

Artigo

O Impacto do Material Particulado na Qualidade do Ar**Brito, G. F. S.; Sodr , F. F.; Almeida, F. V.****Rev. Virtual Quim.*, 2018, 10 (5), 1335-1354. Data de publica o na Web: 30 de outubro de 2018<http://rvq.sbq.org.br>**Impact of Particulate Matter on Air Quality**

Abstract: Particulate matter (PM) is a minor component of the atmosphere generated from natural and anthropogenic sources, whose characteristics are reflected in its composition. The PM particle size is related to the residence time in the atmosphere and the level of penetration in the human respiratory system. The presence of certain elements and chemical substances in the PM composition can be used as a tool to identify polluting sources. In addition, some of these particles, such as black carbon and brown carbon, can directly interfere with climate change by absorbing or reflecting the radiation in the atmosphere. Therefore, this review article aims to discuss the importance of PM, including aspects of classification, occurrence, sources, chemical composition, health and climatic effects.

Keywords: Atmosphere; particulate matter; sources; health; black carbon; brown carbon.

Resumo

O material particulado (MP)   um componente minoritário da atmosfera gerado a partir de fontes naturais e antrópicas, cujas características se refletem na sua composi o. O tamanho das partículas do MP está relacionado ao tempo de residência na atmosfera e ao nível de penetra o no sistema respiratório humano. A presença de determinados elementos e substâncias químicas na composi o do MP pode ser utilizada como ferramenta na identifica o de fontes poluidoras. Além disso, algumas dessas partículas, como o *black carbon* e o *brown carbon*, podem interferir diretamente nas mudanças climáticas, absorvendo ou refletindo a radia o na atmosfera. Portanto, este trabalho de revisão tem como objetivo discutir a importância do MP, incluindo os aspectos de classifica o, ocorrência, fontes, composi o química, efeitos   saúde e os efeitos climáticos.

Palavras-chave: Atmosfera; material particulado; fontes; saúde; *black carbon*; *brown carbon*.

* Universidade de Brasília, Instituto de Química, Campus Darcy Ribeiro, CEP 70910-900, Brasília-DF, Brasil.

✉ fernandaalmeida@unb.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20180092](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180092)

O Impacto do Material Particulado na Qualidade do Ar

Gabriel Ferreira da Silva Brito, Fernando Fabríz Sodré, Fernanda Vasconcelos de Almeida*

Universidade de Brasília, Instituto de Química, Campus Darcy Ribeiro, CEP 70910-900, Brasília-DF, Brasil.

* fernandaalmeida@unb.br

Recebido em 6 de abril de 2018. Aceito para publicação em 1 de outubro de 2018

- 1. Introdução**
- 2. Ocorrência de MP Atmosférico**
- 3. Classificação e Tipos de MP**
 - 3.1. Uso de MP como indicador de fontes de poluição**
- 4. Efeitos à Saúde**
- 5. O papel do MP no Clima**
 - 5.1. Balanço de energia radiativa: forçante radiativa**
- 6. Conclusão**

1. Introdução

Formada por um manto fino de gases mantidos pela ação da gravidade, a atmosfera terrestre é essencial para a proteção do planeta frente ao ambiente hostil do espaço exterior, absorvendo parte da radiação emitida pelo sol, moderando a temperatura e promovendo condições propícias para a manutenção da vida na Terra.¹⁻³ A atmosfera é dividida em camadas de acordo com as variações de temperatura sob diferentes altitudes. Porém, somente a troposfera mantém contato direto com a superfície terrestre, sendo esta camada responsável por 85 % de toda massa da atmosfera. Além disso, é também na troposfera onde ocorre a maioria dos fenômenos responsáveis pela

ciclagem biogeoquímica de diversos elementos e substâncias químicas,^{4,5} além de fenômenos que governam as condições climáticas, tais como a formação de nuvens, chuvas e ventos.⁶

