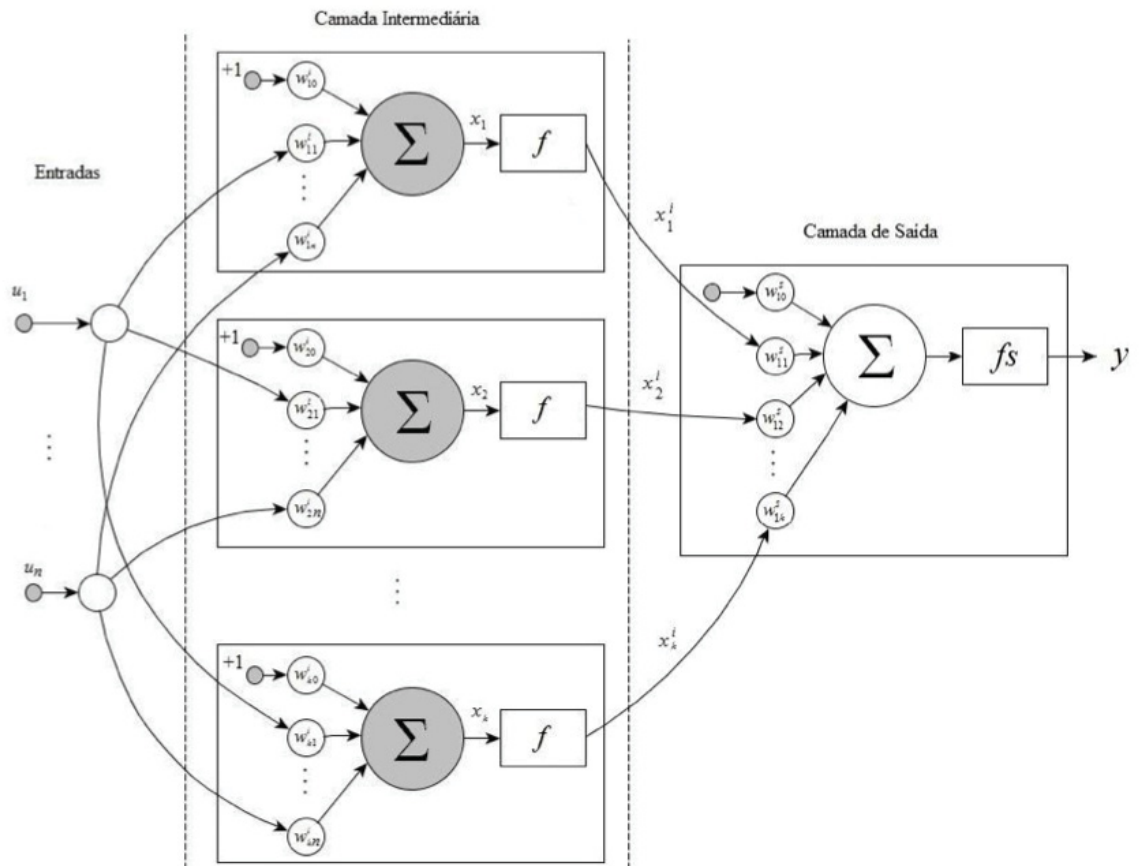


Fonte: BARBOSA et al. (2021).

2.5.2 Perceptron de Múltiplas Camadas (MLP)

A RNA Perceptron de Múltiplas Camadas (MLP), é capaz de mapear qualquer função não linear, contínua, limitada e diferenciável com precisão arbitrária, conferindo uma característica de um aproximador universal (HAYKIN, 2008). Uma MLP clássica pode ser definida como uma rede de múltiplas camadas *feedforward* com uma ou mais camadas ocultas ou intermediárias, além das camadas de saída e entrada, conforme exemplificado na FIGURA 4.

FIGURA 4 – ESTRUTURA DE UMA REDE PERCEPTRON DE MÚLTIPLAS CAMADAS - MLP



Fonte: Siqueira (2013).

O número de neurônios na camada de entrada e saída são definidos, na maioria dos casos, pelo formato do problema, sendo normalmente iguais, respectivamente, ao número de entradas e saídas da rede. Usualmente, a camada de saída tem apenas um neurônio, cujo valor numérico é a saída esperada da rede.

O número de neurônios nas camadas intermediárias impacta diretamente na qualidade de mapeamento da rede MLP, sendo que um número reduzido de neurônios pode acarretar uma aproximação insuficiente da função problema desejada, gerando erros elevados, enquanto um número excessivo de neurônios pode acarretar outro problema conhecido do treinamento de RNA, o sobre treinamento ou *overfitting*. Nesse caso, a rede diminui o seu erro relativo ao grupo de treinamento, mas, tem uma menor capacidade de generalização, ou seja, de prever o comportamento de novos dados, por se adaptar excessivamente ao grupo específico de treinamento (HAYKIN, 2008).

A primeira camada contém n neurônios que individualmente recebem os sinais de cada uma das n variáveis independentes (entradas) do estudo. Na sequência, esses n neurônios transmitem os sinais de entrada para os k neurônios da camada intermediária (oculta), geralmente sem nenhuma modificação. No caso do presente estudo, as variáveis que fornecem sinais na camada de entrada são: valores diários de concentração de $MP_{2,5}$, temperatura e umidade relativa.

A saída de um neurônio é propagada por meio de conexões para os neurônios da próxima camada, sendo inicialmente multiplicada pelo peso das conexões. Então, os valores recebidos (sinal multiplicado pelos pesos) são somados entre si, e com um valor constante (chamado de *viés*), para enfim esse somatório ser aplicado à função de ativação da camada.

As camadas intermediárias realizam uma transformação não linear, mapeando o sinal de entrada para outro espaço, em função dos pesos w_{ij} (em que i varia de 1 a n , e j varia de 0 a k) (equação (1)) e de uma função de ativação f , de acordo com a demanda do problema a resolver. As arquiteturas de MLPs podem conter diversas camadas intermediárias, mas em aplicações práticas, é comum que se empregue apenas uma ou duas (HAYKIN, 2008).

$$y_{in_j} = \left(\sum_{i=1}^n w_{ij} \times x_i \right) + b_j \quad (1)$$

Em redes MLP, geralmente são usadas funções que apresentam imagem no intervalo (0,1) ou (-1,1), como a tangente hiperbólica ou a função sigmóide. O valor resultante da função de ativação é a saída do neurônio que é, então, passado à próxima camada. Dessa forma, é importante que as entradas da rede sejam normalizadas dentro do intervalo válido da função.

A última camada recebe este sinal, transformado-o e produz a resposta da rede, geralmente por meio de combinações lineares com os pesos w_{js} (SIQUEIRA, 2013) (equação (2)).

$$y_{in_s} = \left(\sum_{j=1}^k w_{js} \times f(y_{in_j}) + b_s \right) \quad (2)$$

No neurônio de saída, substitui-se f por f_s , tendo em vista que essa função costuma ser linear (equação (3)). Dessa forma, como o sinal de entrada foi propagado da camada de entrada em sentido à camada de saída, a rede é tipo *feedforward*. Além disso, os neurônios da mesma camada são desconectados, enquanto os das camadas disjuntas trocam informações (SIQUEIRA; LUNA, 2019). Dessa forma, a saída da rede será Y dado pela equação 3.

$$Y = f_s\{y_{in_s}\} \quad (3)$$

em que:

Y : saída da rede;

f_s : função de ativação da camada de saída;

f : função de ativação da camada oculta;

x_i : sinal de entrada;

n : número de neurônios na camada de entrada;

i : índice de contagem dos neurônios da camada de entrada;

w_{ij} : peso entre cada neurônio de entrada i para o neurônio j da camada oculta;

j : índice de contagem dos neurônios da camada oculta;

k : número de neurônios na camada oculta;

b_j : viés de cada neurônio j da camada oculta;

w_{js} : peso entre cada neurônio j da camada oculta para o neurônio s da camada de saída;

b_s : viés de cada neurônio s da camada de saída;

Nesse sentido, treinar uma RNA significa usar um algoritmo para ajustar os pesos dos neurônios. A maneira mais conhecida de resolver isso em um MLP é com o uso de um algoritmo de retropropagação (conhecido como *backpropagation*), em que a variável que computa o erro do modelo (diferença entre o valor esperado e o valor obtido) é enviada de volta para a rede no sentido contrário ao envio dos sinais de entrada, para permitir a correção dos pesos das conexões, consistindo em duas fases:

1-) *Propagação*: dados de entrada são aplicados à entrada da rede, se propagando pelas próximas camadas e, finalmente, produzindo um conjunto de saídas. Nesse passo não há modificação dos pesos.

2-) *Retropropagação*: a resposta conseguida no passo de propagação é utilizada junto com o dado de saída conhecido, para produzir um sinal de erro, que é, então, retropropagado pela rede e utilizado para modificar os pesos.

Durante o treinamento *backpropagation*, os valores dos pesos w são modificados de modo supervisionado (com um grupo de dados já conhecidos como referência). Para cada conexão o novo peso pode ser encontrado aplicando uma correção Δw ao peso atual com objetivo de minimizar o erro.

Durante a busca pelos melhores parâmetros (número de neurônios na camada oculta e pesos das conexões), o algoritmo é rodado repetidamente para diferentes valores dos parâmetros. Para cada parâmetro o algoritmo funciona repetidas vezes, onde cada rodada é chamada de época, até ser alcançado um critério de parada. Este critério pode ser definido como um número máximo de épocas a serem realizadas ou um valor de erro a ser alcançado.

Contudo, o uso do erro encontrado como critério ao se avaliar o comportamento da rede em relação aos dados utilizados em seu treinamento, pode levar a uma situação indesejada, pois existe a possibilidade do modelo se ajustar excessivamente ao conjunto de teste. Conseqüentemente, o modelo apresentará um valor de erro que não representa a real capacidade de generalização dessa configuração. Para contornar este problema, usualmente utiliza-se de uma parte do conjunto de dados (15%), nomeado conjunto de validação, para avaliar o comportamento da rede em dados que não serão utilizados para o treinamento. Para cada época de treinamento da rede e ajuste dos pesos é feita uma avaliação da qualidade do resultado, utilizando estes dados que não fizeram parte do treinamento. Com isso, é possível avaliar, paralelamente ao treinamento, a capacidade de generalização da rede (HAYKIN, 2008).

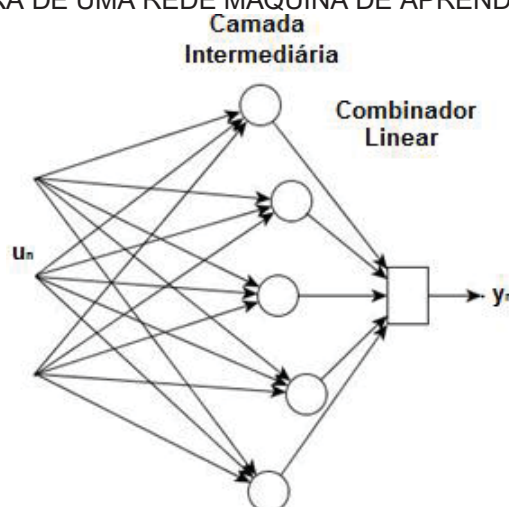
Por fim, uma terceira parte do conjunto de dados (15%) é utilizada para testar o desempenho da rede otimizada.

2.5.3 Máquinas de Aprendizado Extremo (ELM)

As ELM são modelos neurais avançados, com uma única camada oculta e *feedforward* (HAYKIN, 2008; HUANG *et al.*, 2015). Essa estrutura é bastante semelhante à MLP clássica, sendo o processo de treinamento a principal diferença (SIQUEIRA *et al.*, 2018). Em uma ELM, os neurônios intermediários têm pesos gerados aleatoriamente e não são ajustados durante o treinamento. Um método analítico é utilizado na determinação dos pesos da camada de saída, não precisando dos métodos iterativos baseados no gradiente descendente. A inserção de novos neurônios na camada oculta leva a uma diminuição no erro de saída (SIQUEIRA *et al.*, 2014). As vantagens da utilização desse método são a sua velocidade de treinamento que, segundo Huang, Zhu, e Siew (2006) pode ser milhares de vezes mais rápido que o treinamento via *Backpropagation*.

A principal maneira de superar essa tarefa é por meio de uma solução de um problema de otimização via mínimos quadrados, baseada no paradigma supervisionado, isto é, com a utilização de um sinal de referência. Esta característica faz com que o ajuste dos pesos da rede seja rápido e eficiente computacionalmente (HUANG *et al.*, 2015). A FIGURA 5 apresenta um esquema da ELM, na qual o vetor $u_n = [u_n, u_{n-1}, \dots, u_{n-k+1}]^T$ contém o sinal de entrada, sendo $k = 0, 1, \dots, K$ a variável que referencia o neurônio, e $n = 0, 1, \dots, N$ a variável de entrada que chega até o mesmo.

FIGURA 5 – ESTRUTURA DE UMA REDE MÁQUINA DE APRENDIZADO EXTREMO (ELM)



Fonte: Siqueira (2013).

Os dados são transmitidos para os neurônios de saída por meio de combinações não lineares, com os coeficientes especificados na matriz W^h , cujas ativações são calculadas, de acordo com Huang, Zhu, e Siew (2006), pela equação (4).

$$x_n^h = f^h(W^h \mathbf{u}_n + \mathbf{b}) \quad (4)$$

sendo que, \mathbf{b} é o *bias* de cada neurônio e $f^h(\cdot)$ é a função de ativação dos neurônios intermediários. Tais ativações são linearmente combinadas para produzir a saída da rede, dada pela equação (5), sendo que, W^{out} é a matriz dos pesos da camada de saída.

$$y = W^{out} x_n^h \quad (5)$$

O treinamento da ELM é equivalente a resolver o problema de otimização da utilizando o Método da Pseudo Inversa de *Moore-Penrose*.

Classicamente o conceito de matriz inversa diz que se uma matriz A tem uma matriz inversa A^{-1} essa matriz deve necessariamente ser quadrada e possuir um determinante diferente de zero, ou ainda, deve possuir linhas e colunas linearmente independentes.

Para solução de muitos problemas envolvendo matrizes (por exemplo, $Ax = b$) as propriedades das matrizes inversas são usadas para gerar soluções. No caso de existir a inversa de uma matriz, a solução dessa equação existe e pode ser dada por $x = A^{-1}b$. Porém, existem diversas situações em que os sistemas apresentam uma matriz não invertível ou não quadrada impossibilitando a solução utilizando o método mais simples. Para solucionar problemas desse tipo é necessária outra abordagem que pode envolver o uso de inversas generalizada (DUARTE, 1996).

Dessa forma *E. H. Moore* em (em 1920) e *R. Penrose* (anos mais tarde) desenvolveram a denominada Inversa Generalizada de *Moore-Penrose* ou pseudo-inversa (SOUZA, 1988). Essa matriz é definida como a matriz G que satisfaz as seguintes condições (Equações 6 a 9):

$$AGA = A \quad (6)$$

$$GAG = G \quad (7)$$

$$AG = (GA)^t \quad (8)$$

$$GA = (AG)^t \quad (9)$$

E pode ser definida pela Equação (10), sendo que, A^\dagger é a pseudo-inversa e A^* é a matriz transposta ou a matriz adjunta de A .

$$A^\dagger = (A^*A)^{-1}A^* \quad (10)$$

Dessa forma, os pesos da camada de saída podem ser obtidos por uma solução fechada pelo operador de Moore-Penrose de acordo com a equação 11.

$$W^{out} = (x_h^T x_n)^{-1} x_h^T d \quad (11)$$

onde x_h é a matriz de saídas da camada oculta, T_s é o número de amostras de treinamento, $(x_h^T x_n)^{-1} x_h^T$ é a pseudoinversa de x_h e d contém as saídas desejadas.

2.5.4 Redes Neurais com Estados de Eco (ESN)

As ESN são uma arquitetura de RNA, com alta similaridade com a ELM, no que diz respeito à estrutura e ao processo de treinamento. No entanto, diferentemente das redes mencionadas anteriormente, que tinham um sistema *feedforward*, este é um modelo recorrente, pois apresenta *loops* de informações de *feedback*, ou seja, são munidas de laços de realimentação, originando uma memória intrínseca, o que pode ser particularmente favorável em problemas que envolvam dependência temporal entre as amostras, como tarefas dinâmicas ou de previsão de séries temporais.

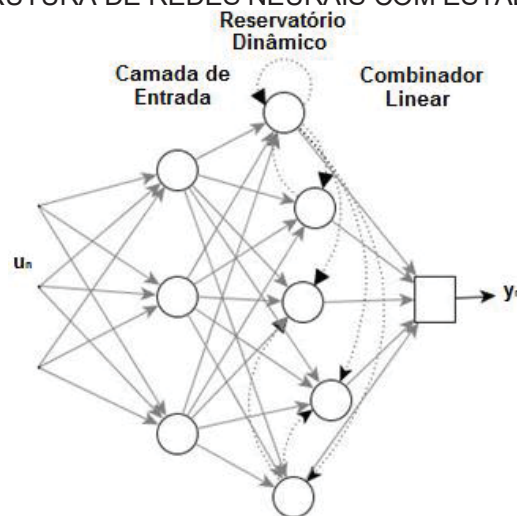
Nesse caso, a camada oculta, denominada reservatório dinâmico, tem essa recorrência (JAEGER, 2001, 2002). Jaeger (2001, 2002) demonstraram que o reservatório é uma transformação não-linear, influenciada pelas amostras recentes

do sinal de entrada. Portanto, é possível escolher os pesos antecipadamente, caso as condições específicas sejam respeitadas.

A principal dificuldade na aplicação de Redes Recorrentes Clássicas é, sem dúvida, o seu treinamento. Esse problema é contornado de forma similar ao caso das ELMs, sua camada intermediária (ou reservatório de dinâmicas) composta por neurônios não lineares e que contém laços de realimentação, permanece sem ser ajustada. O processo de treinamento, é similar ao da rede ELM, envolve encontrar os coeficientes de um combinador linear baseado em um problema de mínimos quadrados com sinal de referência (BOCCATO *et al.*, 2012).

A FIGURA 6 mostra a estrutura genérica de uma ESN, na qual o vetor de entradas é novamente $u_n = [u_n, u_{n-1}, \dots, u_{n-k+1}]^T$, que são transmitidas da camada de entrada W^{in} para o reservatório de dinâmicas por meio de combinações não lineares.

FIGURA 6 – ESTRUTURA DE REDES NEURAIIS COM ESTADOS DE ECO (ESN)



Fonte: Siqueira (2013).

O vetor de estados de eco x_n é formado pela saída dos neurônios intermediários presentes na matriz W , a qual contém os laços de recursão e são calculados pela equação (12), sendo que, $f(.) = (f_1(.), f_2(.), \dots, f_N(.))$ contém as ativações dos neurônios do reservatório.

$$x_{n+1} = f(W^{in}u_{n+1} + Wx_n) \quad (12)$$

A saída da rede é o vetor y_n calculado pela equação (13), sendo que, $f^{out}(\cdot) = (f_1^{out}(\cdot), f_2^{out}(\cdot), \dots, f_N^{out}(\cdot))$ são as funções de ativação dos neurônios da camada de saída.

$$y_{n+1} = f^{out}(W^{out}x_{n+1}) \quad (13)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 LOCAL DE AMOSTRAGEM

O Museu Histórico de Londrina, Paraná, foi escolhido como local para realizar as amostragens deste estudo (FIGURA 7).

FIGURA 7 - LOCAL DE AMOSTRAGEM (EM VERMELHO), E UTFPR (EM AMARELO) NA CIDADE DE LONDRINA, PARANÁ



FONTE: Imagem de satélite obtida com permissão de Esri, DigitalGlobe, GeoEye, EarthstarGeographics, CNES/Airbus DS, USDA, USGS, AEX, Getmapping, Aerogrid, IGN, IGP, swisstopo, and the GIS User Community (2019).

O Museu se localiza nas coordenadas $23^{\circ}18'29''S$ $51^{\circ}09'35.1''W$ em uma altitude de 608 metros. O local de amostragem está situado na região central da cidade de Londrina, a qual registra nos horários de pico, trânsito intenso entre 746 e 1.300 veículos por hora. Nas proximidades está localizada a estação de ônibus central da cidade, responsável por transportar aproximadamente 45 milhões de passageiros por ano. Os 400 ônibus que transitam na estação possuem em média 5 anos de

fabricação e são abastecidos com Diesel S500 e S10, respectivamente 500 e 10 ppm de enxofre em sua composição (CMTU, 2015; IPPUL, 2016).

A cidade de Londrina possui uma área de aproximadamente 1.652 km² com uma população de 569.733 habitantes (IBGE, 2019), e quase 400 mil veículos registrados, sendo 59% veículos leves, 18% motos e 15% veículos pesados (DENATRAN, 2019). O Produto Interno Bruto da região metropolitana de Londrina é composto por Serviços (40%), Agricultura e Pecuária (23%), Indústria (19%), Administração e Educação (18%) (IBGE, 2017). O clima de Londrina é subtropical com as maiores temperaturas de dezembro a março (em média 24 °C), e as menores temperaturas de maio a agosto (em média 16 °C).