Os principais constituintes da atmosfera são os gases nitrogênio (N₂), oxigênio (O₂), e argônio (Ar). Com exceção do vapor de água, cuja abundância na atmosfera depende de aspectos regionais, as proporções dos gases majoritários não apresentaram mudanças significativas desde 1 bilhão de anos atrás até o tempo presente.^{4,7,8} Por outro lado, grande parte das variações na composição do ar se dá nos componentes minoritários, tais como o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄), o ozônio (O₃) e o material particulado (MP). Embora minoritários, esses componentes possuem funções bem definidas na

atmosfera, sendo que alterações em seus níveis de concentração podem resultar em efeitos adversos.⁴

Dentre os componentes minoritários, o MP é aquele responsável pela formação do aerossol. Originado tanto por fontes naturais quanto antrópicas, é constituído por partículas sólidas e/ou líquidas de diversos tamanhos que se mantêm suspensas no ar. Na atmosfera, interfere na visibilidade, na quantidade de radiação que chega ao solo e na formação de nuvens, já que pode atuar como núcleos de condensação da água.⁴ O MP também está diretamente relacionado a problemas de saúde em seres humanos, principalmente aquele com partículas de menores tamanho, podendo comprometer o sistema respiratório e, em alguns casos, atingir também o sistema circulatório.⁹

O objetivo deste trabalho de revisão é discutir de forma abrangente os vários aspectos do material particulado na atmosfera, como fontes, composição química, efeitos climáticos, efeitos à saúde, tempo de vida, processos de formação, entre outros. Apesar de existir vários artigos na literatura nacional que citem o material particulado no âmbito da química atmosférica,^{1,10-14} nenhum

deles se dedica exclusivamente ao MP.

2. Ocorrência de MP Atmosférico

O MP pode ser emitido por fontes primárias ou ser formado na atmosfera de maneira secundária, ou seja, a partir de reações com outros componentes atmosféricos.¹⁵ O tamanho e a composição do MP variam em função do tipo de fonte emissora.¹⁵⁻¹⁹ Uma das maneiras de classificar o MP baseia-se na estimativa do tamanho das partículas. Para tanto, considera-se que elas possuirão formato esférico, sendo o diâmetro aerodinâmico (d_a) a unidade de medida de seu tamanho.^{9,15}

A presença e o transporte do MP na atmosfera relacionam-se diretamente ao tamanho das partículas. Uma vez no ar, partículas de maior tamanho assentam rapidamente pela ação da força da gravidade em um processo denominado deposição seca.⁷ Portanto, quanto maior a dimensão da partícula, menor será o seu tempo de permanência na atmosfera, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Tempo para deposição de partículas por assentamento em condições de proximidade da superfície terrestre. Adaptada de Jacobson⁷

| d_a (μm) | Tempo para deposição* |
|-------------------------|-----------------------|
| 0,02 | 228 anos |
| 0,1 | 36 anos |
| 1 | 328 dias |
| 10 | 3,6 dias |
| 100 | 1,1 hora |
| 1000 | 4 minutos |
| 5000 | 1,8 minutos |

* A uma altitude de 1 km

O assentamento de partículas atmosféricas pode ser calculado levando-se em consideração a Lei de Stokes, que fornece informações sobre a movimentação de objetos esféricos em um fluido de viscosidade

definida. Assim é possível calcular a velocidade terminal de partículas por meio de informações como o diâmetro aerodinâmico, as densidades da partícula e do ar, a viscosidade do meio, a aceleração da

gravidade e o fator de correção do arraste de Stokes-Cunningham.^{8,20}

Outro fenômeno que diminui o tempo de meia vida de partículas na atmosfera é a coagulação. Ao contrário do assentamento, este fenômeno envolve a remoção de partículas pequenas por meio da formação de agregados de maior dimensão. A remoção por coagulação é influenciada pelos movimentos brownianos que promovem condições para que ocorra o choque entre partículas de dimensões coloidais com a consequente formação de agregados.^{3,7,8}

O processo de coagulação é mais eficiente para partículas menores e pouco significativa para partículas com diâmetros superiores a $0,01 \mu\text{m}$.⁸ Isso ocorre, pois partículas pequenas possuem energia cinética menor que partículas maiores a uma dada temperatura.⁷ Dessa forma, o choque entre as

partículas menores, ocasionado pelos movimentos brownianos, apresenta uma menor chance de ricocheteio, o que provoca, portanto, maiores taxas de coagulação nesta faixa de tamanho.^{7,8}

É possível estimar o tempo de meia vida de partículas de tamanho reduzido por meio de informações como o coeficiente de difusão, a concentração de partículas, o diâmetro aerodinâmico e o fator de correção do arraste de Stokes-Cunningham.⁸

Considerando-se, então, os limites de tamanho impostos pelo assentamento por deposição seca e pela coagulação, somente partículas dentro de uma faixa definida de tamanho estarão efetivamente dispersas na atmosfera.²¹ A Figura 1 mostra a variação do tempo de residência de partículas atmosféricas em função de seus diâmetros aerodinâmicos.

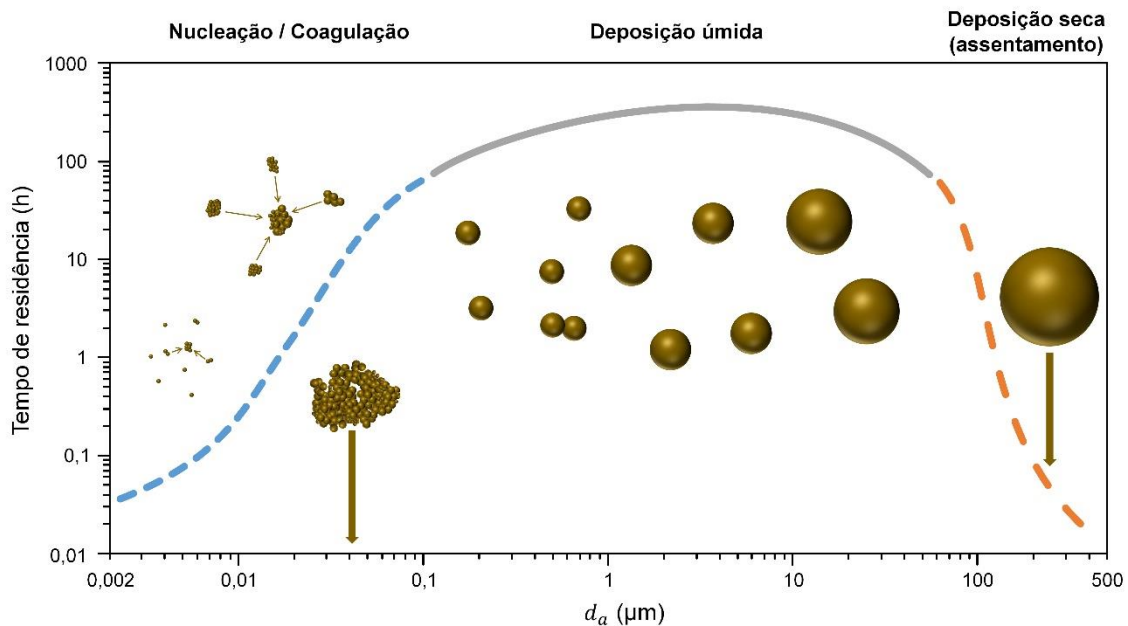


Figura 1. Tempo de residência e formas de remoção de partículas na atmosfera. Adaptado de VanLoon & Duffy⁸

Na Figura 1, a linha pontilhada azul indica a faixa de tamanho que sofrerá remoção por coagulação, enquanto que a linha pontilhada laranja, à direita, representa a remoção das partículas por assentamento.⁸ Observa-se que

há uma faixa de tamanho na qual as partículas atmosféricas irão se acumular, experimentando tempos de residência mais longos, de sete a dez dias, já que os movimentos brownianos e o assentamento

não serão significativos para a remoção.²² O principal processo responsável por remover da atmosfera estas partículas é a deposição úmida.¹⁵

Eventos de chuva podem remover partículas atmosféricas por meio de processos denominados *rainout* e *washout*. No primeiro, partículas irão enriquecer gotas de nuvem pela formação de núcleos de condensação ou pela incorporação de partículas por movimentos brownianos ou pelo gradiente de vapor de água.²² No processo *washout*, partículas serão capturadas por gotas de chuva a medida que precipitam.