3.2 AMOSTRAGEM DE MP_{2,5}

O material particulado foi coletado diariamente em um filtro de polycarbonato nucleopore®, da marca Whatman, material inerte e praticamente livre de substâncias de interesse, reduzindo assim a possibilidade de interferências nas análises químicas do material amostrado. Os filtros foram armazenados individualmente em placas de Petri, protegidos por um tubete com capacidade de 10 filtros, cada um, mais um filtro chamado de “branco”.

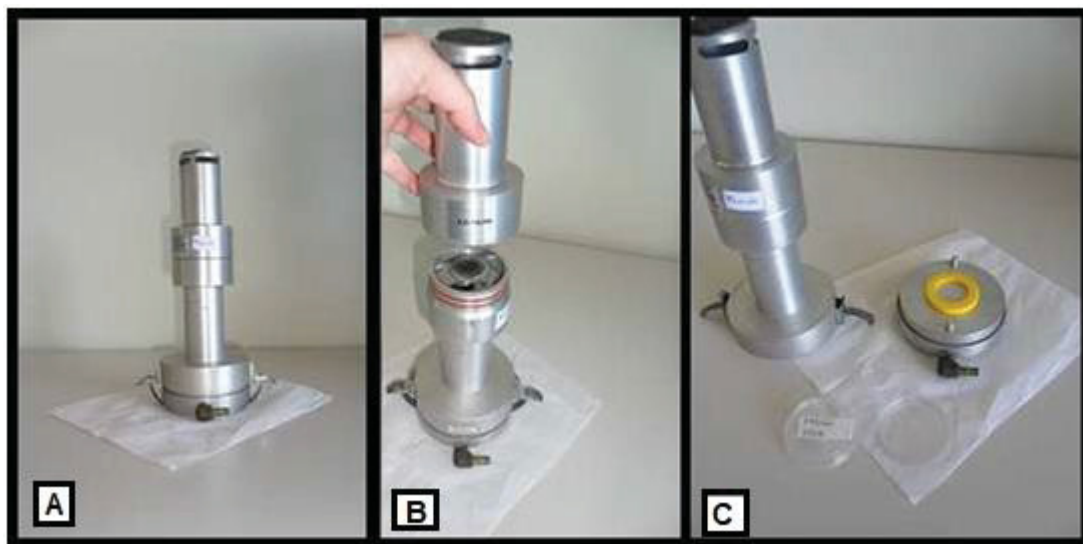
A amostragem ocorreu de setembro de 2014 a fevereiro de 2015, e de junho de 2015 a julho de 2016. Para a coleta do MP_{2,5}, utilizou-se o impactador inercial do tipo Harvard, desenvolvido pela Escola de Saúde Pública de Harvard, conectado a uma bomba de vácuo, um horímetro, um medidor de vazão e um fluxímetro.

O impactador foi desenvolvido para amostrar ar pela parte superior do equipamento (FIGURA 8a) de uma forma que seja acelerado em direção a um disco poroso (FIGURA 8b). As partículas presentes no ar com tamanho aerodinâmico acima do tamanho de interesse impactam no disco poroso, e são aderidas por uma fina camada de óleo mineral presente. O restante das partículas desvia do disco e são depositadas em um filtro de polycarbonato na parte inferior do impactador (FIGURA 8c). O ajuste da vazão de ar permite a determinação do ponto de corte do tamanho das partículas amostradas.

Para a coleta de MP_{2,5}, ajustou-se a bomba de vácuo à vazão de 10 L·min⁻¹ e o amostrador foi posicionado a dois metros de altura acima do solo, pois por este

estudo se tratar de um estudo de efeitos na saúde humana, essa seria a altura próxima a camada de respiração de um ser humano (USEPA, 2008).

FIGURA 8 – A: AMOSTRADOR INERCIAL HARVARD; B: DISCO IMPACTADOR DE SEPARAÇÃO DE DIFERENTES TAMANHOS DE PARTÍCULAS; C: FILTRO DE AMOSTRAGEM PRESO A UM ANEL SUPORTE PARA MANUSEIO EM CAMPO E SEU LOCAL DE POSICIONAMENTO NO AMOSTRADOR.



Fonte: A autora.

A amostragem foi realizada por um aluno de iniciação científica sob orientação de um professor colaborador do grupo de pesquisas, residentes em Londrina, e pertencentes ao curso de engenharia ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (campus Londrina). Inicialmente, de 2014 até fevereiro de 2015, a amostragem foi realizada pelo discente Víctor Sá, e pelo docente Admir Crésó Targino. De junho de 2015 até julho de 2016, a discente Rafaela Gallindo e a docente Leila Droprinchinski Martins foram responsáveis pela amostragem. Os equipamentos foram levados até Londrina, instalados e foi feito um treinamento com os responsáveis pela amostragem.

3.3 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DO $MP_{2,5}$

Obteve-se a concentração mássica do $MP_{2,5}$ a partir da análise gravimétrica, que consiste na pesagem do filtro antes e depois da coleta do MP, realizada para quantificar a massa do material depositado. Com a obtenção da massa depositada e, conhecendo-se o volume total de ar amostrado no coletor de MP, é possível

calcular a concentração média de $MP_{2,5}$ no ar. Para a pesagem dos filtros empregou-se uma microbalança com o uso de um eliminador eletrostático.

A sala de pesagem possui controle de temperatura (20 °C), e durante a pesagem é feito controle da umidade (50%) com o uso de um desumidificador. Além disso, os filtros foram mantidos nestas condições durante 24 horas antes de cada pesagem para ambientação. Para prevenir qualquer tipo de contaminação e atender a tais critérios, os filtros foram mantidos em um dessecador nesse período.

Antes da pesagem dos filtros já amostrados, cada filtro foi observado quanto à possível contaminação de manuseio, presença de insetos ou folhas, ou não homogeneidade de deposição. Essas verificações são feitas com o intuito de garantir que somente as partículas de interesse serão pesadas e analisadas. Para o cálculo da concentração do material particulado, utilizou-se a equação (14)

$$MP_{2,5}(\mu g \cdot m^{-3}) = \frac{\text{Massa Depositada}(\mu g) \times 1000}{\text{Vazão}(10 L \cdot \text{min}^{-1}) \times \text{Período de Coleta}(\text{min})} \quad (14)$$

3.4 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO INORGÂNICA TOTAL DO $MP_{2,5}$

A concentração elementar total de cada filtro foi obtida pela técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X por energia dispersiva (EDXRF). Para a determinação da concentração elementar do $MP_{2,5}$ será utilizado o Espectrômetro de Bancada EDXRF MiniPal 4, PANalytical.

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios X é usada para determinações rápidas e quantitativas de todos os elementos, exceto os mais leves, e análises qualitativas de elementos de número atômico acima do oxigênio. Além disso, trata-se de uma análise não destrutiva de materiais sólidos (pastilhas, pós ou filtrados) e líquidos necessitando de pouco ou nenhum preparo de amostra.

Em princípio, quando um elemento de uma amostra é excitado com raios X, os elétrons desse elemento tendem a ser excitados para camadas atômicas superiores. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios X, o qual apresenta característica energética bem definida para cada elemento (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). Ao se medir as diferentes energias emitidas pela amostra é possível então se determinar quais elementos estão presentes (análise qualitativa). A intensidade de

cada energia característica emitida permite saber quanto de cada elemento está presente na amostra.

A relação entre o número de contagens de um determinado elemento com a concentração deste deve ser determinada empiricamente com um conjunto de padrões semelhantes à composição da amostra. A partir disso é possível determinar a curva de calibração analítica do equipamento. Devido às pequenas concentrações dos elementos nas amostras de aerossol, a diminuição da radiação de fundo é importante para obtenção de resultados mais precisos e exatos, com baixos desvios padrões. Elementos presentes no ar podem gerar radiação de fundo, o que justifica o uso de gás hélio, por ser um gás nobre, é um elemento não detectável pela técnica de fluorescência de raios X (SHI, *et al.* 2011).

Para a determinação da concentração total dos metais estudados no MP_{2,5} utilizou-se o espectrômetro de fluorescência de raios X MiniPal 4 (PANalytical, Almelo, The Netherlands). A partir de padrões de aerossol específicos semelhantes à composição da amostra obtiveram-se as curvas de calibração. Os padrões foram gerados e certificados pela MICROMATTER™ em membranas de policarbonato da marca Nucleopore®, membrana também utilizada nas amostras.

3.5 DETERMINAÇÃO DE BLACK CARBON (BC)

Para obtenção da concentração de *blackcarbon* (BC), utilizou-se o transmissômetro SootScan OT21. O OT21 mede indiretamente a absorção óptica das partículas depositadas. A medida quantitativa de BC é obtida empregando-se uma lâmpada, fonte de comprimento de onda operando em 880 nm e o detector que mede a quantidade de luz que atravessou o filtro (pelo processo de transmissão).

Ao analisar o filtro amostrado, obtém-se um valor de atenuação que é proporcional à densidade de BC no filtro, ou seja, quanto mais limpo (branco) o filtro, menor é a atenuação, ou maior é a quantidade de luz transmitida pelo filtro. Além disso, para cada tipo de filtro usado na amostragem (por exemplo, policarbonato, quartzo, etc.) é necessário o uso de uma constante, denominado sigma, que representa o potencial de transmitância do material do material do filtro utilizado na amostragem e conseqüentemente na análise, relacionando a refletividade do material do filtro. O sigma para o filtro de policarbonato é 8,3.

A equação (15) foi usada para o cálculo da concentração de BC amostrado na amostra de aerossol, onde ATN é o valor de atenuação medida pela lâmpada de comprimento de onda do Infravermelho, Vol é o volume de ar em metros cúbicos que passou pelo amostrador no período de amostragem, Área é o valor da área útil do filtro que o MP foi depositado em centímetros quadrados (para o filtro de 37 mm de diâmetro é usado o valor de 30 mm de diâmetro para calcular a área).

$$BC(\mu g \cdot m^3) = \frac{\text{Área útil}(cm^2) \times ATN (\mu g \cdot cm^{-2})}{\text{Volume}(m^3) \times \text{Sigma}} \quad (15)$$

3.6 ENSAIO DE BIOACESSIBILIDADE E ANÁLISE DA FRAÇÃO SOLÚVEL

O teste *in vitro* foi realizado com as amostras de MP_{2,5} de forma a simular o processo de inalação e solubilização do aerossol atmosférico no pulmão e subsequente transporte no corpo humano.

A Bioacessibilidade (%) de cada elemento estudado foi obtida como a razão percentual entre a concentração mássica solubilizada do elemento no fluido pulmonar em relação a sua concentração mássica total obtida por EDXRF.

Devido a complexidade de todo o processo do teste *in vitro* estão descritos em subitens: os reagentes utilizados durante todo o procedimento experimental, as etapas do ensaio *in vitro*, e o procedimento de análise da fração solúvel do MP_{2,5} no fluido pulmonar artificial.

3.6.1 Reagentes

Todos os reagentes químicos utilizados são de pureza analítica (PA) e água ultrapura foi obtida a partir do sistema de purificação Aquapur Evolution (18,2 MΩ cm, Permutation, Brasil). Todos os materiais utilizados no preparo de amostras, soluções e análises foram previamente descontaminados em banho contendo 10% v/v de HNO₃ por 24 horas em seguida enxague com água ultrapura, sendo colocados para secar em local sem contato com poeira e superfícies metálicas. As soluções preparadas foram armazenadas em frascos de polietileno e mantidas em geladeira.

3.6.2 Procedimento experimental

Considerando os elementos detectados pela técnica de EDXRF nas amostras de MP_{2,5} em Londrina, e as concentrações obtidas para cada um desses, que refletem a concentração total dos elementos presente nas amostras, foi avaliada a viabilidade do estudo de biocessibilidade. Essa avaliação foi feita considerando-se a massa total encontrada de cada elemento estudado (μg), um mínimo valor esperado de solubilização desse elemento no fluido pulmonar (10%), e o volume de diluição de forma que permitisse que a concentração mínima esperada estivesse acima do limite de quantificação do método de análise da fração solubilizada. Dessa forma, determinou-se que os elementos Cu, Mn e Pb possuíam a viabilidade necessária para o ensaio de bioacessibilidade nas amostras de Londrina.

O fluido pulmonar artificial ALF foi sintetizado segundo Colombo, Monhemius e Plant (2008). Os reagentes químicos foram adicionados em um balão volumétrico de 1 litro na ordem listada na TABELA 1 para se evitar possíveis precipitações. Além disso, devido a alta carga orgânica desse fluido, a adição de cada reagente foi feita em um béquer com um pouco de água ultrapura e agitação manual até que ocorresse a total solubilização do composto. Somente após a completa solubilização a solução era adicionada no balão volumétrico, e o procedimento era repetido para o reagente seguinte. Depois da adição de todos os reagentes, o balão volumétrico foi completado com água ultrapura até o menisco. Por fim, o pH do fluido pulmonar foi ajustado a $4,50 \pm 0,02$ com adição de hidróxido de sódio 2,5 M e sendo monitorado com o auxílio de um pHmetro. A solução do fluido pulmonar sintético ALF após preparo foi mantida em refrigeração.

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO (g·L⁻¹) DO FLUIDO ARTIFICIAL ALF

Composição química (g·L ⁻¹)		ALF
Cloreto de Magnésio	MgCl ₂	0,050
Cloreto de Sódio	NaCl	3,21
Cloreto de Potássio	KCl	–
Fosfato de sódio dihidratado	Na ₂ HPO ₄	0,071
Sulfato de sódio	Na ₂ SO ₄	0,039
Cloreto de cálcio dihidratado	CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,128
Acetato de sódio	C ₂ H ₃ O ₂ Na	–
Bicarbonato de sódio	NaHCO ₃	–
Citrato de sódio dihidratado	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ·2H ₂ O	0,077
Hidróxido de sódio	NaOH	6,00
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	20,8
Glicina	H ₂ NCH ₂ COOH	0,059
Tartarato de sódio dihidratado	C ₄ H ₄ O ₆ Na ₂ ·2H ₂ O	0,090
Lactato de sódio	C ₃ H ₅ NaO ₃	0,085
Piruvato de sódio	C ₃ H ₃ O ₃ Na	0,086
pH		4,5

FONTE: Colombo, Monhemius, e Plant (2008).

FIGURA 9 - AMOSTRAS DE MP_{2,5} INSERIDAS EM TUBOS TIPO FALCON UTILIZADOS NO ENSAIO *IN VITRO* DE BIOACESSIBILIDADE COM FLUIDO ALF

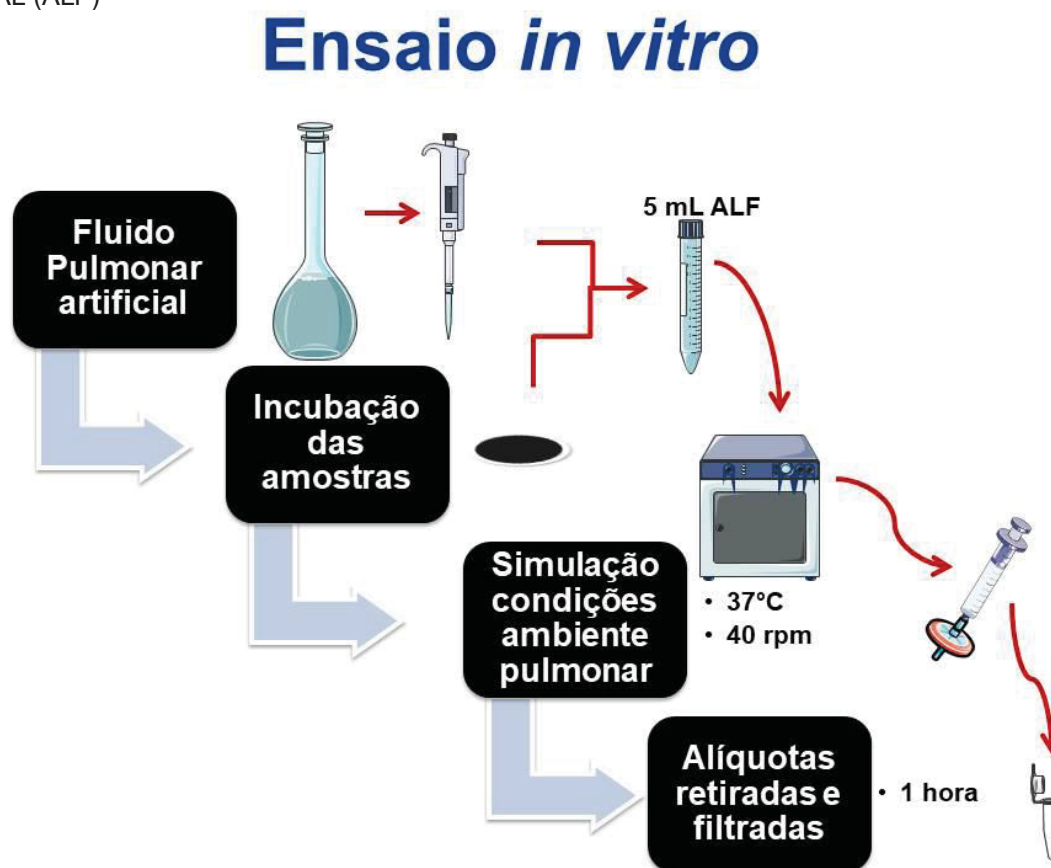


Fonte: A autora.

Na sequência, realizou-se a incubação tanto dos filtros amostrado de MP_{2,5} quanto dos filtros brancos em 5 mL de ALF. Os filtros foram inseridos em tubos tipo Falcon de modo que os filtros estivessem dentro do recipiente com a face amostrada para dentro do tubo em contato com o fluido, e sem que o filtro as partes do filtro se sobrepusessem de forma que impedisse a solução ALF de manter contato com todas as partes amostradas do filtro, como pode ser visto na FIGURA 9. Os tubos foram agitados 3 vezes manualmente para homogeneizar a solução com o filtro amostrado já adicionado. Contudo, para que a solubilização ocorresse de forma natural, as amostras incubadas não foram submetidas a nenhum procedimento de extração, como banho de ultrassom ou vortex, deixando somente que a solução pulmonar artificial mantivesse contato com as partículas impactadas no filtro.

Os tubos com as amostras e o fluido pulmonar foram colocados em uma incubadora de agitação orbital da marca Quimis (modelo Q816M20), nas condições de 37 °C e sem luminosidade simulando o ambiente pulmonar, além de 40 rpm de agitação evitando deposição das partículas. Após 1 hora do período de incubação, uma alíquota de 1 mL foi retirada de cada amostra e filtrada utilizando filtros de seringa de fluoreto de polivinilideno (PVDF) (poro de 0,22 µm), de modo que a fração solubilizada do MP_{2,5} fosse separada da fração não solubilizada (sólidos), e, portanto, garantindo que não houvesse mudança na concentração das partículas solubilizadas. Todo o procedimento experimental do ensaio *in vitro* está exemplificado na FIGURA 10 por meio de um fluxograma.

FIGURA 10 - FLUXOGRAMA DO ENSAIO *IN VITRO* DE AVALIAÇÃO DA BIOACESSIBILIDADE DE Cu, Pb E Mn OBTIDOS DE AMOSTRAS DE MP_{2,5} EM LONDRINA NO FLUIDO PULMONAR ARTIFICIAL (ALF)



FONTE: A autora.

3.6.3 Análise da fração solúvel do MP_{2,5} no fluido pulmonar artificial

Para fluidos biológicos, um dos métodos de análise de metais mais utilizados é a espectroscopia de absorção atômica com forno de grafite. A análise de elementos traços em fluidos biológicos necessita de limites de detecção baixos, como ppb ou ppm, e baixo volume para análise, o que é atendido por esta técnica (HSIANG; SUNG; HUANG, 2004; IVANENKO *et al.*, 2011). Uma vantagem dessa técnica se refere a não necessidade de tratamento prévio da amostra, pois tratamentos químicos e térmicos podem ser realizados durante as etapas de aquecimento do forno de grafite (WELZ; SPERLING, 1999).

Empregou-se o método de espectroscopia de absorção atômica com forno de grafite para a determinação da concentração elementar solubilizada no fluido pulmonar artificial. Para tal utilizou-se um AA-6800 Shimadzu, com corrente de gás Argônio para purga (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009), uma lâmpada de deutério

para reduzir interferências e um amostrador automático da mesma marca. Foram utilizados como atomizadores eletrotérmicos tubos de grafite longitudinais com recobrimento pirolítico (produzido pela decomposição térmica de um vapor orgânico (gás metano) que sela a superfície original, porosa e absorvente de átomos), gerando uma superfície com baixa permeabilidade e alta resistência ao ataque químico (IVANENKO *et al.*, 2011).

Para as fontes de emissão de radiação foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco (Photonics) nos respectivos comprimentos de onda: 324,8 nm para Cu, 283,3 nm para Pb, e 279,5 nm para Mn. Para as quantificações dos analitos empregou-se a área do pico da absorbância integrada (sinal transiente da absorbância no tempo). Foram utilizados volumes de injeção de 20 μL para amostras e soluções padrões de calibração, e 5 μL de modificador químico de Pd e Mg em diferentes níveis de concentração. As condições instrumentais otimizadas para os elementos quantificados estão apresentadas na TABELA 2.

TABELA 2 - PROGRAMA DE AQUECIMENTO PARA A DETERMINAÇÃO DIRETA DE Cu, Pb, E Mn EM AMOSTRAS DE FLUIDO LISOSSOMAL ARTIFICIAL POR GF AAS: 1100 °C (Cu), 1200 °C (Mn), 1150 °C (Pb). B: 2100 °C (Cu), 2200 °C (Mn), 2000 °C (Pb)

Etapa	Temperatura (°C)	Tempo rampa (s)	Tempo plataforma (s)	Fluxogás (L·min ⁻¹)
Secagem 1	85	5	0	0,1
Secagem 2	110	50	0	0,1
Pirólise 1	T _{pyr} ^a	10	10	1
Pirólise 2	T _{pyr} ^a	0	3	0
Atomização	T _{atom} ^b	0	3	0
Limpeza	2.500	0	2	1

FONTES: A autora.

As soluções padrão de calibração foram preparadas a partir de diluições apropriadas de soluções estoque contendo 1000 mg·L⁻¹ de Cu, Pb e Mn (SpecSol, Brasil) em 1% (v/v) HNO₃ ultrapuro. Soluções de Pd(NO₃)₂ e Mg(NO₃)₂ em diferentes níveis de concentração foram utilizadas como modificadores químicos para a determinação dos analitos no GF AAS a partir da diluição da solução estoque contendo 10 g·L⁻¹ em 1% (v/v) HNO₃ ultrapuro de Pd(NO₃)₂ e Mg(NO₃)₂. As soluções estoque 10 g·L⁻¹ de Pd(NO₃)₂ e Mg(NO₃)₂ foram preparadas em frascos

separados pela respectiva dissolução de 0,6259 g de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA), e 2,6709 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) em 25 mL de solução 1% (v/v) HNO_3 ultrapuro.

Empregou-se para determinação de Cu, Pb e Mn na matriz fluido lisossomal artificial o modificador químico nas quantidades de 5 μg Pd e 0,5 μg Mg, 5 μg Pd e 3 μg Mg, e se 2 μg Mg respectivamente.

Os limites de detecção obtidos foram 0,4, 2,9 e 0,3 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; e os limites de quantificação foram 1,5, 9,8 e 1,2 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ para Cu, Pb, e Mn, respectivamente. A precisão e a repetibilidade dos métodos analíticos foram avaliadas por meio de experimentos de adição e recuperação da solução padrão dos elementos (Cu, Pb, and Mn) no fluido pulmonar ALF. A recuperação da solução de fluido pulmonar com adição de padrões para diferentes faixas das curvas de calibração foi de 91% a 109% para Cu, 82% a 108% para Pb, e 84% a 104% para Mn. Da mesma forma, os valores de repetibilidade obtidos estiveram em intervalos aceitáveis, ou seja, abaixo dos 10% de variação (EUROPEAN COMMISSION, 2002).

3.7 DETERMINAÇÃO DAS FONTES

Para determinar as fontes geradoras do $\text{MP}_{2,5}$ na região de interesse, foram aplicadas duas metodologias: o Fator de Enriquecimento, que permite a diferenciação de elementos naturais e antropogênicos, e um modelo receptor de fontes baseado na Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA).

3.7.1 Fator de Enriquecimento

A metodologia do FE foi aplicada com uso da equação (16), onde $X_{\text{experimental}}$ é a concentração do elemento analisado encontrada na amostra, $X_{\text{ref. experimental}}$ é a concentração do elemento de referência encontrada na amostra, X_{crustal} é a concentração do elemento estudado encontrada na natureza, e $X_{\text{ref. crustal}}$ é a concentração do elemento de referência encontrada na natureza (HOORNAERT; GODOI; VAN GRIEKEN, 2004; MOLNAR *et al.*, 1993).

$$FE = \left(\frac{X_{experimental}}{X_{ref. experimental}} \right) / \left(\frac{X_{crustal}}{X_{ref. crustal}} \right) \quad (16)$$

Segundo a literatura (MASON, 1966), os elementos de referência podem ser o Si, o Al ou o Fe. Quando o valor do FE é próximo a 1 a fonte do elemento é considerada natural, e quando o FE é maior que 10 a fonte do elemento pode ser considerada antropogênica (LIU *et al.*, 2003). Para o presente trabalho o Al foi escolhido como elemento de referência devido a sua presença na maior parte das amostras em relação ao Si e Fe, diminuindo a perda de dados, pois se uma amostra possui o elemento de referência abaixo do limite de quantificação, para todos os demais elementos naquela amostra não será possível calcular o FE. Os valores de concentração dos elementos na natureza foram obtidos na literatura (MASON, 1966).

3.7.2 Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA)

O perfil quantitativo das possíveis fontes de MP_{2,5} foi obtido por meio da aplicação do método clássico da Análise de Componentes Principais (ACP), e subsequentemente da aplicação da Análise de Componentes Principais Absoluta com a aplicação do software SPSS 16.0. A ACP permite a identificação das fontes enquanto a ACPA possibilita a quantificação dessas fontes. A ACP é uma ferramenta estatística que permite extrair e identificar, de um determinado conjunto de dados, informações relevantes para o seu entendimento (MATOS *et al.*, 2003), por exemplo, tributos que mais variam e se correlacionam. Além disso, tal análise permite expressar os dados e visualizar as suas tendências destacando assim, as suas semelhanças e diferenças. Uma vez que, encontrar comportamentos padrões em dados de grande dimensão (muitas amostras) pode ser difícil, a ACP reduz a dimensão dos dados originais para um conjunto de menor dimensão, chamado de Componentes Principais.

A ACP foi empregada pela obtenção da matriz de correlação M do conjunto de dados estudado (concentração de MP_{2,5}, de seus elementos e de BC), e dos autovalores e autovetores da matrix M. O autovetor com maior autovalor é a primeira

Componente Principal. E ordenando os autovetores de acordo com seus autovalores, do maior para o menor obtemos todas as componentes.

Ao relacionar ACP a investigação de poluentes atmosféricos, os autovetores representam as possíveis fontes desses poluentes, e os autovalores representam o número de variáveis explicadas para cada autovetor (TANNER; MA; YU, 2008). Dessa forma, aqueles autovalores com menor valor podem ser ignorados sem perdas, pois estes explicam uma pequena porcentagem da variação da base de dados (HAIR *et al.* 2006). Na sequência, fez-se uma transformação da matriz M por meio da rotação do sistema de coordenadas do sistema com o método VARIMAX, de forma a tornar mais clara a separação entre as componentes e simplificar a sua interpretação. O resultado dessa transformação é a Matriz de Componentes Principais Rotacionada (MCPR), a partir da qual infere-se as possíveis fontes das amostras analisadas.

A quantificação da contribuição dessas fontes para a concentração de $MP_{2,5}$ é obtida primeiro a partir da obtenção da Matriz de Escores Fatoriais, que é o peso de cada Componente Principal para cada amostra utilizada no banco de dados. Na sequência emprega-se uma regressão linear entre os Escores Fatoriais (variáveis independentes) e a concentração de $MP_{2,5}$ de cada amostra (variável dependente) (HAIR *et al.* 2006). Obtendo-se assim finalmente a concentração que cada Componente Principal (fonte identificada) contribui no total da concentração de $MP_{2,5}$.

Para a aplicação da PCA, utilizou-se a série de dados obtida para concentrações do $MP_{2,5}$, BC e cada elemento quantificado pela análise de EDXRF. Antes da aplicação, foi necessária uma seleção dos dados e análise estatística subsequente. Foram selecionadas para aplicação da PCA as amostras que tenham valores válidos de concentração de $MP_{2,5}$, BC e elementos. Além disso, para cada série de dados (massa, BC, elementos) somente foram utilizadas aquelas que apresentaram mais do que 75% de quantificação em relação ao número total de amostras.

3.8 AVALIAÇÃO DE RISCOS À SAÚDE

Para a avaliação de riscos à saúde devido aos componentes inorgânicos na cidade de Londrina, foi utilizada uma metodologia descrita pela Agência de Proteção

Ambiental dos Estados Unidos - USEPA (USEPA, 1989; USEPA, 2013), por meio do sistema de modelagem de exposição RAIS (*Risk Assessment Information System*) (RAIS, 2020).

Por meio dessa metodologia foram modelados os riscos carcinogênicos (CR–*Carcinogenic risk*), equação (17), e não carcinogênicos (HQ- *Hazard Quotient*), equação (18), de efeitos adversos que podem ocorrer na saúde humana por meio da inalação do poluente. As equações de exposição levam em conta além da concentração média de exposição do poluente, a expectativa de vida da população exposta e o período de exposição em: anos, dias por ano, e horas por dia.

$$CR = IUR \times \left(\frac{C \times ET \times EF \times ED}{24 \times 365 \times LT} \right) \quad (17)$$

$$HQ = \frac{\left(\frac{C \times ET \times EF \times ED}{24 \times 365 \times 1000 \times ED} \right)}{RFC_i} \quad (18)$$

Os parâmetros de entrada no modelo são C: Concentração dos elementos encontrados no ar ($\mu\text{g m}^{-3}$); ET: Tempo de exposição (horas dia⁻¹); EF: Frequência de exposição (dias ano⁻¹); ED: Duração da exposição (anos); LT: Expectativa de vida (anos); *RfCi*: Concentração de referência de inalação (mg m^{-3}); IUR: Risco unitário de inalação ($1 (\mu\text{g m}^{-3})^{-1}$). Os valores de *RfCi* e IUR, podem ser encontrados no endereço eletrônico da USEPA (USEPA, 1989; USEPA, 2013).

O risco carcinogênico CR é a probabilidade de um indivíduo desenvolver câncer durante a vida em relação a uma população exposta aos poluentes. De forma simplificada, o resultado do risco CR calculado com a equação (17) revela a probabilidade de quantas pessoas em uma população desenvolveriam doenças carcinogênicas devido à poluição atmosférica. Por exemplo, se o resultado obtido foi na ordem de grandeza de 10^{-4} , significa que uma pessoa para cada 10 000 tem potencial de desenvolver câncer. A partir disso, foram estabelecidos limites aceitáveis para esse risco, que foram divididos em três níveis. O primeiro, que é quando o risco é tão pequeno que pode ser considerado insignificante; o segundo, já

não é um risco tão pequeno, mas é aceitável; e o terceiro que representa um risco real necessitando de intervenção (HU *et al.*, 2011).

Alguns elementos são tratados na forma de íons para o cálculo dos riscos. O Crômio é um deles, e como tem sido comprovado, o Cr (VI) é considerado como carcinogênico para humanos, principalmente nos pulmões, enquanto o Cr (III) não apresenta tal característica (IARC, 1990). Dessa forma, um estudo determinou a especiação química do Cr no MP (SWIETLIK *et al.*, 2011). Os resultados mostraram que na área urbana a concentração de Cr (VI) se manteve de forma homogênea entre 30% e 50% da concentração de Crômio total. Assim, considerou-se no cálculo do risco à saúde, o Cr (VI) como 40% da concentração de Cr total, por ser a média dos valores encontrados no estudo citado. Para os demais elementos utilizou-se a concentração total na análise de riscos à saúde.

O risco não carcinogênico (HQ) assume que existe um determinado nível de exposição, abaixo do qual é improvável que ocorram efeitos não carcinogênicos, sendo o HQ, de forma simplificada, uma razão entre este nível de exposição (dose de referência) e a concentração do elemento encontrado como pode ser observado na equação (18). Dessa forma, para um resultado HQ abaixo de 1 o risco é insignificante de efeitos não carcinogênicos, enquanto para o HQ acima de 1 existe tal risco (HU *et al.*, 2011; 2012)

Os demais valores de entrada utilizados foram: duração da exposição à poluição (40 anos), expectativa de vida do brasileiro (76 anos) (IBGE, 2018), frequência de exposição (350 dias por ano) e o tempo de exposição (24 horas por dia). Esses valores foram usados considerando-se a representatividade da exposição que a população da área urbana da cidade estudada.

3.9 APLICAÇÃO DAS REDES NEURAIIS ARTIFICIAIS

O estudo da relação da concentração do MP fino em Londrina e internações da população foi realizado com o emprego de Redes Neurais Artificiais. Três RNAs diferentes foram aplicadas (MLP, ELM e ESN) e seus desempenhos foram comparados na predição das internações.

Os dados de saúde, considerados como variável resposta (saída) consistiram em internações hospitalares apenas em hospitais do Sistema Único de Saúde (SUS), considerando doenças respiratórias (J00-J99) e circulatórias (I00-I99) da

Classificação Internacional de Doenças (CID-10) para todas as faixas etárias (DATASUS, 2016). Como variáveis explicativas (entradas), foram consideradas as concentrações diárias de $MP_{2,5}$ medidas no presente projeto e, a temperatura média e a umidade relativa do ar diárias obtidas do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET, 2016). Os dados analisados foram do período de setembro de 2014 a dezembro de 2016. Todos os dados foram normalizados entre -1 e $+1$.

É importante considerar que uma pessoa pode ficar doente alguns dias após a exposição à poluição. Portanto, em estudos epidemiológicos, é comum investigar o impacto da poluição até sete dias após a exposição, comumente chamados de defasagem (lag) (LI *et al.*, 2015). Então, as análises foram realizadas considerando lag 0 até lag 7 (de zero a sete dias de defasagem entre a exposição e o impacto) e o melhor resultado será considerado para as demais análises realizadas.

O número de neurônios na camada oculta variou de 3 a 100 neurônios, sendo o melhor valor desse parâmetro definido como explicado anteriormente com um máximo de 500 épocas para o treinamento da MLP. A função de ativação utilizada na camada oculta das RNA testadas foi a tangente hiperbólica. No treinamento das redes ELM e ESN aplicou-se a solução dos mínimos quadrados.

Para comparar o desempenho dos três tipos de redes neurais utilizados (MLP, ELM e ESN), como métrica de erro, foram adotados o Erro Quadrático Médio (MSE, do inglês *Mean Square Error*) e o Erro Percentual Absoluto Médio (MAPE, do inglês *Mean Absolute Percentual Error*), dados, respectivamente, pelas equações 19 e 20.

$$MSE = \frac{1}{N_S} \sum_{t=1}^{N_S} (d_t - y_t)^2 \quad (19)$$

$$MAPE = \frac{1}{N_S} \sum_{t=1}^{N_S} \left| \frac{(d_t - y_t)}{d_t} \right| \quad (20)$$

Sendo que, d_t representa a saída experimental do banco de dados, y_t é a saída das redes neurais e N representa o número de dados utilizado.

Para aplicar as redes neurais mencionadas, os dados disponíveis foram divididos de acordo com o método de treinamento dos modelos. Para a MLP foram obtidos

três conjuntos: aproximadamente 70% para treinamento, 15% para validação e 15% para teste, segundo as datas a seguir: treinamento (de 10 de setembro de 2014 a 19 de dezembro de 2015 – 217 amostras, validação (de 20 de dezembro de 2015 a 01 de abril de 2016 – 50 amostras) e teste (de 03 de abril de 2016 a 07 de julho de 2016 – 50 amostras). Para a ELM e ESN, os dados foram divididos em dois grupos: aproximadamente 85% para treinamento e 15% para teste, segundo as datas a seguir: treinamento (de 10 de setembro de 2014 a 01 de abril de 2016 – 267 amostras) e teste (de 03 de abril de 2016 a 07 de julho de 2016 – 50 amostras).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE MP_{2,5}, BC E ELEMENTOS

Os resultados obtidos a partir de análise física e química das amostras diárias de MP_{2,5} na cidade de Londrina estão apresentados na TABELA 3. Os elementos químicos estão ordenados da maior concentração para a menor. Trezentas e sete amostras foram coletadas, e tiveram a sua concentração mássica determinada ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Dessas amostras, após validação de homogeneidade da deposição do material particulado, 268 amostras foram analisadas pela técnica de transmissividade para determinação da concentração de BC ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), e 172 amostras foram analisadas pela técnica de EDXRF para determinação da concentração dos elementos presentes no MP_{2,5} ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$). A concentração média de BC e dos elementos químicos correspondeu a 16% e 21% da concentração mássica total de MP_{2,5}, totalizando portando 37% da sua composição.

A concentração média anual de MP_{2,5} de $4,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ em Londrina, está abaixo tanto da antiga (WHO, 2006) quanto da nova (WHO, 2021) Diretriz da Organização Mundial da Saúde (OMS) para o Limite Médio Anual de respectivamente $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, a diretriz/legislação mais restritiva existente na atualidade. No período de um ano, o Limite Médio Diário (24 horas) foi excedido uma vez na antiga Diretriz da OMS ($24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), enquanto 6 dias excederam o novo valor da mesma Diretriz ($15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), acima do valor permitido de 3 ultrapassagens do percentil 99.

A concentração média anual de Londrina também se encontra abaixo da concentração média de MP_{2,5} de $12,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($11,0 - 16,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) no Brasil no período de 1990-2016 (RITCHIE; ROSER, 2019), e de outras cidades de médio porte em todo o mundo.

Para as cidades de médio porte brasileiras como, por exemplo, Ribeirão Preto, São José dos Campos, Piracicaba, Guaratinguetá, Taubaté, foram registradas médias anuais de 10 a $15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (CETESB, 2019). Em Denver, Estados Unidos da América (EUA), por exemplo, encontrou-se valores entre $5,7$ e $6,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (CLEMENTS *et al.*, 2014), enquanto em Genova (Itália), $22,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ foi reportado por Ariola *et al.* (2006). Em diversas cidades de médio porte no sul da Espanha (com população variando entre 250.000 e 700.00 habitantes), MP_{2,5} variou entre 18 e $37 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (AMATO *et al.*, 2014).

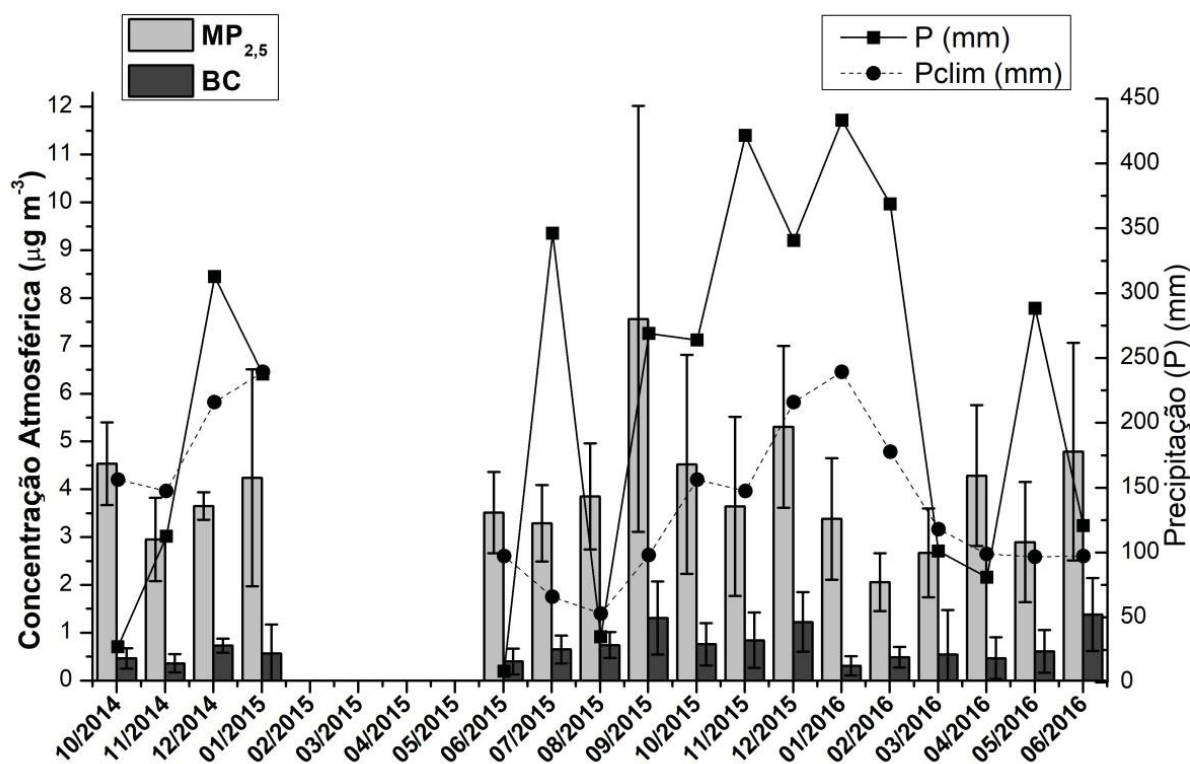
TABELA 3 - MÉDIA, DESVIO PADRÃO (D.P.) E MEDIANA DA CONCENTRAÇÃO $MP_{2,5}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), BC ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), E DOS ELEMENTOS QUÍMICOS ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$), FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE) E RISCO ELEMENTAL À SAÚDE (NÃO CARCINOGENICO (HQ) E CARCINOGENICO (CR))

	Concentração			FE	HQ	CR (10^{-5})
	Média	D.P.	Mediana			
MP_{2,5}	4,4	3,8	3,5			
BC	0,7	0,7	0,5			
Mg	285	90	281	19		
S	227	157	188	920		
Si	151	98	119	1		
Fe	57	47	40	1		
Ca	56	19	54	2		
K	49	87	0,1	1		
Mn	26	11	23	40	0,50	
Al	25	28	13	0,2	0,005	
Cu	12	6,2	10	310		
Sr	7,0	2,3	7	33		
Co	4,9	1,7	4,6	319	0,24	2,3
Ti	4,1	4,5	2,7	1		
Pb	4,0	5,7	0,1	327		0,002
Cr	1,0	1,0	0,9	19	0,001	3,0
Zn	0,50	1,4	0,1	4		
Risco Total					0,75	5,3

Um estudo anterior realizado em Londrina (BEAL *et al.*, 2017), determinou as concentrações de $MP_{2,5}$ e BC em duas estações do ano, no verão e inverno pelo período de um mês cada. As amostragens ocorreram no Campus da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) (FIGURA 7), que está localizado em uma região residencial semi-urbanizada, com áreas de agricultura no entorno, além de tráfego de veículos leves e pesados, e a uma distância de 4 km do local de amostragem do presente estudo. Foram reportadas médias de $MP_{2,5}$ e BC de $7,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e $1,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ em setembro de 2013, $4,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e $0,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ em dezembro de 2013, e $10,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e $1,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ em agosto de 2014, respectivamente.