A formação de núcleos de condensação também contribui para remover partículas menores que 0,1 μm da atmosfera, já que seus tamanhos podem ser aumentados pela condensação tanto de vapores de água quanto de outros vapores. Ainda, o tamanho e a concentração do MP pode sofrer influência de reações atmosféricas com gases, e dos processos de advecção e convecção.⁷ No primeiro caso, reações ácido-base entre gases ou reações de gases com partículas muito pequenas podem originar partículas secundárias.³ Por outro lado, a advecção e a convecção são processos de transportes que estão relacionados às massas das partículas. A advecção é o movimento horizontal das partículas pelo vento, enquanto a convecção acontece predominantemente na direção vertical.⁷

A convecção ainda pode acontecer de duas formas. A primeira, também chamada de convecção forçada, é causada por meios mecânicos, sendo responsável pelo movimento ascendente ou descendente das partículas. A segunda é denominada convecção livre ou turbulência térmica, que consiste na movimentação vertical das partículas causadas por diferenças de temperatura provocadas pelo aquecimento de superfícies pelo sol.⁷

3. Classificação e Tipos de MP

Conforme mostra a Figura 1, o MP atmosférico de menor dimensão possui d_a de cerca de 0,002 μm , enquanto que partículas maiores atingirão cerca de 100 μm . Porém, como mostrado anteriormente, tanto as partículas menores que 0,1 μm quanto as maiores que 50 μm serão pouco abundantes, já que serão majoritariamente removidas por coagulação e deposição seca, respectivamente. De uma maneira mais prática, partículas totais em suspensão (PTS) são aquelas operacionalmente definidas pela soma de todo o MP com diâmetro de até 50 μm .²⁴ Embora a concentração de PTS na atmosfera tenha seus limites máximos permitidos definidos na Resolução 003/1990 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que dispõe sobre os padrões de qualidade do ar no Brasil,²⁴ a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda que faixas menores de tamanho de MP sejam monitoradas, pois estão melhor relacionadas com problemas de saúde.²⁵

Dessa forma, outra notação amplamente utilizada para a classificação do MP baseia-se no uso de um subscrito numérico após o acrônimo para se referir a partículas com d_a inferiores a um determinado tamanho. Por exemplo, um conjunto de partículas com diâmetro inferior a 2,5 μm é chamado de MP_{2,5}, enquanto que o MP₁₀ se refere às partículas menores que 10 μm .¹⁵ A Figura 2 mostra a faixa de tamanho de diferentes tipos de partículas bem como alguns critérios de classificação do MP com base em seus diâmetros aerodinâmicos.