Buscando comparar ambos os estudos, os dados de $MP_{2,5}$ e BC do presente estudo foram dispostos com concentrações médias e desvio-padrão mensal para as duas campanhas de amostragem na FIGURA 11. Apesar da concentração de $MP_{2,5}$ encontrada por Beal e colaboradores (BEAL *et al.*, 2017) ser em grande parte maior que a média encontrada no presente estudo, comparando os dados em uma base mensal (embora sejam anos diferentes), observa-se uma equivalência entre as concentrações nos dois estudos para os meses de setembro e dezembro.

FIGURA 11 - MÉDIA E DESVIO-PADRÃO MENSAL DA CONCENTRAÇÃO DE $MP_{2,5}$ E BC, PRECIPITAÇÃO NO PERÍODO DE AMOSTRAGEM (P) E PRECIPITAÇÃO HISTÓRICA (P_{clim}) EM LONDRINA

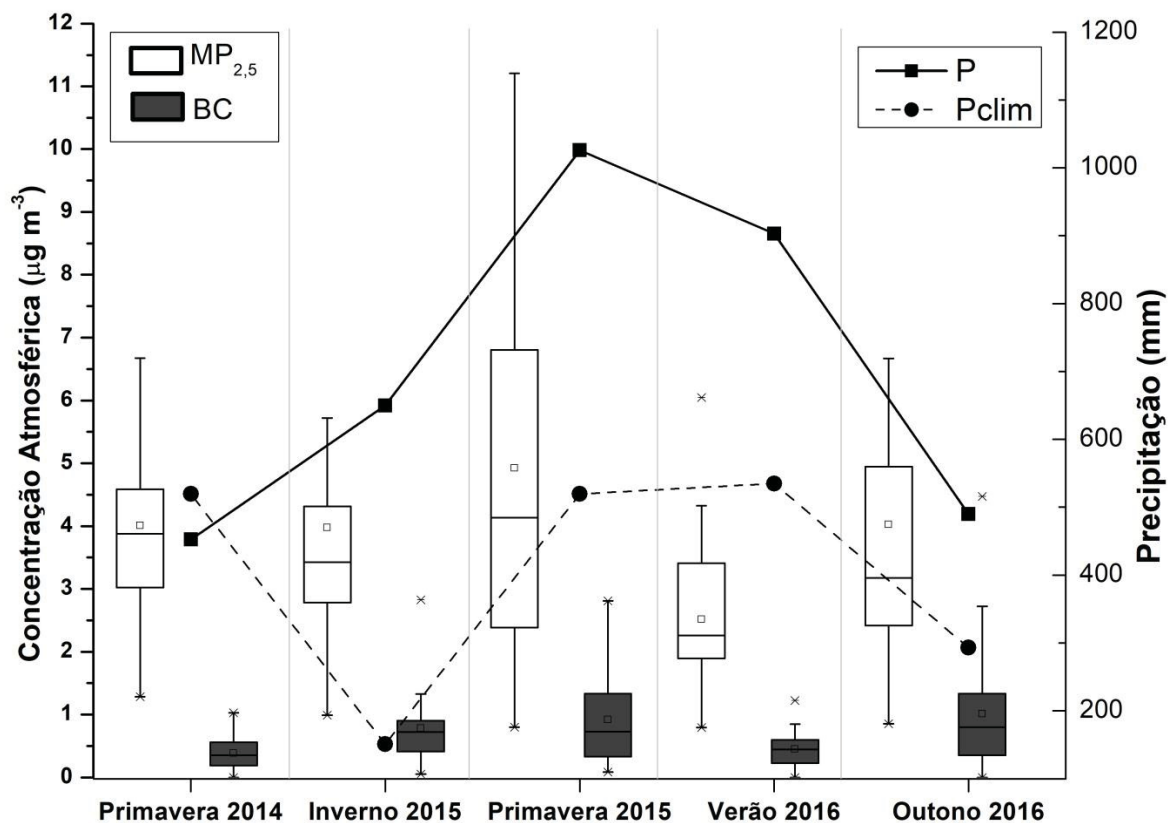


Ainda, de acordo com Ritchie e Roser (2019), em geral houve um decréscimo na concentração de $MP_{2,5}$ no Brasil desde a década de 90, apesar de um aumento ser visto novamente a partir de 2015 (aproximadamente de 10%). Essa tendência não é observada nos dados do presente estudo, que apresentam um decréscimo em média em comparação com o estudo realizado por Beal *et al.* (2017), apesar que existem limitações nessa comparação. Por exemplo, as fontes específicas das duas

localidades, variação nas fontes devido a serem anos diferentes, diferentes condições climáticas nos dois diferentes períodos de amostragem.

Uma explicação possível para a redução da concentração do $MP_{2,5}$ no presente estudo em relação ao estudo de Beal *et al.* (2017) é a interferência de variáveis meteorológicas, como a precipitação, sendo esta o principal processo natural de remoção de partículas da atmosfera. A chuva registrada no período da campanha do presente estudo foi significativamente maior que o valor médio da cidade de Londrina (Pclim na FIGURA 11 e na FIGURA 12), sendo que somente agosto de 2015 apresentou valores próximos ao valor histórico. Entre os anos de 2015 e 2016 registrou-se um período de anomalia climática devido ao El Niño, com chuvas extremas (ZANDONADI, 2020) explicando o fenômeno observado no período de amostragem. Porém, como em outros estudos, essa é somente uma variável, e não pode ser considerada a principal razão das baixas concentrações observadas.

FIGURA 12 - BOXPLOT (MEDIANA, PERCENTIS 25 E 75, E A MÉDIA (\square)) DAS CONCENTRAÇÕES DE $MP_{2,5}$ E BC, PRECIPITAÇÃO NO PERÍODO DE AMOSTRAGEM (P), E PRECIPITAÇÃO HISTÓRICA (Pclim) EM LONDRINA NAS DIFERENTES ESTAÇÕES DO ANO QUE OCORRERAM NO PERÍODO DE AMOSTRAGENS



Os valores observados no presente estudo também são similares a valores de base (medido em terraço de prédios) reportados em Londrina (KRECL *et al.*, 2018). Comparando a campanha de Beal e colaboradores (BEAL *et al.*, 2017) com o presente estudo, observa-se que localização, e, portanto, diferentes fontes de poluição, além da variação nas condições meteorológicas podem explicar as diferenças observadas.

O perfil da concentração dos elementos químicos e seus fatores de enriquecimento (FE) estão apresentados na FIGURA 13. Enquanto alguns elementos como Mg, Ca, Sr, e Co não apresentaram uma variação significativa entre as quatro estações do ano, os elementos crustais (Al, Fe, Si, Ca), principalmente, apresentaram grande variação. No trabalho de Beal e colaboradores (BEAL *et al.*, 2017), também foi registrada uma grande variação na concentração de Al, mas em uma ordem de magnitude maior em comparação com o presente estudo, evidenciando a influência de diferentes fontes no perfil químico do MP_{2,5}. No caso do estudo anterior, a maior concentração de Al no MP_{2,5} pode ser oriunda da ressuspensão de poeira devido às condições climáticas mais secas e a região no entorno do ponto de amostragem.

As concentrações de chumbo e manganês no presente estudo foram similares aos encontrados em Albuquerque, Novo México (EUA), sendo associado à fonte Poeira de Rua (KAVOURAS *et al.*, 2015). Beal *et al.* (2017), reportou concentrações 4 vezes maiores de Pb, tanto na cidade de Londrina quanto em Maringá (aproximadamente 100 km a oeste de Londrina). A concentração de Mn em amostras de MP_{2,5} foi encontrada em níveis menores em Genova (Itália) (BOVE *et al.*, 2014) e em Cuiabá (Mato Grosso), cidade de aproximadamente 600.000 habitantes cuja principal atividade é a Agricultura (SANTANNA *et al.*, 2016), apesar de valores similares de Pb terem sido reportados em Genova.

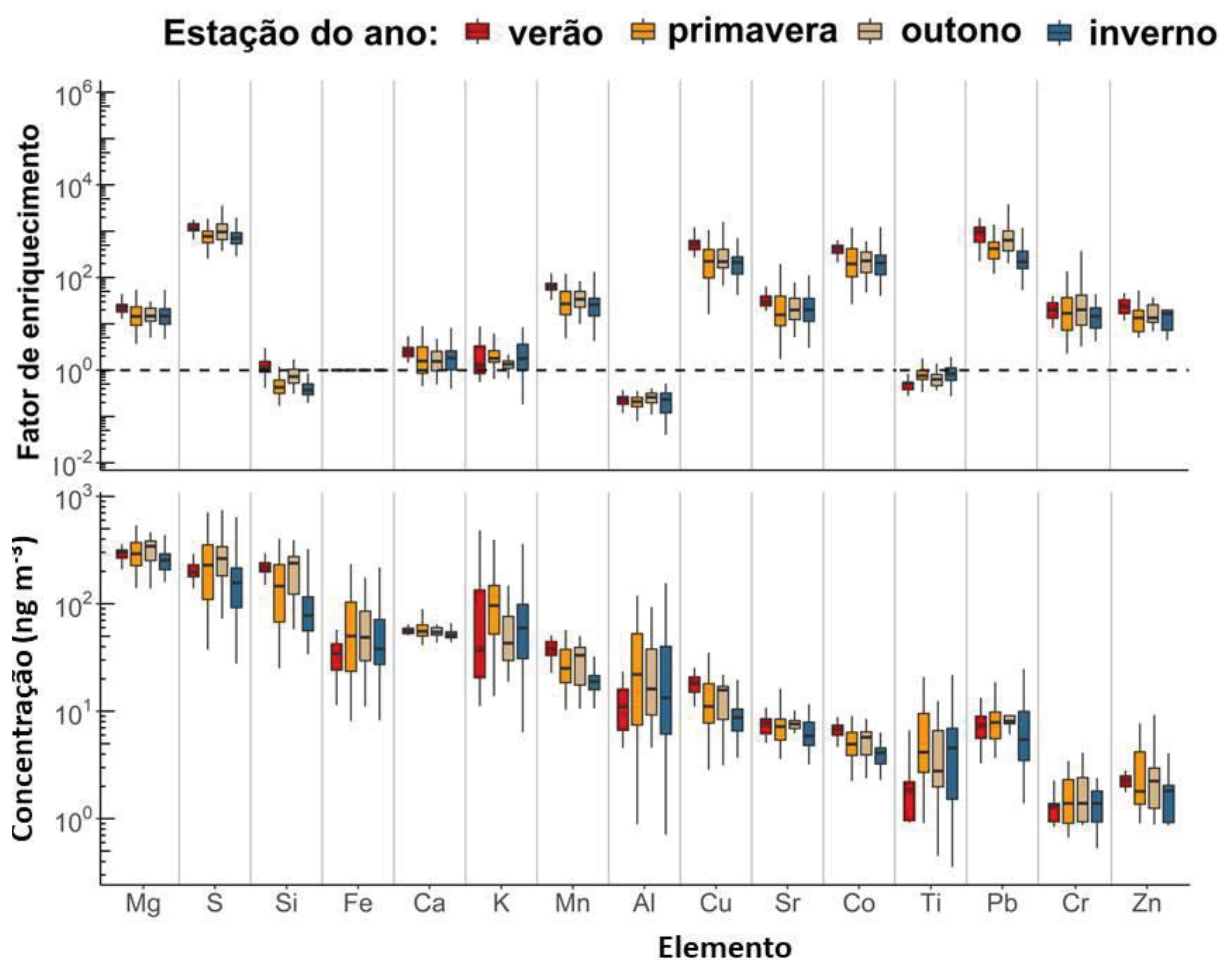
Concentrações similares de Al e Fe foram reportadas em Denver (USA) (CLEMENTS *et al.*, 2014), com emissões industriais e veiculares associadas (abrasão veicular e combustível). Enquanto em Cuiabá e Genova, as concentrações de Al e Fe foram maiores que as observadas no presente estudo (BOVE *et al.*, 2014; SANTANNA *et al.*, 2016).

Diferentemente, as concentrações de Cr em Londrina do presente estudo foram maiores que as observadas no estudo anterior (BEAL *et al.*, 2017) e em Albuquerque (KAVOURAS *et al.*, 2015), enquanto em Cuiabá as concentrações

foram similares (SANTANNA *et al.*, 2016). Os níveis de Zn foram maiores do que os observados em Denver (CLEMENTS *et al.*, 2014), e menores que os observados em Cuiabá (SANTANNA *et al.*, 2016) e Genova (BOVE *et al.*, 2014).

Os fatores de enriquecimento alto (acima de 10) para elementos químicos potencialmente perigosos a saúde (devido à toxicidade/carcinogenicidade e /ou propriedades geração potencial oxidativo), Cu, Cr, Pb, Zn, e Co, não somente indicam a origem das fontes (antropogênica), mas também revelam a possibilidade de riscos significativos à saúde humana devido a sua presença na atmosfera.

FIGURA 13 - COMPARAÇÃO DOS PERFIS DE FE (EM CIMA, LINHA DE REFERÊNCIA DE FE=1), E CONCENTRAÇÕES ELEMENTAIS (EM BAIXO), POR MEIO DE GRÁFICOS BOXPLOT (MEDIANA, PERCENTIS 25 E 75) EM DIFERENTES ESTAÇÕES DO ANO



4.2 IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES DO MP_{2,5}

A associação das análises de FE dos elementos e da ACPA como detalhado anteriormente permitiu a identificação das prováveis fontes de MP_{2,5} em Londrina. Os valores médios do FE estão apresentados na TABELA 3, e a variação sazonal do FE de cada elemento está ilustrada na FIGURA 13. Observa-se que os elementos Al, Si, Fe, Ca, K, Zn e Ti (FE próximo 1) estão associados a fonte crustal, e se tratando de amostras de partículas em suspensão, portanto, à ressuspensão de solo. Os demais elementos químicos estão enriquecidos em relação aos valores de referência crustal (FE acima de 10) (LIU *et al.*, 2003), indicando que eles foram provavelmente gerados por fontes antropogênicas. Os elementos Pb e S apresentaram os maiores de FE, evidenciando a contribuição muito acima do natural na composição do MP_{2,5} desses elementos em relação aos demais.

Após a investigação do FE, a ACPA foi empregada com o grupo de dados que consistiu nas variáveis: concentração de MP_{2,5}, BC e elementos químicos; os quais foram verificados primeiramente de forma que tanto as variáveis quanto as amostras que possuísem valores acima de 30% de dados ausente (abaixo do limite de quantificação) fossem removidas desse grupo. Dessa forma, as variáveis selecionadas para a efetiva aplicação da ACPA foram: MP_{2,5}, BC, Mg, Al, Si, Cu, Pb, Fe, Ti, Mn, e S. A TABELA 4 contém os valores da correlação Pearson entre as variáveis selecionadas para aplicação da ACPA.

TABELA 4 - CORRELAÇÃO PEARSON DAS VARIÁVEIS INCLUIDAS NA ANÁLISE APCA.

	MP _{2,5}	BC	Mg	Al	Si	Cu	Pb	Fe	Ti	Mn	S
MP _{2,5}	1	0,83	0,64	0,70	0,63	0,00	0,25	0,73	0,68	0,01	0,49
BC		1,0	0,78	0,75	0,68	-0,09	0,36	0,78	0,68	-0,05	0,52
Mg			1,00	0,69	0,58	-0,02	0,26	0,69	0,62	-0,03	0,72
Al				1,00	0,83	-0,10	0,23	0,94	0,91	-0,02	0,63
Si					1,00	0,22	0,25	0,85	0,78	0,32	0,39
Cu						1,00	0,12	-0,10	-0,08	0,83	-0,11
Pb							1,00	0,33	0,28	-0,17	0,42
Fe								1,00	0,95	-0,01	0,68
Ti									1,00	0,00	0,64
Mn										1,00	-0,13
S											1,00

Os elementos tipicamente crustais apresentaram correlação entre si, como Al e Si com elementos Fe e Ti, indicando novamente provavelmente a contribuição da ressuspensão de solo e também da poeira de rua. A chamada poeira de rua é uma fonte que pode contar substancialmente na geração do material particulado atmosférico e, portanto, apresentar uma correlação com a concentração mássica, bem como de elementos crustais. Srimuruganandam e Nagendra (2012) reportaram uma correlação alta entre Fe e MP_{2,5}, segundo os autores advindo de desgaste veicular. Em outro estudo, as concentrações de MP_{2,5} e BC foram correlacionadas com Al e Fe, devido a contribuição de emissões da combustão veicular associada ao solo (VIANA *et al.*, 2008).

A aplicação da ACPA nas variáveis selecionadas, gerou inicialmente 12 componentes, e após a aplicação da rotação VARIMAX, selecionou-se 4 Componentes Principais (CP) que explicam 86% da variação dos dados (%CAVar). As CP's com seus pesos obtidos para cada variável estão apresentadas na TABELA 5, sendo que os pesos com valor menor que 0,3 foram ignorados pela baixa contribuição às CP's.

TABELA 5 - MATRIZ ROTACIONADA DAS COMPONENTES PRINCIPAIS

Componentes Principais				
	1	2	3	4
	Veículos a Diesel/ Poeira de Rua	Solo	Industrial	Reciclagem de Baterias
MP_{2,5}	0,85			
BC	0,88			
Mg	0,87			
Al	0,71	0,64		
Si	0,62	0,60		
Cu			0,96	
Pb				0,95
Fe	0,69	0,68		
Ti	0,60	0,72		
Mn			0,94	
S	0,57			0,47
Contribuição na variação do conjunto de dados				
%CVar	36	23	16	11
%CAVar	36	59	75	86

NOTA:

%CVar: Contribuição Individual das Componentes Principais na variação do conjunto de dados.

%CAVar: Contribuição Acumulada das Componentes Principais na variação do conjunto de dados.

Subsequentemente a cada CP foi atribuída uma diferente fonte de MP_{2,5} com base no perfil de contribuição (peso) de cada variável (BC, Mg, Al, Si, Cu, Pb, Fe, Ti, Mn e S), em concordância com a literatura (SONG *et al.*, 2006).

A partir da obtenção das CP's foi possível estimar a contribuição de cada CP para a massa de MP_{2,5}. A partir da aplicação da regressão linear múltipla entre a massa do MP_{2,5} e a matriz de fatores absolutos obteve-se os coeficientes apresentados na equação (21), onde F_{Abs} são os fatores absolutos de cada fonte extraída.

$$MP_{2,5} = 0,96 + 2,08F_{Abs1} + 0,585F_{Abs1} + 0,065F_{Abs1} + 0,118F_{Abs1} \quad (21)$$

Multiplicando-se o valor do fator absoluto de cada CP por seu respectivo coeficiente obtido na equação (15) obteve-se a massa de MP_{2,5} relativa em cada amostra da base de dados. Subsequentemente, obteve-se a porcentagem média de MP_{2,5} para cada CP. O valor constante da equação significa a parte da massa de MP_{2,5} que não pode ser explicada pelas quatro componentes. A TABELA 6 apresenta os resultados obtidos em porcentagem e concentração.

TABELA 6 - ESTIMATIVA DA CONTRIBUIÇÃO DE CADA FONTE PARA A MASSA FINA DE MP.