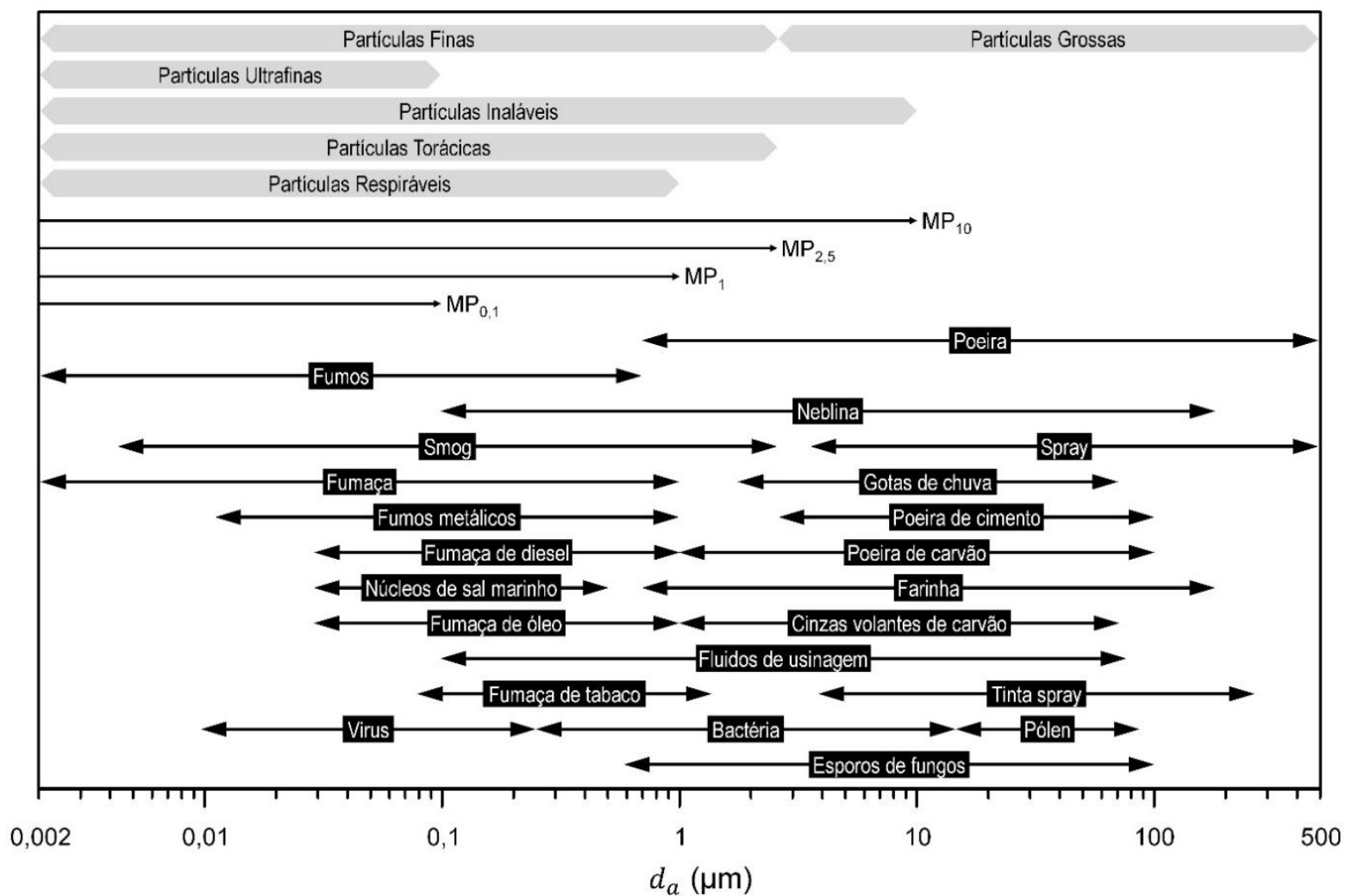


Figura 2. Classificação por tamanho e composição do material particulado atmosférico em relação à sua fonte. Adaptada de Muhlfeld *et al.*²⁶

Observa-se na Figura 2 uma grande variedade de fontes de MP para a atmosfera, tanto de origem natural quanto antrópica. O MP produzido por fontes naturais, tais como o *spray* marinho, poeira de solos, partículas de erupções vulcânicas e de incêndios naturais possui composição semelhante ao material de origem. Materiais provenientes da desagregação de rochas e solo, também chamados de aerossóis geológicos, são comumente ricos em minerais, matéria orgânica e eventualmente, partículas biológicas, como pólenes, esporos, bactérias, vírus e detritos de plantas.⁷ Além disso, o *smog* fotoquímico, que pode ser definido como uma mistura com propriedades oxidantes de gases e aerossóis, alguns emitidos diretamente para a atmosfera e outros resultantes de reações fotoquímicas, representa uma fração importante de MP na atmosfera.²⁷

Em áreas costeiras, processos físicos na superfície do oceano, como o estourar de bolhas produzidas pelas ondas e a remoção de espumas nas cristas das ondas por ação de vento, resultam na formação de partículas grossas que constituem o chamado *spray* marinho.²⁸ Partículas finas também possuem origem no oceano, a exemplo dos núcleos de cloreto de sódio (NaCl). Também chamados de núcleos de sal, essas partículas representam a maior parte do MP proveniente da ação dos ventos e da evaporação das águas salgadas, além de serem enriquecidos na atmosfera a partir da desidratação de partículas do *spray* marinho.⁷