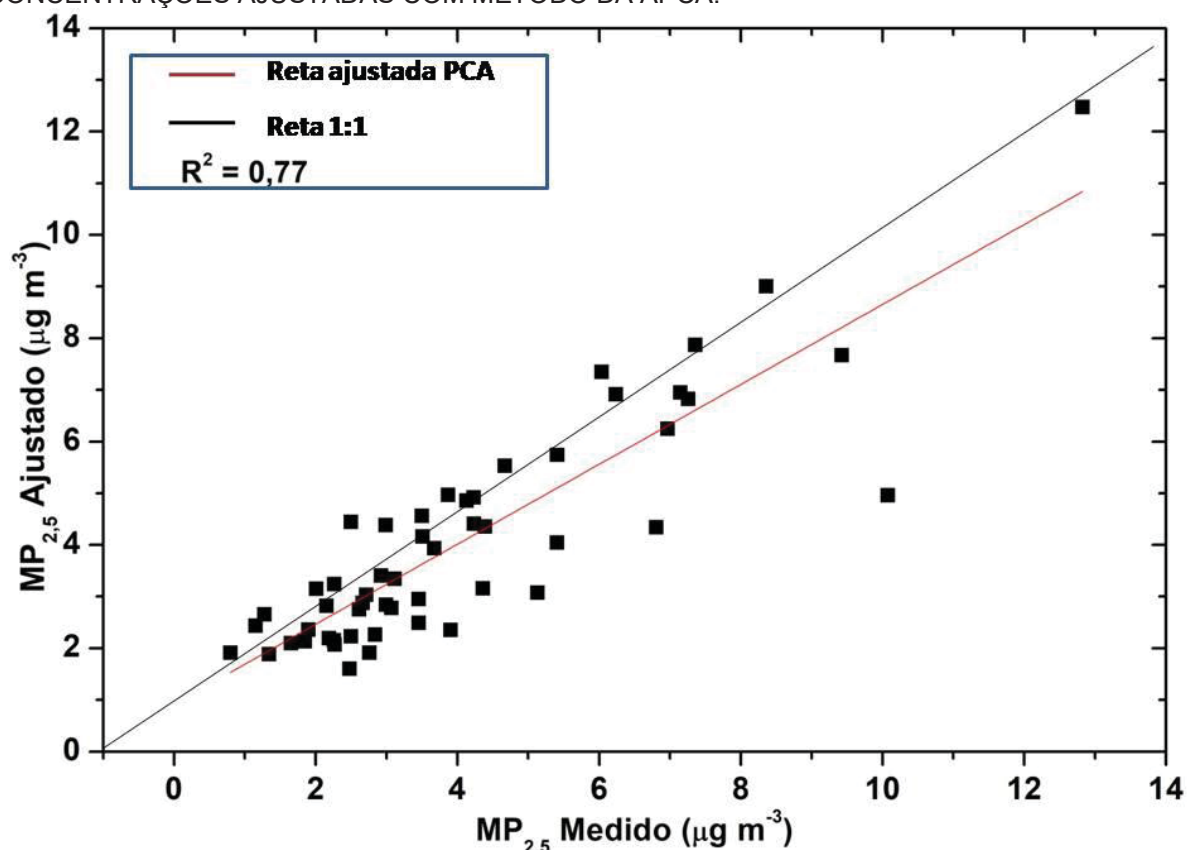
	%	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Massa Medida	-	4,058
Massa Ajustada	100	4,059
Veículos a Diesel/ Poeira de Rua	68	2,8
Solo	5,3	0,21
Industrial	1,5	0,06
Reciclagem de Baterias	1,2	0,05
Não Explicado	24	0,96

A FIGURA 14 é um gráfico das concentrações medidas de MP_{2,5} neste estudo em comparação com as concentrações de MP_{2,5} ajustadas pela APCA pela soma das contribuições de cada componente mais o valor constante. O gráfico mostra que a regressão linear múltipla utilizada para obter a contribuição de cada componente para a massa de MP_{2,5} está ajustada com um coeficiente de correlação de 77%.

A primeira CP apresentou a maior contribuição (36%) a variação do conjunto de dados, bem como a composição mássica do MP_{2,5}. Essa componente pode ser associada a emissões veiculares, especialmente a veículos movidos com combustível Diesel, devido a alto peso da variável BC, além da contribuição de S, muito atribuído a combustão de diesel (ANDRADE *et al.*, 2012; BRITO *et al.*, 2010, HERICH *et al.*, 2011; SHARMA *et al.*, 2021). Também foi associada a CP 1 a ressuspensão de poeira de rua, onde altos pesos de Al, Fe, Ti, e Si, que apresentaram baixos valores de FE indicam uma fonte natural (solo) (VIANA *et al.*, 2008; SRIMURUGANANDAM; NAGENDRA, 2012), bem como altos pesos e FE de Mg indicam a contribuição de uma fonte antropogênica (SONG *et al.*, 2006). A emissão de particulados do desgaste de freios tem sido associada com alguns marcadores como Mg, Fe e em menor extensão a Al, Cr, Mn, Ca e Na, indicando

uma possível razão para a presença de Mg nessa CP (SRIMURUGANANDAM; NAGENDRA, 2012). A estimativa da contribuição média da CP1 ao $MP_{2,5}$ sugere que 68% da sua concentração mássica pode ser atribuída a fontes emissoras de Veículos Diesel e Ressuspensão de Poeira de Rua.

FIGURA 14 - GRÁFICO DAS CONCENTRAÇÕES MEDIDAS DE $MP_{2,5}$ VERSUS CONCENTRAÇÕES AJUSTADAS COM MÉTODO DA APCA.



A segunda CP possui uma forte assinatura de fonte solo devido aos elevados pesos de Al, Si, Fe e Ti (SRIMURUGANANDAM; NAGENDRA, 2012; SHARMA *et al.*, 2021), representando 5,3% da concentração mássica do $MP_{2,5}$. A terceira CP apresentou pesos altos de Cu e Mn podendo ser atribuída a fontes industriais como atividades metalúrgicas (YANG *et al.*, 2013; QI *et al.*, 2016; SHARMA *et al.*, 2021) e computando 1,5% na concentração de $MP_{2,5}$. Elevados pesos de Pb e S foram observados na quarta CP (1,2% do $MP_{2,5}$), indicando uma diferente fonte industrial, podendo ser de fundição de metais (HUANG *et al.*, 2018; LUO *et al.*, 2019). Em Londrina encontram-se várias indústrias de reciclagem, como por exemplo, de reciclagem de baterias. Ainda houve 24% da massa de $MP_{2,5}$ que não pode ser associada a nenhuma fonte específica com a aplicação da APCA, indicando que

ainda há outras fontes que contribuem na composição mássica do aerossol fino em Londrina.

Na literatura encontra-se um número limitado de estudos envolvendo Determinação de Fontes de $MP_{2,5}$ em cidades de médio/pequeno porte em todo o mundo, dificultando a comparação do perfil entre esse tipo de meio urbano. Alguns estudos encontrados na literatura nacional e internacional estão reportados na TABELA 7.

Desses estudos encontrados, observa-se que os níveis de $MP_{2,5}$ variaram bastante entre essas cidades (2 to $37 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Isso foi refletido por uma variação igualmente ampla nos tipos de fontes identificadas, bem como na contribuição percentual para a concentração do $MP_{2,5}$. As fontes que mais contribuíram no geral para o $MP_{2,5}$ foi transporte rodoviário, como emissões da exaustão veicular, abrasão tanto de peças veiculares quanto das próprias estradas e, ressuspensão de poeira de rua (4 – 68%), além da fonte solo ou crustal (4 to 28%).

As fontes industriais identificadas nesses estudos, incluindo o presente estudo possuem grande diversidade (variação de 1,5% a 36%), com especificidades dependentes do objetivo de cada atividade, por conseguinte diferentemente da fonte transporte não pode ser generalizada (mesmo que ressalvas ainda existam nesse tipo), e dessa forma uma comparação entre a fonte industrial desses estudos é inviável.

Adicionalmente várias outras fontes também foram reportadas como queima de biomassa e de óleo (combustível), fonte marítima e sal marinho, sendo específicas das atividades econômicas e influências geográficas e climáticas.

Essa grande variação na determinação de fontes também foi observada em estudos envolvendo grandes centros urbanos (PUTAUD *et al.*, 2004, 2010; HAND *et al.*, 2012; SNIDER *et al.*, 2016; HAMA *et al.*, 2021), enfatizando dessa forma a importância do monitoramento na base local para todos os tamanhos de aglomeração urbana.

TABELA 7 - CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE $MP_{2,5}$ ($\mu g \cdot m^{-3}$) E ESTIMATIVA DA PORCENTAGEM DE FONTES (EM PARÊNTESES QUANDO DISPONÍVEL) PARA CIDADE DE MÉDIO PORTE. NÚMERO DE HABITANTES (POP.) EM MILHAR.

Cidade	Pop.	$MP_{2,5}$ ($\mu g \cdot m^{-3}$)	Fontes (% de $MP_{2,5}$)						Referência	
			Automóveis (4-12)	Urbano	Veicular (10-63)	Transporte rodoviário (35-38)	Veículo Diesel/ Poeira de rua (68)	Queima de Biomassa (32-43)		Nitrato (7-34)
Albuquerque (EUA)	800									Kavouraset <i>et al.</i> , 2015
Cuiaba (Brasil)	600	2-20								Santanna <i>et al.</i> , 2016
Seville, Málaga, Córdoba, Granada and Algeciras (Espanha)	250-700	18-37								Amato <i>et al.</i> , 2014
Genova (Itália)	580	12,6-14								Boveet <i>et al.</i> , 2014
Denver (EUA)	650	5,7-6,5								Clements <i>et al.</i> , 2014
São Jose do Rio Preto (Brasil)	450	10,88								Franzinet <i>et al.</i> , 2020
Londrina (Brasil)	570	4,4								Presente estudo

4.3 AVALIAÇÃO DE RISCOS À SAÚDE

4.3.1 Análise Química

Os resultados obtidos da avaliação de riscos à saúde elementar com a metodologia e apoio da base de dados RAIS estão apresentados na TABELA 3. A soma do risco não carcinogênico (HQ) individual dos elementos Mn, Co, Al e Cr (VI) foi de 0,75, sendo o Mn e Co responsável pela contribuição de 50% e 24% respectivamente. Apesar da soma das concentrações médias estar abaixo da razão de risco (um), ainda é importante se considerar que valores de HQ acima de 1 foram observados, com valor máximo de 1,53 e 21,7% dos dias de exposição investigados estiveram acima do fator unitário de risco.

O risco carcinogênico total encontrado foi de $5,3 \times 10^{-5}$, significando uma chance de 5 em 100.000 pessoas a chance de desenvolver cancer durante a vida, indicando um risco moderado de acordo com a US EPA. O maior risco encontrado foi de $9,9 \times 10^{-5}$, praticamente a chance de 1 pessoa em 10.000 de desenvolver cancer ao longo da vida.

Um estudo realizado também em Londrina avaliou a exposição pessoal ao $MP_{2,5}$ de diferentes trabalhadores em dias úteis, no caminho do trabalho ida e volta (em torno de 9 horas de amostragem por dia), (MOREIRA *et al.*, 2018). O risco HQ encontrado variou de $0,15 \times 10^{-3}$ a 1,38 indicando o potencial de riscos à saúde, para uma média de $MP_{2,5}$ de $12,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (com máximos de $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ nos horários de alto movimento e fora do horário de movimento, respectivamente). No presente estudo, as amostras foram coletadas em um período de 24 horas resultando obviamente em menores médias devido a menor emissão de aerossol no período noturno (menos trânsito veicular principalmente).

Dessa forma, é possível inferir que apesar dos dados do presente estudo indicar um risco HQ abaixo da dose de referência de observação de desfechos na saúde, a dose de exposição durante o período de atividades diárias e/ou trabalho se apresentou a um nível de poluição extrapolado para esse período podendo assim constituir um risco significativo não carcinogênico à saúde. Ademais, a grande variabilidade na concentração da composição elementar do $MP_{2,5}$ em todo período de exposição da população revelam que uma avaliação responsável e correta dos riscos à saúde devem ser empregadas com estudos epidemiológicos que

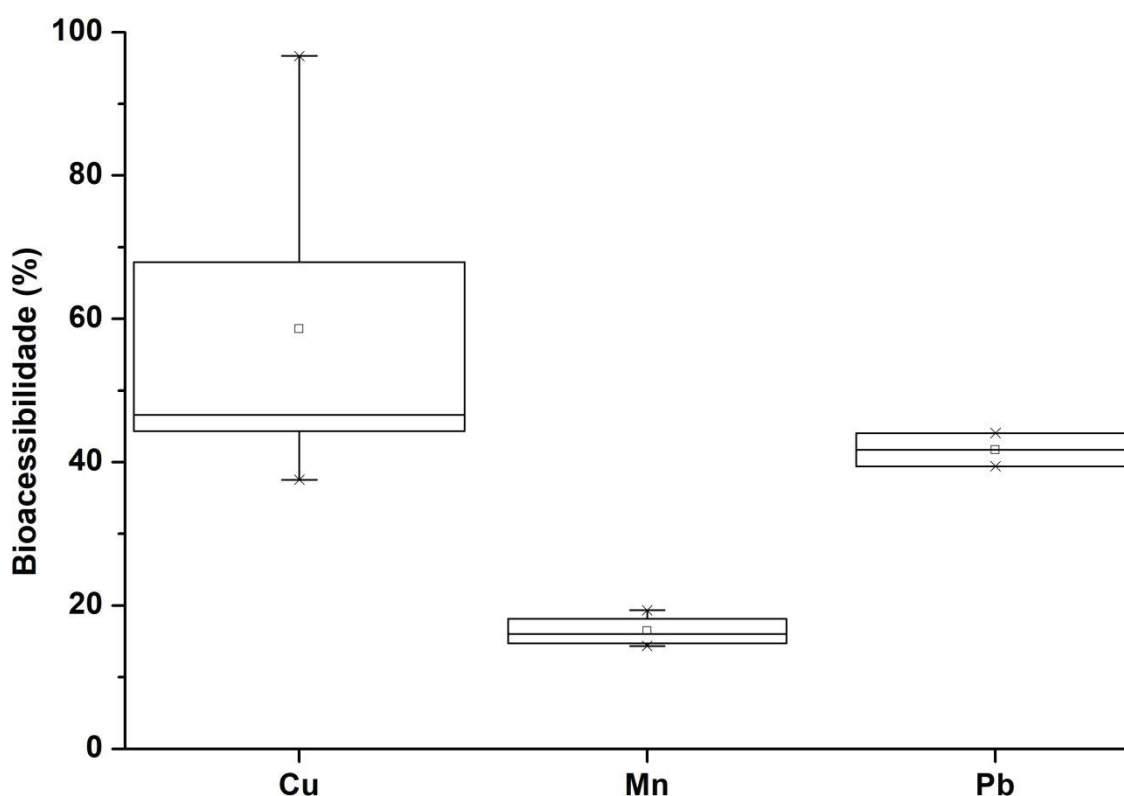
considerem não somente a concentração, mas sim a resposta dessa concentração na saúde de cada grupo de população.

4.3.2 Bioacessibilidade

A bioacessibilidade de Cu, Mn e Pb no fluido pulmonar artificial ALF foi calculada como a razão percentual entre a concentração solúvel e a concentração total amostrada dos elementos contidos no MP_{2,5}. A bioacessibilidade das amostras obtidas em Londrina esta apresentada na FIGURA 15 na forma de boxplots, de forma a expressar a distribuição dos dados.

FIGURA 15 - BOXPLOT DA FRAÇÃO BIOACESSIVEL (%) DE Cu, Mn E Pb DE AMOSTRAS DE MP_{2,5} DE LONDRINA

a



O elemento Cu apresentou a maior bioacessibilidade média (59%) e maior variabilidade nos resultados (38% - 97%). Um estudo similar desenvolvido em duas cidades brasileiras de grande porte (em torno de 2 milhões de habitantes cada) obteve médias de 56% em Curitiba (fonte veicular), e 31% em Manaus (associado a emissão de termoeletricas) (POLEZER *et al.*, 2019). Wiseman e Zereini (2014)

reportaram a bioacessibilidade média de Cu de 80% em Frankfurt (730.000 habitantes na cidade e 2,3 milhões na região metropolitana) associado à fonte veicular, especificamente emitido da abrasão de freios e da degradação de pneus (MIDANDER; WALLINDER; LEYGRAF, 2007; SYSALOVÁ *et al.*, 2012; WISEMAN; ZEREINI, 2014). A menor bioacessibilidade do Cu em Londrina indica que a fonte majoritária se diferencia da fonte de Frankfurt. Porém, apesar de mais próximo ao valor da bioacessibilidade encontrada em Curitiba, a ACPA em Londrina indicou que o Cu nesta cidade está correlacionado a fontes industriais (96%), enquanto nenhuma correlação foi encontrada com fontes veiculares.

Dessa forma, conclui-se primeiro que a fonte veicular (observada em Frankfurt e Curitiba) emite Cu no MP_{2,5} em uma especiação mais solúvel no fluido pulmonar artificial, que pode variar (56% a 80%) de acordo com as características específicas de frota e trânsito, enquanto fontes industriais (observada em Manaus e Londrina) emitem Cu com uma especiação menos solúvel (31% a 59%), e portando com menor probabilidade de ser transportada sistematicamente no corpo humano.

A menor bioacessibilidade média encontrada em Londrina foi do Mn (17%), de forma similar (15%) a Curitiba e Manaus, nas quais foram associadas fontes de Cal/cerâmica/Fornos de Cimento e Termoelétricas respectivamente (POLEZER *et al.*, 2019). Contudo, no estudo realizado em Frankfurt relatou-se 52% de bioacessibilidade para o Mn advindo de exaustão veicular (WISEMAN, ZEREINI, 2014). Dessa forma, observa-se que o Mn relacionado a emissões veiculares (Frankfurt) apresenta uma maior fração solúvel em relação ao Mn gerado em processos industriais (Londrina, Curitiba e Manaus).

Esses resultados também indicam que a Determinação de Fontes em níveis locais (cada centro urbano) é crucial para construir inventários de poluição atmosférica que podem auxiliar os responsáveis por tomar decisões para gerenciar e legislar responsavelmente sobre intervenções na direção do desenvolvimento sustentável.

Adicionalmente, o Cu e o Mn são nutrientes essenciais no corpo humano, com seu nível de absorção sendo controlado pelo sistema de regulação homeostática com o Efeito de Primeira Passagem Hepática. O efeito de primeira passagem (também conhecido como metabolismo pré-sistêmico) ocorre majoritariamente quando a entrada de uma substância ocorre pela via gastrointestinal, com essa substância alcançando primeiro o fígado, sendo

metabolizada e dependendo da necessidade ou não ela pode ser diretamente excretada antes de chegar à circulação sistêmica (MEHVAR, 2018). Por exemplo, em geral cerca de 95% do Mn ingerido é retido no fígado e eliminado do corpo, e somente 5% é absorvida no sistema circulatório (WHO, 1999), enquanto a absorção do Cu é mais variável, indo de 15% a 95% dependendo das necessidades do corpo (WHO, 1998). Porém, outras vias de exposição como dermal e respiratória disponibilizam a substância no sistema circulatório/sistêmico sem passar inicialmente pelo Efeito de Primeira Passagem, permitindo que essas substâncias cheguem ao cérebro, por exemplo, mesmo que em algum outro momento essa substância alcance o fígado e seja metabolizada e excretada.

Por exemplo, os efeitos na saúde devido a exposição ao Cu são geralmente associados a uma doença rara, a Doença de Wilson. Essa é uma doença de ordem hereditária no processo de regulação da homeostase do Cu no corpo, levando a altas concentrações desse elemento nos tecidos do corpo (WHO, 1998). Além disso, recentemente observou-se também que o Cu tem o maior potencial entre os elementos de transição no processo de indução da formação de espécies reativas de oxigênio (ERO), gerando, portanto estresse oxidativo no corpo humano (BECKER *et al.*, 2005; GODOI *et al.*, 2016, CHARRIER, ANASTASIO, 2015).

Adicionalmente os diferentes valores de bioacessibilidade entre diferentes elementos químicos estudados apontam outra conclusão. Apesar de o Cu ter uma concentração média menor que outros elementos associados a potencial oxidativo, como Mn e Fe (concentrações duas e cinco vezes maior, respectivamente), a bioacessibilidade do Cu foi três vezes maior que a do Mn. Indicando que não só existe uma variação no conteúdo de substâncias químicas no MP entre diferentes localidades, mas também uma variação na disponibilidade desse elemento químico afetando diretamente o impacto na saúde humana

Apesar do Mn ser um nutriente essencial no corpo humano, a longa exposição a esse elemento tem sido associada a uma síndrome similar a Doença de Parkinson, com danos neurodegenerativos progressivos e permanentes (WHO, 1999; CHEN *et al.*, 2015). Adicionalmente, novos estudos tem relacionado a neurotoxicidade do Mn devido a sua interferência no processo homeostático do Fe, levando ao acúmulo de Fe no cérebro. O ferro, por sua vez, acumulado no cérebro leva a geração de estresse oxidativo e conseqüentemente a danos neurológicos (CROSSGROVE, ZHENG, 2004). Portanto, apesar da baixa bioacessibilidade do Mn

nas amostras de Londrina, a concentração de Mn (segunda maior entre os metais de transição) e sua interação com o Fe (maior concentração entre os metais de transição) poderiam estar gerando riscos à saúde da população.

Por outro lado, o Pb é um elemento considerado tóxico, que possui a habilidade de se acumular em tecidos duros (ossos e dentes), com uma meia vida de aproximadamente 20 anos, podendo causar danos severos e algumas vezes irreversíveis no sistema nervosa desde fetos até adultos (ATSDR, 2019). Neste estudo a média da bioacessibilidade do Pb foi de 42%, enquanto em Curitiba foi de 57% (fonte veicular), 71% em Manaus (associado a termoeletricas), e 84% em Frankfurt (relacionado a fonte veicular). Um estudo que foi desenvolvido em Nanjing (China), cidade de 8 milhões de habitantes, reportou a bioacessibilidade do Pb entre 66% e 78% quando indústrias metalúrgicas e termoeletricas estavam em operação, e 61% quando só as termoeletricas estavam operando, indicando a maior bioacessibilidade de espécies de Pb emitidas de indústrias metalúrgicas (Llet *al.*, 2016).

Os resultados de bioacessibilidade indicam que a população de Londrina está sujeita a risco devido a inalação de $MP_{2,5}$, em razão do conteúdo elemental do particulado, bem como das frações bioacessíveis desses elementos potencialmente perigosos à saúde (Cu, Mn e Pb). De modo que sem monitoramento local, uma avaliação de riscos para a população não pode ser propriamente inferida.

4.3.3 Aplicação de RNAs para análise do impacto nas hospitalizações

A TABELA 8 mostra a descrição estatística das variáveis consideradas (internações hospitalares por doenças respiratórias (DR) e circulatórias (DC), concentração de $MP_{2,5}$, temperatura média e umidade relativa do ar) na aplicação das redes neurais.

Os resultados dos testes para lag 0 até lag 7 realizados para a cidade de Londrina estão apresentados nas TABELAS 9 e 10 para desfechos respiratórios e circulatórios respectivamente, por meio das métricas de Erro Quadrático Médio (MSE) e o Erro Percentual Absoluto Médio (MAPE). Os erros são uma média das 30 simulações realizadas e “NN” se refere ao número de neurônios artificiais na camada oculta (ou reservatório dinâmico, no caso da ESN), em que houve o melhor desempenho em cada caso.

TABELA 8 - DESCRIÇÃO ESTATÍSTICA DAS VARIÁVEIS UTILIZADAS PARA LONDRINA. D.R. E D.C.: NÚMERO DE ADMISSÕES HOSPITALARES DEVIDO A DESFECHOS RESPIRATÓRIOS E CIRCULATÓRIOS, RESPECTIVAMENTE; D.P.: DESVIO PADRÃO; MIN.: MÍNIMO; MAX.: MÁXIMO

Variável	Média	D.P.	Min.	Max.
D.R.	10	4	1	23
D.C.	13	5	1	31
MP _{2,5} (µg·m ⁻³)	4,78	7,34	0,30	116,41
Temperatura (°C)	22,15	3,95	9,60	33,00
Umidade (%)	71	15	27	100

TABELA 9 - DESEMPENHO BASEADO NO MSE E MAPE, DAS REDES NEURAIIS NA PREVISÃO DE INTERNAÇÕES HOSPITALARES POR DOENÇAS RESPIRATÓRIAS. MENORES VALORES DE ERRO ESTÃO DESTACADOS PARA CADA LAG.

	Preditor	Lag 0	Lag 1	Lag 2	Lag 3	Lag 4	Lag 5	Lag 6	Lag 7
NN	ELM	3	3	3	3	3	3	3	5
	ESN	5	7	7	3	5	3	3	3
	MLP	3	3	3	5	3	15	7	3
MSE	ELM	17,73	21,98	17,94	15,92	14,09	13,73	17,93	18,83
	ESN	18,46	20,34	17,94	15,20	13,93	13,27	17,64	19,58
	MLP	16,67	19,10	16,51	14,85	13,37	12,49	17,52	18,88
MAPE	ELM	32,80	37,39	31,74	30,43	28,31	30,93	34,05	33,64
	ESN	33,48	35,50	32,27	29,74	28,11	30,80	33,71	33,51
	MLP	31,52	33,28	29,58	29,23	27,10	29,65	32,41	33,51

TABELA 10 - DESEMPENHO BASEADO NO MSE E MAPE, DAS REDES NEURAIIS NA PREVISÃO DE INTERNAÇÕES HOSPITALARES POR DOENÇAS CIRCULATÓRIAS. MENORES VALORES DE ERRO ESTÃO DESTACADOS PARA CADA LAG.

	Preditor	Lag 0	Lag 1	Lag 2	Lag 3	Lag 4	Lag 5	Lag 6	Lag 7
NN	ELM	3	5	3	3	3	5	3	3
	ESN	5	3	5	5	5	7	3	3
	MLP	10	3	60	3	7	3	3	10
MSE	ELM	18,87	21,47	21,82	15,90	18,63	16,99	21,32	19,83
	ESN	19,96	21,35	21,07	15,64	18,38	17,37	23,06	22,09
	MLP	18,61	21,80	21,07	15,64	21,22	17,01	24,81	19,49
MAPE	ELM	34,40	34,56	36,66	29,51	32,32	29,39	30,04	36,01
	ESN	36,10	33,19	35,76	29,95	32,30	30,26	32,64	38,48
	MLP	33,78	33,22	35,28	28,42	35,44	28,62	34,38	33,88

Comparando o desempenho das redes utilizadas para previsão de internações por problemas respiratórios, o melhor desempenho foi obtido pela rede MLP em todas as lags. Contudo, para as internações por problemas circulatórios, os menores erros com a rede MLP foram obtidos nos lags zero, dois, três, cinco e sete. Para lag 1 e lag 4, a rede ESN teve melhor desempenho, e no lag 6, foi a rede ELM.

Os menores valores absolutos de MSE e MAPE foram obtidos com a rede MLP. Na simulação das internações por doenças respiratórias o valor de 12,49 de MSE foi obtido para o lag 5, e para as doenças circulatórias, o valor de 15,64 foi obtido para o lag 3. Estes resultados corroboram com outros estudos epidemiológicos que demonstraram que o efeito da poluição atmosférica na saúde das pessoas é observado com alguns dias de atraso (COELHO, 2007; SHI *et al.*, 2020).

A grande quantidade de dados faltantes no banco de dados de entrada (causada pela dificuldade de amostragem do $MP_{2,5}$), pode ser o motivo da dificuldade de aproximação dos resultados nas estruturas desorganizadas (ELM e ESN), indicando que métodos de treinamento completos (MLP) são mais adequados. Este mesmo comportamento foi observado por Polezer *et al.* (2018), em seu estudo para a cidade de Curitiba – Paraná.

Para a avaliação da predição do método de Redes Neurais, utilizou-se a rede (MLP) e lag 5, que apresentaram melhor desempenho na etapa de treinamento. Dessa forma, com o conjunto de dados do período de teste (de 03 de abril de 2016 a 07 de julho de 2016 – 50 amostras) foram obtidas as FIGURAS 16 e 17, para doenças respiratórias e circulatórias respectivamente, com as internações preditas pela RN (linha azul) e observadas (linha rosa).

FIGURA 16 - NÚMERO DE INTERNAÇÕES HOSPITALARES POR DOENÇAS RESPIRATÓRIAS PREDITO USANDO A MLP PARA LAG 5 DO PERÍODO DE TESTE PARA LONDRINA.

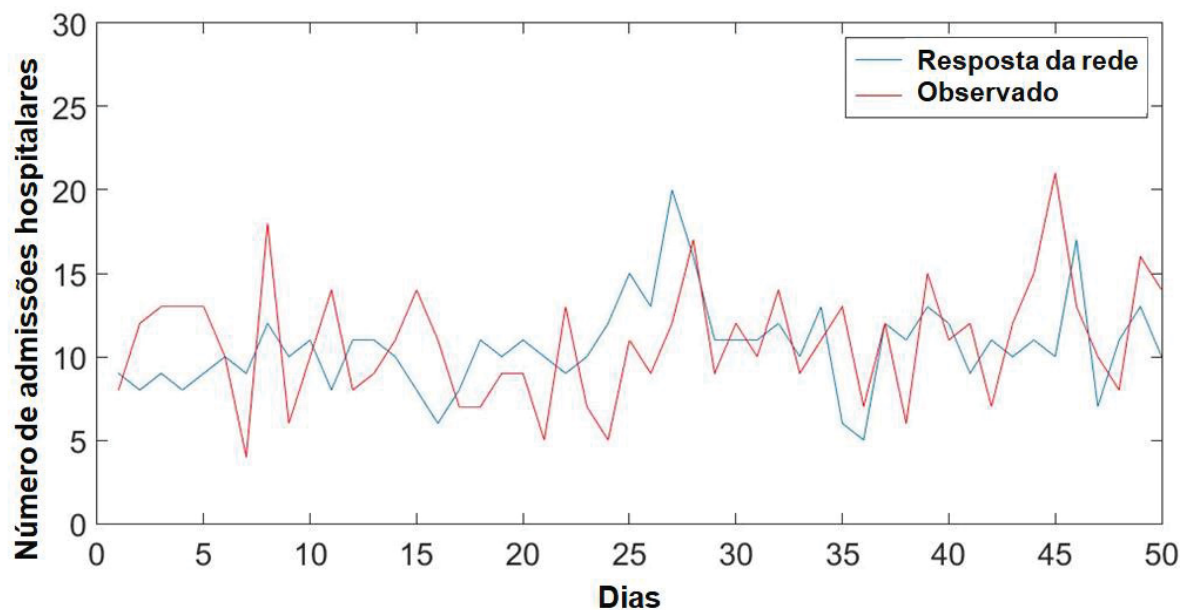
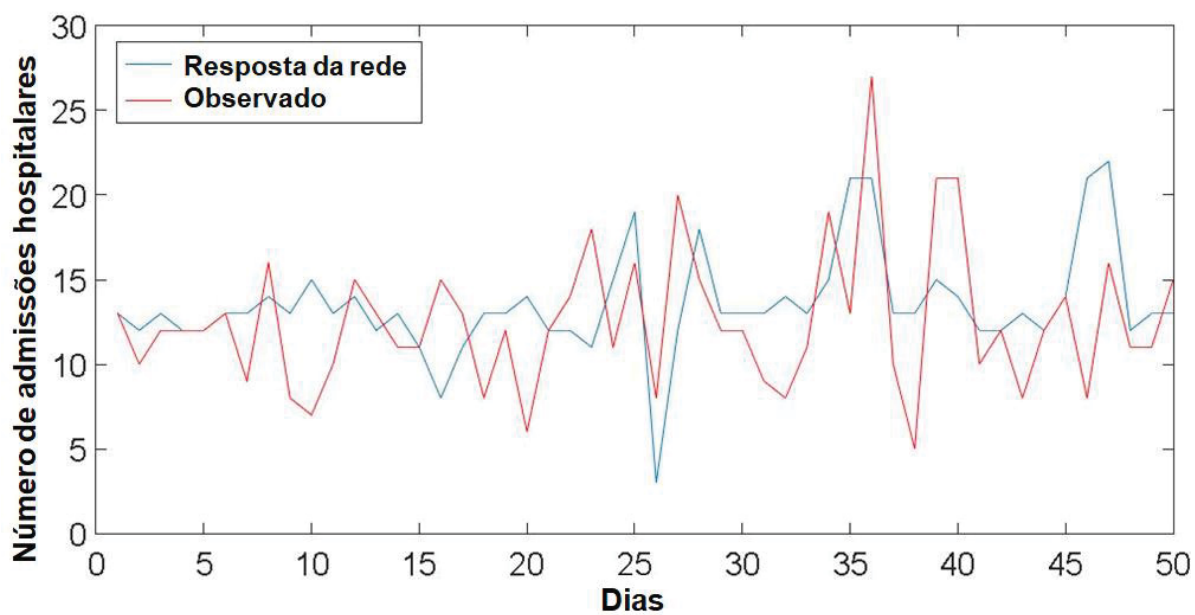


FIGURA 17 - NÚMERO DE INTERNAÇÕES HOSPITALARES POR DOENÇAS CIRCULATÓRIAS PREDITO USANDO A MLP PARA LAG 5 DO PERÍODO DE TESTE PARA LONDRINA.



Observam-se algumas discrepâncias entre os dados observados e os preditos pela MLP. Isto ocorreu devido ao banco de dados pequeno e com diversas lacunas que foi possível obter para a cidade de Londrina, contudo o uso das RNAs permitiu a obtenção das tendências em relação as internações devido a exposição ao $MP_{2,5}$, algo que com os modelos de dados não era algo possível de se obter.

Além disso, o uso das redes neurais trás uma vantagem relevante também em relação aos modelos tradicionais de estudos epidemiológicos (MLG), que seria a obtenção de uma previsão de internações. Essa previsão é uma poderosa ferramenta que pode ser utilizada tanto em aviso a população quanto em planejamento para atendimento hospitalar. Mais ainda, em longo prazo essa previsão como ferramenta pode ser utilizada para avaliação do controle das emissões nas cidades.

É notado que a resposta da rede e os valores observados apesar de seguirem um mesmo comportamento não coincidem entre si. Isto acontece devido a vários fatores. Primeiramente, utilizou-se na simulação da RNA um intervalo curto de tempo e uma base de dados com muitas falhas, e conseqüentemente, um pequeno número de dados. As RNAs têm mais facilidade para encontrar um padrão e mostrar melhor comportamento, quando um grande número de dados está disponível.

Outro fator a se considerar são os motivos pelos quais se adquire a enfermidade. Para este estudo, são considerados dados de temperatura, umidade relativa e concentrações de $MP_{2,5}$. Porém, diversos outros fatores podem ocasionar

problemas nos sistemas circulatório e respiratório, relacionados aos hábitos das pessoas, como sedentarismo, má alimentação, exposição a outros poluentes e até mesmo outras doenças pré-existentes.

Além disso, o presente estudo limita-se a informações do Sistema Único de Saúde, o qual não engloba todos os habitantes da cidade em questão, devido à existência de planos de saúde e hospitalizações particulares. Além de que, não é de hábito comum ir ao hospital assim que os sintomas da doença aparecem. Portanto, o intervalo do dia de contaminação e dia de internação é muito incerto e depende de cada pessoa. Esses fatos diminuem ainda mais a proximidade da realidade e da resposta da rede.

Apesar da discrepância entre os valores observados e os valores ajustados pela RNA em Londrina, cabe salientar que outras técnicas usuais, como a regressão estatística não proporcionou nenhum resultado, sendo que a RNA é possível de ser aplicada e possibilita obter uma estimativa das internações.

Por fim, a aplicação das RNAs para avaliar as internações por desfechos respiratórios e circulatórios em Londrina, indicou que existe a influência da exposição à concentração do poluente $MP_{2,5}$ na saúde da população, ocasionando tais efeitos.

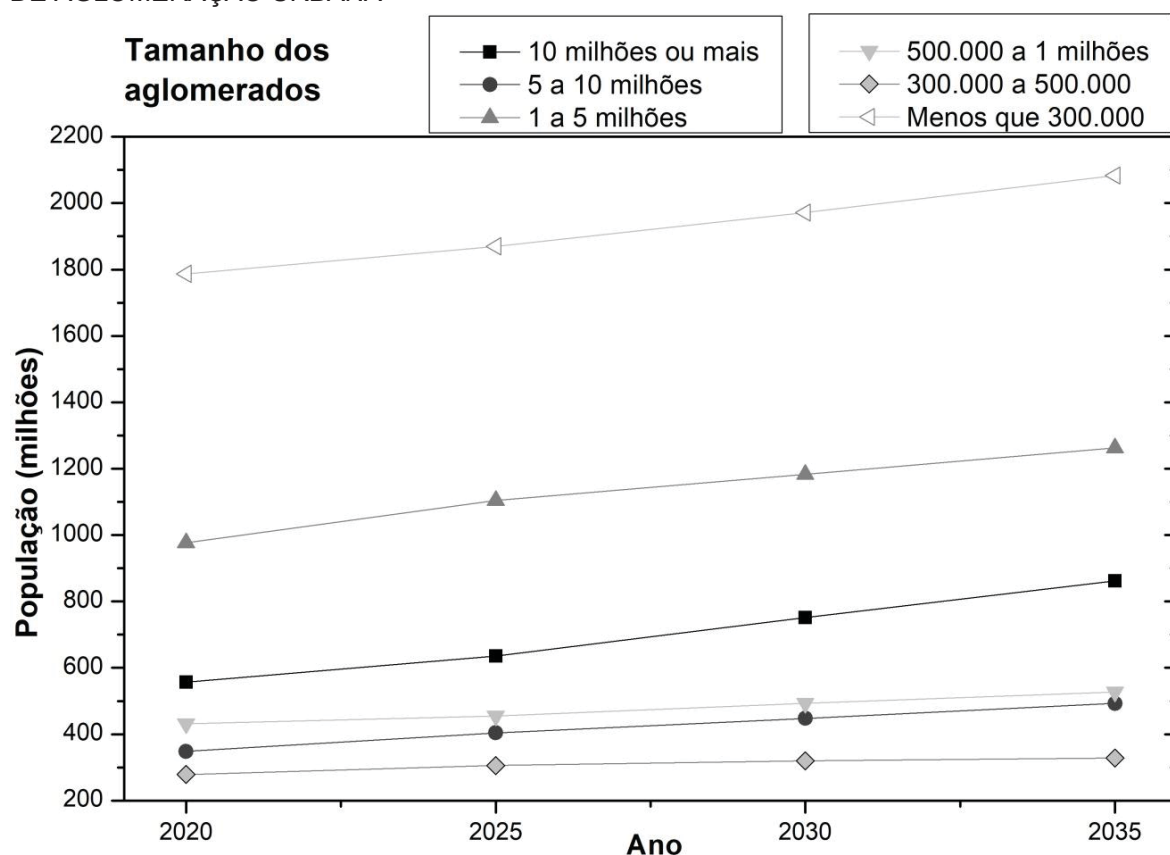
4.4 DESENVOLVIMENTO URBANO DO MUNDO E A POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA EM PERSPECTIVA

Um dos fatores para o desenvolvimento urbano sustentável e responsável imprescindivelmente é a qualidade do ar. Pelo menos dois objetivos da Agenda 2030 para Desenvolvimento Sustentável residem nessa percepção: ODS3 - Garantir o acesso à saúde de qualidade e promover o bem-estar para todos, em todas as idades; e ODS11 - Tornar as cidades e comunidades mais inclusivas, seguras, resilientes e sustentáveis (UN, 2020). Dessa forma, o inventário de poluentes, especificamente de $MP_{2,5}$ (com composição e concentração), em cidades de pequeno/médio porte de países de média/baixa renda é uma ferramenta na formulação de políticas para melhorar o bem-estar e qualidade de vida para os mais vulneráveis, principalmente (LANDRIGAN *et al.*, 2018).

De acordo com o relatório das Nações Unidas das Perspectivas de Urbanização Mundial (UN, 2018), em torno de 57%, 2,4 bilhões de pessoas, da

população urbana mundial vive em cidades com menos de 1 milhão de habitantes (FIGURA 18). Cada aglomeração urbana (cidade, região metropolitana, conurbações, etc.) no mundo foi classificada de acordo com o tamanho de sua população (número de habitantes) em categorias, e o número de pessoas em cada categoria foi somado, de forma que se obtivesse o somatório total da população para cada tamanho de aglomeração. Nas cidades mais populosas do mundo, localizadas na China, Índia e EUA, essa porcentagem (população em aglomerações com menos de 1 milhão de habitantes) é de 52%, 54,1%, e 43,5%, respectivamente (UN, 2018). As maiores taxas de crescimento populacional (em torno de 20 milhões de habitantes por ano) são previstos nas cidades com menos de 300.000 habitantes e naquelas com mais de 10 milhões (FIGURA 18).

FIGURA 18 - SOMATÓRIO DA POPULAÇÃO MUNDIAL QUE VIVE EM CADA FAIXA DE TAMANHO DE AGLOMERAÇÃO URBANA



Fonte: Adaptado de UN (2018)

Dessa forma, é importante e necessário gerenciar os riscos à saúde devido à poluição do ar, não somente nos grandes centros urbanos, mas também nas cidades de médio e pequeno porte, o tipo mais predominante de localidades urbanas

em todas as regiões geográficas do mundo (FIGURA 19). Especialmente, nos próximos anos, o número de cidades de médio/pequeno porte é previsto aumentar nos países menos desenvolvidos, países de médio rendimento, baixo-médio rendimento, e baixo rendimento, que são também os países que apresentam maior risco de efeitos devido às mudanças climáticas (MANISALIDIS *et al.*, 2020; USEPA, 2021).

Desta forma, como o mundo continua a crescer e urbanizar (FIGURA 20), a proporção da população exposta à poluição atmosférica irá aumentar, de forma agravada ainda mais, pelo fato de que a urbanização está prevista para ser 2 a 2,5 vezes maior nos países de baixa e média renda, exatamente onde o gerenciamento e controle da poluição atmosférica é mais limitado.

Apesar do crescente papel de novas tecnologias como observações de satélite e modelagem do transporte de elementos químicos na avaliação da exposição ao $MP_{2,5}$, as observações em campo e em aviões produzem observações específicas no inventário que não são notadas por satélites (SNIDER *et al.*, 2016). Por exemplo, a composição química do $MP_{2,5}$ pode variar mais de uma ordem de magnitude entre locais populosos (POLEZER *et al.*, 2019; SNIDER *et al.*, 2016), sendo dependente de várias particularidades locais como modelos de desenvolvimento sócio-econômico (GOUVEIA *et al.*, 2021; POLEZER *et al.*, 2019), características geográficas e climáticas (HAND *et al.*, 2012), e a contribuição das fontes (CEPEDA *et al.*, 2017; EVANS *et al.*, 2021), que levam a misturas específicas e únicas dos aerossóis.

Consequentemente, a atenuação do risco global do $MP_{2,5}$, um melhor entendimento do papel dos componentes químicos, e da contribuição de fontes para sua formação necessita de observações locais deste poluente em todo o mundo, especialmente em cidades de médio e pequeno porte (BELL *et al.*, 2007; HAND *et al.*, 2012; PUTAUD *et al.*, 2004, 2010).

FIGURA 19 - NÚMERO DE AGLOMERAÇÕES NO MUNDO PARA CIDADES: A - DE 0,3 ATÉ 1 MILHÃO DE HABITANTES; B - DE 1 ATÉ 10 MILHÕES DE HABITANTES. DE ACORDO COM AS CLASSIFICAÇÕES DE DESENVOLVIMENTO DOS PAÍSES DAS NAÇÕES UNIDAS EM CINZA, E DESENVOLVIMENTO ECONÓMICO DO BANCO MUNDIAL EM PRETO

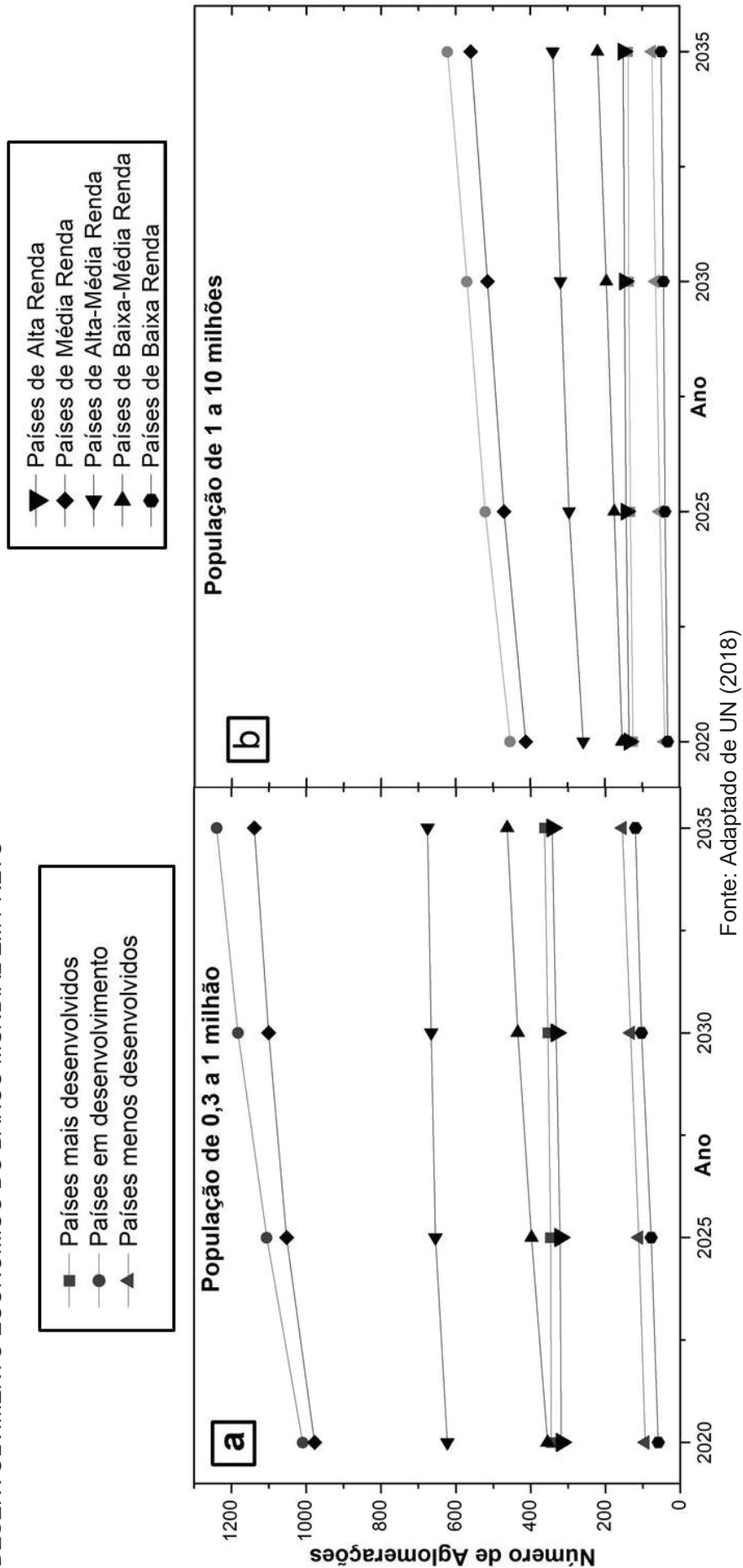
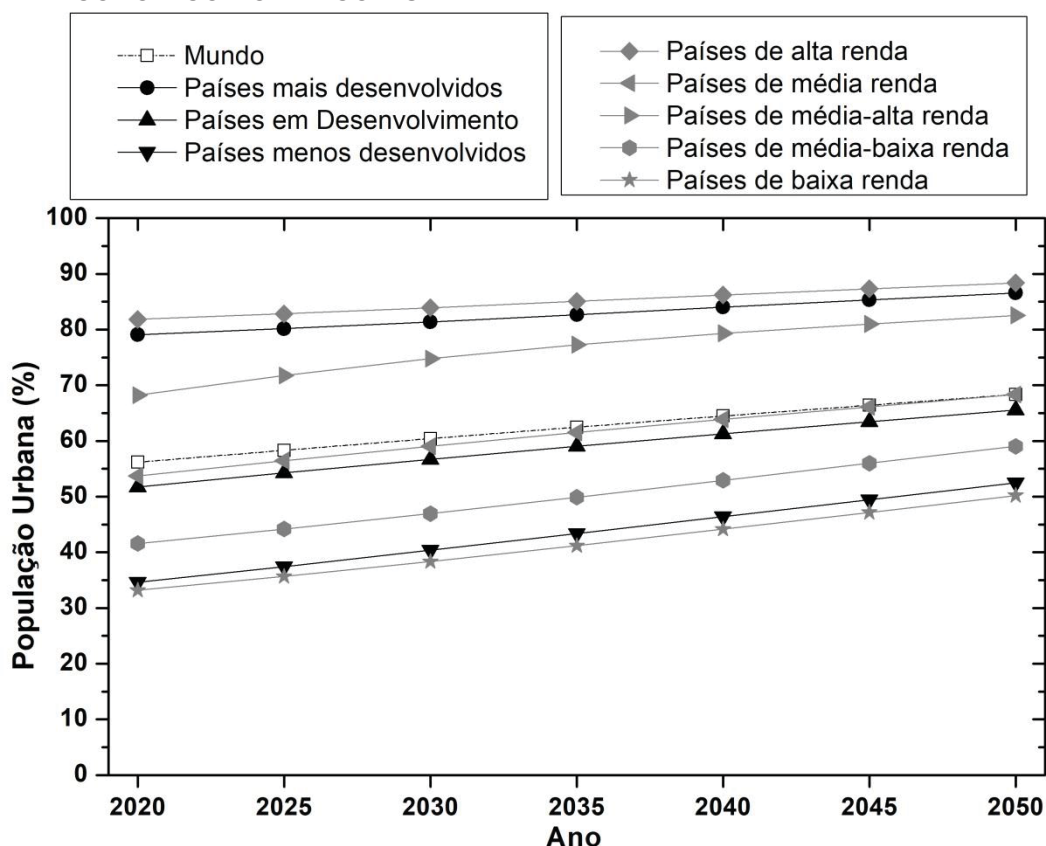


FIGURA 20 - PROPORÇÃO DA POPULAÇÃO VIVENDO EM ÁREAS URBANA EM TODO O MUNDO, DE ACORDO COM AS CLASSIFICAÇÕES DE DESENVOLVIMENTO DA NAÇÕES UNIDAS E ECONÔMICO DO BANCO MUNDIAL



Fonte: Adaptado de UN (2018)

Adicionalmente, além da necessidade de se determinar características específicas da poluição do ar, também é necessária a investigação das características inerentes a cada população, como condições sociais, genética, sexo, idade e comportamentos que podem influenciar no impacto dos poluentes na saúde (POPE *et al.*, 2020; WEST *et al.*, 2016; POPE; EZZATI; DOCKERY, 2009). Recentemente, um estudo longitudinal de coorte foi realizado a nível nacional nos Estados Unidos da América com a população acima de 65 anos de 2000 a 2016 (SHI *et al.*, 2020). O objetivo desse estudo foi investigar o impacto da concentração média de $MP_{2,5}$, separadamente por código postal, nas primeiras admissões hospitalares da Doença de Parkinson e da Doença de Alzheimer e demências relacionadas. No ajuste do modelo epidemiológico, consideraram-se além dos tradicionais fatores de confusão, os fatores idade, sexo, raça, código postal, elegibilidade médica (indicador de status socioeconômico), nível educacional, densidade populacional, fumante, valor médio da residência, casa própria/alugada, e

renda familiar média. Os autores encontraram risco relativo de admissões hospitalares para os dois desfechos estudados, e forte evidência de linearidade com o $MP_{2,5}$ para concentrações abaixo de $16 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Ademais, observou-se que os sub-grupos mulheres, população branca, e população de áreas mais urbanizadas são mais susceptíveis a admissões hospitalares para as doenças estudadas.

Dessa forma, observa-se com os resultados obtidos no presente estudo que, apesar do avanço em todo mundo em estudos sobre o impacto da poluição devido ao $MP_{2,5}$ na saúde humana, e especialmente na redução dos limites globais mais restritivos existentes (OMS), a maior parte da população humana se encontra em situação de risco a saúde. Tanto pelo fato da falta de monitoramento do $MP_{2,5}$, quanto pela avaliação dos compostos existentes nessas partículas, que dependendo das fontes específicas locais podem gerar riscos significantes a saúde, mesmo que a concentração do $MP_{2,5}$ esteja abaixo dos limites de qualidade do ar, inclusive os mais restritivos.

5 CONCLUSÕES

Este estudo pioneiro explora as complexas interações entre a poluição do ar, seus componentes químicos e os riscos à saúde da população, bem como destaca a necessidade premente de medidas eficazes para proteger a saúde pública, especialmente em regiões de médio e baixo porte economicamente atingidas pela poluição atmosférica.

Os resultados deste estudo, revelaram uma importante concentração de $MP_{2,5}$ em Londrina, destacando a importância de se investigar as fontes antropogênicas da poluição atmosférica em cidades de médio e pequeno porte, pois a concentração média anual no período de setembro de 2014 a fevereiro de 2015, e de junho de 2015 a julho de 2016 foi de $4,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Os elementos químicos Pb, Co, Cu, S, Mn, Mg, Sr, Cr foram caracterizados como antropogênicos por meio do modelo de análise de fontes Fator de Enriquecimento. A análise de componentes principais absolutas (PCA) de dados de $MP_{2,5}$ revelou quatro fontes majoritárias: emissões veiculares (36%), solo (5,3%), industrial (1,5%) e industrial (1,2%), sendo esta última proveniente de fundição de metais e reciclagem de baterias. As contribuições das fontes de emissão de $MP_{2,5}$ em Londrina foram diferenciadas que as observadas em cidades de tamanho semelhante em outros países.

As fontes de $MP_{2,5}$ em Londrina são fatores críticos que contribuem para o risco à saúde da população, estando a concentração média anual abaixo da antiga (WHO, 2006) e da recente (WHO, 2021) diretriz da OMS. As concentrações de $MP_{2,5}$ extrapolaram, no período de um ano, uma vez o Limite Médio Diário (24 horas) na antiga diretriz da OMS ($24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), e seis dias na nova diretriz ($15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), acima do valor permitido de 3 ultrapassagens.

A avaliação de riscos à saúde elementar indicou um risco global não carcinogênico (HQ) de 0,75 (abaixo do nível unitário de risco) devido ao Mn, Co, Al e Cr (VI). Porém, valores acima do limite de risco não carcinogênico (1,0) também foram observados em 21,7% dos dias amostrados. O risco carcinogênico total médio encontrado foi de 5×10^{-5} , significando uma chance de 5 em 100.000 pessoas desenvolver câncer, sugerindo um risco moderado de acordo com a U.S.EPA.

A bioacessibilidade média foi de 59% para o Cu, 17% para o Mn e 42% para o Pb. A variação na bioacessibilidade dos elementos químicos potencialmente perigosos à saúde do MP_{2,5} observada nesse estudo é de particular importância, não somente para a população de Londrina, mas também no contexto global, tendo em vista que as concentrações absolutas não refletem o grau de solubilidade dos elementos.

Os resultados desse estudo indicam que a bioacessibilidade é um importante fator a ser considerado na avaliação dos riscos da poluição do ar. Como o comportamento variado da bioacessibilidade é dependente de condições químicas, portanto dependente da fonte emissora, uma avaliação de risco à saúde só é verdadeiramente determinada pelo emprego de estudos locais de campo. Sendo irrealista esperar e extrapolar desfechos de saúde entre diferentes localidades.

Adicionalmente, os diferentes valores de bioacessibilidade entre diferentes elementos químicos estudados apontam outra conclusão. Apesar de o elemento Cu ter uma concentração média na atmosfera menor que outros elementos, como Mn, a bioacessibilidade do Cu foi três vezes maior que a do Mn. Indicando que, não só existe uma variação no conteúdo de substâncias químicas no MP entre diferentes localidades, mas também uma variação na disponibilidade desse elemento químico, afetando diretamente o impacto na saúde humana.

Para se estabelecer uma ampla compreensão dos complexos impactos da poluição do ar na saúde pública, este estudo emprega uma abordagem inovadora ao usar as RNA como uma ferramenta avançada de modelagem. Essas RNA desempenham um papel crucial na predição precisa dos riscos à saúde associados à exposição ao MP_{2,5}, especialmente em concentrações abaixo das diretrizes recentemente estabelecidas pela OMS.

Com os resultados da predição das internações por desfechos respiratórios e circulatórios obtidos com as RNA, observou-se que o risco à saúde existe até para concentrações de MP_{2,5} abaixo das novas diretrizes da OMS, confirmando a hipótese de que não existe um nível seguro de concentração de poluentes no ar. De modo que, sem monitoramento local, uma avaliação de riscos para a população não pode ser propriamente inferida.

Considerando que o impacto das doenças devido à má qualidade do ar é mais pronunciado em países de baixa e média renda, e diante das previsões que apontam para um aumento na urbanização e no crescimento de cidades pequenas e

médias, especialmente em nações menos desenvolvidas e de menor renda em um futuro próximo, torna-se imperativo que as autoridades locais ajam prontamente para preservar a saúde da população diante desse incremento de desafios.

REFERÊNCIAS

AFFONSO, C. **Aplicação de Redes Neuro Fuzzy ao Processamento de Polímeros na Indústria Automotiva**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Universidade Nove de Julho, Engenharia de Produção, São Paulo. 111 p.

AMATO, F., *et al.* Trends of road dust emissions contributions on ambient air particulate levels at rural, urban and industrial sites in southern Spain. **Atmospheric Chemistry and Physics**. 14, 3533–3544, 2014.

ANDRADE, M. D., *et al.* Vehicle emissions and PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities. **Air Quality, Atmosphere & Health**. 5, 79–88, 2012.

ARAUJO, L.N. *et al.* Ensemble method based on artificial neural networks to estimate air pollution health risks. **Environmental Modelling & Software**, v. 123, 104567. 2020.

ARIOLA, V., *et al.* Elemental characterization of PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ in the town of Genoa (Italy). **Chemosphere**. 62, 226-232, 2006

ANGELE-MARTINEZ, C.; GOODMAN, C.; BRUMAGHIM, J. Metal-mediated DNA damage and cell death: mechanisms, detection methods, and cellular consequences. **Metallomics**, v. 6, n. 8, p. 1358-1381, 2014.

ATSDR. Toxicological profile for lead. In **U.S. Department of Health and Human Services** (Ed.): Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf> 2019

BAKONYI, S. M. C. *et al.* Poluição Atmosférica e Doenças Respiratórias em Crianças na Cidade de Curitiba, PR. **Revista Saúde Pública**, v. 38, n. 5, p. 695-700, 2004.

BARBOSA G.N.N. BEZERRA, G.M.G. DE MEDEIROS, D.S.V. LOPEZ, M.A MATTOS, D.M.F. **Segurança em redes 5g, Oportunidades e Desafios em Detecção de anomalias e predição de tráfego baseadas em aprendizado de máquina**, XXI Simpósio Brasileiro de Segurança da Informação e de Sistemas Computacionais, 2021.

BEAL, A., *et al.* Inorganic Chemical Composition of Fine Particulates in Medium-Sized Urban Areas: A Case Study of Brazilian Cities. **Aerosol and Air Quality Research**. 17, 920-932, 2017.

BECKER, S., *et al.* Seasonal Variations in Air Pollution Particle-Induced Inflammatory Mediator Release and Oxidative Stress. **Environmental Health Perspectives**. 113, 1032-1038, 2005.

BELL, M. L., *et al.* Spatial and temporal variation in PM_{2.5} chemical composition in the United States for health effects studies. **Environmental Health Perspectives**. 115, 989–995, 2007.

BOCCATO, L.; LOPES, A.; ATTUX, R.; VON ZUBEN, F.J. An Extended Echo State Network using Volterra Filtering and Principal Component Analysis, **Neural Networks**, v. 32, p. 292-302, 2012.

BOCCATO, L.; SOARES, E. S.; FERNANDES, M.M.L. P.; SORIANO D. C.; ATTUX, R. Unorganized Machines: from Turing's Ideas to Modern Connectionist Approaches, **International Journal of Natural Computing Research**, v. 2, n. 4, p. 1-16, 2011.

BOVE, M. C., *et al.* An Integrated PM2.5 Source Apportionment Study: Positive Matrix Factorisation Vs. The Chemical Transport Model Camx. **Atmospheric Environment**. 94, 274-286, 2014.

BRITO, J. M. *et al.* Acute Cardiovascular and Inflammatory Toxicity Induced by Inhalation of Diesel and Biodiesel Exhaust Particles. **Toxicological Sciences**. 116, 67-78, 2010.

BROADWAY, A. *et al.* Determination of the bioaccessibility of chromium in Glasgow soil and the implications for human health risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 2, p. 267-277, 2010.

BROOK, R. D. *et al.* Particulate Matter Air Pollution and Cardiovascular Disease. **An Update to the Scientific Statement from the American Heart Association. Circulation**, v. 121, n. 21, p. 2331-2378, 2010.

BURNETT, R. T. *et al.* An Integrated Risk Function for Estimating the Global Burden of Disease Attributable to Ambient Fine Particulate Matter Exposure. **Environmental health perspectives**. 2014.

CANOVA, C., *et al.* PM10-induced Hospital Admissions for Asthma and Chronic Obstructive Pulmonary Disease The Modifying Effect of Individual Characteristics. **Epidemiology**. 23, 607-615, 2012.

CCOHS. How Do Particulates Enter the Respiratory System? **Canadian Centre for Occupational Health & Safety** Disponível em: <http://www.ccohs.ca/oshanswers/chemicals/how_do.html>. 2022.

Cepeda, M., *et al.* Levels of ambient air pollution according to mode of transport: a systematic review. **Lancet Public Health**. 2, 2017.

CETESB (2019). Air Quality in the São Paulo state 2018. **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo**. ISSN 0103-4103

CHARRIER, J. G. & ANASTASIO, C. Rates of hydroxyl radical production from transition metals and quinones in a surrogate lung fluid. **Environmental Science & Technology**. 49, 9317-9325, 2015.

CHEN, P., *et al.* Manganese homeostasis in the nervous system. **Journal of Neurochemistry**. 134:601-610, 2015.

CHEN, G., *et al.* Exposure to low concentrations of air pollutants and adverse birth outcomes in Brisbane, Australia, 2003–2013. *Science of the Total Environment*. 622, 721-726, 2018.

CHEN, J., HOEK, G. Long-term exposure to PM and all-cause and cause-specific mortality: a systematic review and meta-analysis. **Environment International**. 143:105974, 2020.

CLEMENTS, N., *et al.* Concentrations and source insights for trace elements in fine and coarse particulate matter. **Atmospheric Environment**. 89, 373-381, 2014.

CMTU. Transporte urbano. **Companhia Municipal de Trânsito e Urbanização**. <https://cmtu.londrina.pr.gov.br/index.php/transporte-urbano.html>. 2015.

COÊLHO, M. D. S. Z. S. **Uma análise estatística com vistas a previsibilidade de internações por doenças respiratórias em função das condições meteorológicas na cidade de São Paulo**. 2007. (Tese de doutorado). Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo

COLLIER, C. G. *et al.* Factors affecting the in vitro dissolution of cobalt oxide. **Environmental Health Perspectives**, v. 97, p. 109-113, 1992.

COLOMBO, C.; MONHEMIUS, A. J.; PLANT, J. A. Platinum, palladium and rhodium release from vehicle exhaust catalysts and road dust exposed to simulated lung fluids. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 71, p. 722-730, 2008.

CROSSGROVE, J. AND ZHENG, W. Manganese toxicity upon overexposure. **NMR in Biomedicine**. 17, 544-553, 2004.

DATASUS. Morbidade Hospitalar do SUS, SIHSUS Reduzida.. **Departamento de Informática do Sistema Único de Saúde**. Disponível em: <<http://www2.datasus.gov.br/DATASUS/index.php?area=0701&item=1&acao=>>> 2016.

DAVIDSON, C. I.; PHALEN, R. F.; SOLOMON, P. A. Airborne particulate matter and human health: A review. **Aerosol Science and Technology**, v. 39, n. 8, p. 737-749, 2005.

DENATRAN. Frota de Veículos - 2019: Frota por município e tipo. **National Department of Transit**. <https://www.denatran.gov.br/component/content/article/115-portal-denatran/8559-frota-de-veiculos-2019.html> 2019.

DOCKERY, D. W., *et al.* An association between air pollution and mortality in six US cities. **The New England Journal of Medicine**. 329, 1753–1759, 1993.

DUARTE, J. B. **Introdução às inversas generalizadas de matrizes de aplicação comum em estatística experimental**, [S.l.]: Taylor & Francis, 1996.

EUROPEAN COMMISSION. Commission Decision 2002/657/EC of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results. **Official journal of the European Communities**, 221, 8-36, 2002.

EVANGELOPOULOS, D., *et al.* The role of burden of disease assessment in tracking progress towards achieving WHO global air quality guidelines. **International Journal of Public Health**. 65:1455–65, 2020.

EVANS, J.S., *et al.* Mortality Benefits and Control Costs of Improving Air Quality in Mexico City: The Case of Heavy Duty Diesel Vehicles. **Risk Analysis**. 41, 661-677, 2021.

FALTA, T. *et al.* Bioaccessibility of selected trace metals in urban PM_{2.5} and PM₁₀ samples: a model study. **Anal Bioanal Chem**. v. 390, p. 1149-1157, 2008.

FAUSSET, L. **Fundamentals of Neural Networks - Architectures, Algorithms, and Applications**, Prentice Hall, 1994.

FISHER, J. A., *et al.* Case-crossover analysis of short-term particulate matter exposures and stroke in the health professionals follow-up study. **Environment International**, 124, 153–160. 2019.

FRANZIN, B.T., *et al.* Characterization of atmospheric aerosol (PM₁₀ and PM_{2.5}) from a medium sized city in São Paulo state, Brazil. **Journal of Environmental Sciences**., 89, 238-251, 2020.

GODOI, R. H. M., *et al.* Influence on the oxidative potential of a heavy-duty engine particle emission due to selective catalytic reduction system and biodiesel blend. **Science of the Total Environment**. 560, 179-185, 2016.

GOUVEIA, N., *et al.* Ambient fine particulate matter in Latin American cities: Levels, population exposure, and associated urban factors. **Science of the Total Environment**. 772, 145035, 2021.

GUNEY, M. *et al.* Lung bioaccessibility of As, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn in fine fraction (< 20 µm) from contaminated soils and mine tailings. **Science of the Total Environment**, v. 579, p. 378-386, 2017.

HAIR, J. F. *et al.* **Análise multivariada de dados**. Quinta Edição. São Paulo: Bookman, 2006.

HAMA, S. *et al.* Chemical source profiles of fine particles for five different sources in Delhi. **Chemosphere**. 274, 129913, 2021.

HAMEL, S. C.; Buckley, B.; LIOY, P. J. Bioaccessibility of metals in soils for different liquid to solid ratios in synthetic gastric fluid. **Environmental Science and Technology**, v. 32, p. 358-362, 1998.

HAND, J. L. *et al.* Seasonal composition of remote and urban fine particulate matter in the United States. **Journal of Geophysical Research**. 117, 2012.

HAYKIN, S. Neural Networks and Learning Machines, 2nd ed. **Prentice-Hall**, Toronto, Canada. 2008.

HERICH, H., HUEGLIN, C.; BUCHMANN, B. A 2.5 year's source apportionment study of black carbon from wood burning and fossil fuel combustion at urban and rural sites in Switzerland. **Atmospheric Measurement Techniques**. 4, 1409–1420, 2011.

HOFMANN, W. Modelling inhaled particle deposition in the human lung—A review. **Journal of Aerosol Science**, v. 42, n. 10, p. 693-724, 2011.

HOFMANN, W.; ASGHARIAN, B. The Effect of Lung Structure on Mucociliary Clearance and Particle Retention in Human and Rat Lungs. **Toxicological Sciences**, v. 73, n. 2, p. 448-456, 2003.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. Princípios de Análise Intrumental. 7. Porto Alegre: **Bookman**, 2009.

HOORNAERT, S.; GODOI, R. H. M.; VAN GRIEKEN, R. Elemental and single particle aerosol characterisation at a background station in Kazakhstan. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 48, n. 3, p. 301-315, 2004.

HSIANG, M.C.; SUNG, Y.H.; HUANG, S.D. Direct and simultaneous determination of arsenic, manganese, cobalt and nickel in urine with a multielement graphite furnace absorption spectrometer. **Talanta**, v. 62, p. 791-799, 2004.

Hu, X. *et al.* Bioaccessibility and health risk of arsenic, mercury and other metals in urban street dusts from a mega-city, Nanjing, China. **Environmental Pollution**. 159, 1215-1221, 2011.

HU, X. *et al.* Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM_{2.5} in Nanjing, China. **Atmospheric Environment**, v. 57, p. 146-152, 2012.

HUANG, G.B.; ZHU, Q.Y.; SIEW, C.K. Extreme learning machine: theory and applications. **Neurocomputing**, v. 70, n. 1, p. 489–501, 2006

HUANG, G. *et al.* Trends in extreme learning machines: a review. **Neural Networks**, v. 61, p. 32–48, 2015.

HUANG, H. *et al.* In vitro bioaccessibility and health risk assessment of heavy metals in atmospheric particulate matters from three different functional areas of Shanghai, China. **Science of The Total Environment**, v. 610-611, p. 546-554, 2018.

IARC. Chromium, nickel, and welding. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. **International Agency for reserach on cancer**. vol 49, 1990.

IBGE. Produto Interno Bruto (PIB). **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. <https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/economicas/contas-nacionais/9088-produto-interno-bruto-dos-municipios.html?=&t=resultados> 2017.

IBGE. Tabela de mortalidade para o Brasil 2017. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. ftp://ftp.ibge.gov.br/Tabuas_Completas_de_Mortalidade/Tabuas_Completas_de_Mortalidade_2017/tabua_de_mortalidade_2017_analise.pdf. 2018

IBGE. IBGE Cidades: Londrina. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pr/londrina/panorama>. 2019

INMET. BDMEP - Banco de Dados Meteorológicos para Ensino e Pesquisa. **Instituto Nacional de Meteorologia**. 2016.

IPPUL. Contagens de Tráfego. **Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano de Londrina**. <https://ippul.londrina.pr.gov.br/index.php/contagens-de-trafego.html>. 2016.

IVANENKO, N. B. *et al.* Determination of Trace Elements in Biological Fluids. **Journal of analytical chemistry**, v. 66, p. 784-799, 2011.

JAEGER, H.. The Echo State Approach to Analyzing and Training Recurrent Neural Networks; Tech. Rep. GMD Report 148. **German National Research Center for Information Technology**. Bremen, Alemanha. 2001.

JAEGER, H.. Short Term Memory in Echo State Networks; Tech. Rep. GMD Report 152. **German National Research Center for Information Technology**, Bremen, Alemanha. 2002.

KACHBA, Y. *et al.* Artificial neural networks to estimate the influence of vehicular emission variables on morbidity and mortality in the largest metropolis in South America. **Sustainability**, v. 12, p. 1-17, 2020.

KASSOMENOS, P. *et al.* Identifying the Contribution of Physical and Chemical Stressors to the Daily Number of Hospital Admissions Implementing an Artificial Neural Network Model. **Air Quality, Atmosphere & Health**, v. 4, n. 3-4, p.263-272, 2011.

KAVOURAS, I. G. *et al.* Monitoring, source identification and health risks of air toxics in Albuquerque, New Mexico, USA. **Aerosol and Air Quality Research**. 15, 556-571, 2015

KLEPAC, P., *et al.* Ambient air pollution and pregnancy outcomes: A comprehensive review and identification of environmental public health challenges. *Environmental Research*. 167, 144-159, 2018.

KRECL, P., TARGINO, A. C., LANDI, M. K., & KETZEL, M. Determination of black carbon, PM_{2.5}, particle number and NO_x emission factors from roadside measurements and their implications for emission inventory development. **Atmospheric Environment**, 186, 229–240, 2018.

KREYLING, W. G. Intracellular particle dissolution in alveolar macrophages. **Environmental Health Perspectives**, v. 97, p. 121-126, 1992.

LANDRIGAN, P. J. *et al.* The Lancet Commission on pollution and health. **The Lancet**. 391, 10119, 2018.

LANGRISH, J. P. *et al.* Reducing Personal Exposure to Particulate Air Pollution Improves Cardiovascular Health in Patients with Coronary Heart Disease. **Environmental Health Perspectives**. 120, 367-372, 2012.

LAZZARI, A. R. Comparação de Técnicas Estatísticas para Analisar a Relação entre Doenças Respiratórias e Concentrações de Poluentes Atmosféricos. **Ciência e Natura**, v. 35, n. 1, p. 98-115, 2013.

LELIEVELD, J. *et al.* The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. **Nature**. 525, 367-371, 2015.

LI, Y. *et al.* Ambient Temperature Enhanced Acute Cardiovascular-Respiratory Mortality Effects of PM_{2.5} in Beijing, China. **International Journal of Biometeorology**, v. 59, p. 1761-1770, 2015.

Li, *et al.* Influence of pollution control on lead inhalation bioaccessibility in PM_{2.5}: A case study of 2014 Youth Olympic Games in Nanjing. **Environment International**. 94, 69-75, 2016.

LIU, Q.-T. *et al.* Accumulation of metals, trace elements and semi-volatile organic compounds on exterior window surfaces in Baltimore. **Environmental Pollution**. 122, 51-61, 2003.

LUO, X. *et al.* Pulmonary bioaccessibility of trace metals in PM_{2.5} from different megacities simulated by lung fluid extraction and DGT method. **Chemosphere**, v.218, p. 915-921, 2019/03/01/ 2019. ISSN 0045-6535.

MANISALIDIS, I. *et al.* Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review. **Frontiers in Public Health**. 8, 14, 2020.

MARTINS, L. D., *et al.* Long-range transport of Aerosols from biomass burning over southeastern South America and their implications on air quality. **Aerosol and Air Quality Research**, 18, 1734–1745. 2018.

MASON, B. Principles of geochemistry. **John Willey and Sons**. Inc., New York, 1966

MATOS, G. D. *et al.* Análise Exploratória em Química Analítica com Emprego de Quimiometria: PCA E PCA de Imagens. **Revista Analytica**, v. 6, p. 38-50, 2003.

MEHVAR, R. Clearance Concepts: Fundamentals and Application to Pharmacokinetic Behavior of Drugs. **Journal of Pharmaceutical Sciences**. 21, 88-102, 2018.

MIDANDER, K.*et al.* Metal release from stainless steel particles in vitro-influence of particle size. **Journal of Environmental Monitoring**. 9, 74-81, 2007.

MOLNAR, A.*et al.* Elemental composition of atmospheric aerosol-particles under different conditions in Hungary. **Atmospheric Environment**. A-Gen. 27, 2457-2461, 1993.

MOREIRA, C. A. B.*et al.* Natural variability in exposure to fine particles and their trace elements during typical workdays in an urban area. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**. 63, 333-346, 2018.

MUKHTAR, A.; MOHR, V.; LIMBECK, A. The suitability of extraction solutions to assess bioaccessible trace metal fractions in airborne particulate matter: a comparison of common leaching agents. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 21, p. 16620-16630, 2015.

NARDOCCI, A. C. *et al.* Air Pollution and Respiratory and Cardiovascular Diseases: a Time Series Study in Cubatão, São Paulo State, Brazil. **Caderno de Saúde Pública**, v. 29, p. 1867-1876, 2013.

NASCIMENTO, L. F. C., *et al.* Environmental pollutants and stroke-related hospital admissions. **Cadernos de Saúde Pública**. 28, 2012.

NIU, J. *et al.* Concentration distribution and bioaccessibility of trace elements in nano and fine urban airborne particulate matter: influence of particle size. **Water Soil Pollut.**, v. 213, p. 211-225, 2010.

OKORIE, A.; ENTWISTLE, J.; DEAN, J. R. Estimation of daily intake of potentially toxic elements from urban street dust and the role of oral bioaccessibility testing. **Chemosphere**, v. 86, n. 5, p. 460-467, 2012.

OOMEN, A. G. *et al.* Development of an In Vitro Digestion Model for Estimating the Bioaccessibility of Soil Contaminants. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 44, n. 3, p. 0281-0287, 2003.

POLEZER, G., *et al.* Assessing the impact of PM_{2.5} on respiratory disease using artificial neural networks. **Environmental Pollution**, 235, 394–403. 2018.

POLEZER, G., *et al.* The influence that different urban development models have on PM_{2.5} elemental and bioaccessible profiles. **Scientific Reports**. 9, 14846, 2019.

POPE, C. A. III, Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. **JAMA**. 287,1132–41, 2002.

POPE, C. A. III; EZZATI, M.; DOCKERY, D. W. Fine-Particulate Air Pollution and Life Expectancy in the United States. **New England Journal of Medicine**, v. 360, n. 4, p. 376-386, 2009.

POPE, C. A. IIIetal.Fine particulate air pollution and human mortality: 25+ years of cohort studies. **Environmental Research**. 183, 108924, 2020.

PUTAUD, J.-P.*et al.* A European aerosol phenomenology- 2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. **Atmospheric Environment**. 38, 2579-2595, 2004.

PUTAUD, J.-P. *et al.* A European aerosol phenomenology – 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe, **Atmospheric Environment**. 44, 1308-1320, 2010.

QI, L.*et al.* Seasonal variations and sources of 17 aerosol metal elements in suburban Nanjing, China. **Atmosphere**. 7, 153, 2016.

RAIS. **The Risk Assessment Information System**. 2020.

RITCHIE, H., Roser, M., **Outdoor Air Pollution**. <https://ourworldindata.org/outdoor-air-pollution>. 2019.

SANTANNA, F. B.*et al.* Elemental Composition of PM₁₀ And PM_{2.5} For A Savanna (Cerrado) Region Of Southern Amazonia. **Química Nova**. 39, 1170-1176, 2016.

SHARMA, S.K., *et al.* Seasonal variation and sources of carbonaceous species and elements in PM_{2.5} and PM₁₀ over the eastern Himalaya. **Environmental Science and Pollution Research**. 28, 51642-51656, 2021.

SHI, G. T. *et al.* A comparative study of health risk of potentially toxic metals in urban and suburban road dust in the most populated city of China. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 3, p. 764-771, 2011.

SHI, L. *et al.* Long-term effects of PM_{2.5} on neurological disorders in the American Medicare population: a longitudinal cohort study, **The Lancet Planetary Health**. 4, E557-E565, 2020.

SIQUEIRA, H. V. **Máquinas Desorganizadas para Previsão de Séries de Vazões**. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP. 2013.

SIQUEIRA, H. *et al.* Unorganized Machines for Seasonal Streamflow Series Forecasting, **International Journal of Neural Systems**, v.2, n. 4, 2014.

SIQUEIRA, H. *et al.* Performance analysis of unorganized machines in streamflow forecasting of brazilian plants. **Applied Soft Computing**, v. 68, p. 494–506, 2018.

SIQUEIRA, H.; LUNA, I. Performance comparison of feedforward neural networks applied to stream flow series forecasting. **Mathematics In Engineering, Science And Aerospace**, v. 10, p. 41-53, 2019.

SIQUEIRA, H.V., *et al.* Hybrid unorganized machines to estimate the number of hospital admissions caused by PM concentration. **Environ Sci Pollut Res** (2023).

SNIDER, G. *et al.* Variation in global chemical composition of PM_{2.5}: emerging results from SPARTAN, **Atmospheric Chemistry and Physics**. 16, 9629-9653, 2016.

SONG, Y. *et al.* Source apportionment of PM_{2.5} in Beijing using principal component analysis/absolute principal component scores and UNMIX, **Science of the Total Environment**. 372, 278-286, 2006.

SORENSEN, M. *et al.* Long-Term Exposure to Traffic-Related Air Pollution Associated with Blood Pressure and Self-Reported Hypertension in a Danish Cohort. **Environmental Health Perspectives**. 120, 418-424, 2012.

SOUZA, J. DE. **Análise em componentes principais**. v. II. Brasília: Thesaurus. 67 p. 1988.

SRIMURUGANANDAM, B.; NAGENDRA, S. M. S. Source characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} mass using a chemical mass balance model at urban roadside. **Science of the Total Environment**. 433, 8-19, 2012.

SUNDARAM, N. M.; SIVANANDAM, S. N.; SUBHA, R. Elman Neural Network Mortality Predictor for Prediction of Mortality due to Pollution. **International Journal Applied Engineering Research**, v. 11, p. 1835-1840, 2016.

SYSALOVÁ, J. *et al.* Toxicologically important trace elements and organic compounds investigated in size-fractionated urban particulate matter collected near the Prague highway. **Science of the Total Environment**. 15, 127-136, 2012.

SWIETLIK, R. *et al.* Chromium(III/VI) speciation in urban aerosol. **Atmospheric Environment**. 45, 1364-1368, 2011.

TADANO, Y.D.S.; BACALHAU, E.T.; CASACIO, L.; PUCHTA, E.; PEREIRA, T.S.; ANTONINI ALVES, T.; UGAYA, C.M.L.; SIQUEIRA, H.V. Unorganized Machines to Estimate the Number of Hospital Admissions Due to Respiratory Diseases Caused by PM10 Concentration. **Atmosphere** 2021.

TANNER, P. A.; MA, H. L.; YU, P. K. N. Fingerprinting Metals In Urban Street Dust Of Beijing, Shanghai, And Hong Kong. **Environmental Science & Technology**, 42, 7111-7117,2008.

UM. Population Division. World Urbanization Prospects: The 2018 Revision, Online Edition. **United Nations, Department of Economic and Social Affairs**, 2018.

UN. Sustainable Development. **United Nations. Department of Economic and Social Affairs**, 2020.

USEPA. Risk Assessment Guidance for Superfund. Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part A), **United States Environmental Protection Agency**.1989.

USEPA. APTI 435 Atmospheric Sampling Course. cap. Chapter 4: Particulate Matter Sampling, **United States Environmental Protection Agency**.2008.

USEPA. Risk Assessment Guidance for Superfund. (RAGS), Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part F, Supplemental Guidance for Inhalation Risk Assessment), **United States Environmental Protection Agency**. 2013.

USEPA. Air Quality and Climate Change Research. <https://www.epa.gov/air-research/air-quality-and-climate-change-research>. **United States Environmental Protection Agency**.2021.

VAN DONKEELAR, A. *et al.* Global Estimates of Ambient Fine Particulate Matter Concentrations from Satellite-Based Aerosol Optical Depth: Development and Application. **Environmental Health Perspectives**. 2010.

VANOS, J. K.; HEBBERN, C.; CAKMAK, S. Risk Assessment for Cardiovascular and Respiratory Mortality due to Air Pollution and Synoptic Meteorology in 10 Canadian Cities. **Environmental Pollution**, v. 185, p. 322-332, 2014.

VIANA, M., *et al.* Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. **Journal of Aerosol Science**. 39, 827-849, 2008.

WELZ, B.; SPERLING, M. Atomic Absorption Spectrometry. 3 ed. **Weinheim: WILEY-VCH**, 1999.

WEST, J. J. *et al.* What we breathe impacts our health: improving understanding of the link between air pollution and health. **Environmental Science & Technology**. 50, 4895-4904, 2016.

WHO. Environmental health criteria, Copper. International program on chemical safety. **World Health Organization**, 1998.

WHO. Manganese and its compounds. Concise international chemical assessment. **World Health Organization**, 1999.

WHO. Air Quality Guidelines, Global Update 2005, Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. **World Health Organization**, 2006.

WHO. Guidelines for indoor air quality: selected pollutants. Copenhagen. **World Health Organization**. 2010.

WHO. Air pollution and child health: prescribing clean air. **World Health Organization**. 2018.

WHO. Global air quality guidelines. Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Geneva: **World Health Organization**. 2021.

WANG, Q.; LIU, Y.; PAN, X. Atmosphere Pollutants and Mortality Rate of Respiratory Diseases in Beijing. **Science of the Total Environment**, v. 391, n. 1, p. 143-148, 2008.

WISEMAN, C. L. S.; ZEREINI, F., Characterizing metal(loid) solubility in airborne PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ in Frankfurt, Germany using simulated lung fluids. **Atmospheric Environment**. 89, 282-289, 2014.

WU, C. F. *et al.* Investigating the association of cardiovascular effects with personal exposure to particle components and sources. **Science of the Total Environment**. 431, 176-182, 2012.

YANG, L. *et al.* Source identification and health impact of PM_{2.5} in a heavily polluted urban atmosphere in China. **Atmospheric Environment**. 75, 265-269, 2013.

ZANDONADI, L. Chuvas extremas e o intenso el niño de 2015-2016: impactos na rede de coleta e abastecimento de água da cidade de Maringá, Paraná. **Brazilian Geographical Journal: Geosciences and Humanities research médium**. 11, 38-69, 2020.

ZEREINI, F.; WISEMAN, C. L. S.; PUTTMANN, W. In Vitro Investigations of Platinum, Palladium, and Rhodium Mobility in Urban Airborne Particulate Matter (PM₁₀, PM_{2.5}, and PM₁) Using Simulated Lung Fluids. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 18, p. 10326-10333, 2012.