Incêndios e erupções vulcânicas também produzem tanto partículas finas quanto grossas, lançando na atmosfera uma mistura de MP com composição química complexa.¹⁵ Nessa mistura estão presentes partículas minerais derivadas de silicatos, porém podem ser encontrados elementos como sódio, cálcio, magnésio, potássio, alumínio, ferro e cloreto.⁷ Além disso, gases sulfurados como o dióxido de enxofre (SO₂) e sulfeto de carbonila (OCS), também são emitidos para a atmosfera e são associados à formação de partículas secundárias.⁷ Incêndios consistem na queima da biomassa proveniente de florestas,

pastagens e terras agrícolas, sejam de origem natural ou antrópica. Produzem compostos orgânicos voláteis (COVs) e partículas contendo inúmeros elementos e substâncias, tais como amônio, sódio, cálcio, magnésio, potássio, sulfato, nitrato, cloreto, ferro e carbono em forma de fuligem.⁷

Além do lançamento de MP por processos de combustão, algumas variedades de plantas também emitem, como fruto de seus processos fisiológicos, uma série de COVs para a atmosfera.²⁹ Por exemplo, como um mecanismo de defesa contra ataques de herbívoros, diversas plantas emitem uma variedade de COVs que incluem ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, éteres, ésteres, álcoois e terpenos.^{7,29} Esses terpenos lançados em regiões de florestas coníferas podem formar aerossóis, que consequentemente influenciam a formação de nuvens em épocas chuvosas^{30,31} e também estão relacionados com a formação de *smog* de origem natural.²⁷

Fontes antrópicas de MP incluem desde a moagem de pedras e o cultivo da terra, até processos que envolvem combustão, tais como a queima de combustíveis como carvão, petróleo, gás natural, gasolina, querosene, diesel e biomassa. A moagem de pedras e cultivo da terra são responsáveis pela introdução de partículas grossas na atmosfera com composição química semelhante aos solos e rochas que estão sendo processados.⁷ Já a queima de combustíveis fósseis promove a emissão de partículas como os *black carbon*, materiais orgânicos diversos, sulfatos, metais e cinzas volantes.⁷ A fuligem e o sulfato contribuem com partículas menores do que 1,0 µm, enquanto cinzas volantes, produzidas a partir da queima do carvão mineral em usinas termelétricas, são maiores que 1,0 µm.⁷ Materiais orgânicos, como combustíveis não queimados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) podem ser encontrados tanto em partículas grossas quanto finas.^{7,18}

Outras fontes antrópicas, como a fabricação de cimento, além de vários outros tipos de emissões industriais também contribuem para o lançamento de MP na atmosfera. Por exemplo, as cinzas volantes

produzidas em processos industriais geralmente contêm óxidos de ferro (Fe_2O_3 e Fe_3O_4), alumínio (Al_2O_3) e silício (SiO_2), além de vários compostos de carbono com diferentes graus de oxidação.⁷ Partículas também podem ser emitidas para a atmosfera pela erosão de pneus provocada pelo atrito na interface pneu-estrada que gera desgaste do material que o constitui, liberando para o ar partículas com diâmetros maiores do que $2,5 \mu\text{m}$.^{7,32}

Além das diversas fontes primárias de MP, partículas secundárias podem ser formadas na atmosfera a partir de emissões antrópicas. A emissão de COVs pela queima de combustíveis ou por emissões industriais, além de emissões de sulfatos e nitratos podem formar partículas secundárias na atmosfera.³³

3.1. Uso de MP como indicador de fontes de poluição

Embora a classificação por tamanho seja a mais amplamente utilizada para diferenciar o MP, é importante notar que sua composição pode variar grandemente em função de suas origens.³⁴ Assim, é possível estimar os diferentes tipos de fontes de MP ao identificar diferentes elementos e substâncias químicas em sua composição. Esse tipo de avaliação constitui uma importante ferramenta para compreender o impacto de diferentes fontes de emissão na carga total de MP atmosférico. Porém, é importante mencionar que estes traçadores não são determinísticos, mas sim indicativos, sendo que os resultados obtidos na caracterização química do MP devem ser avaliados concomitantemente ao conhecimento do analista sobre os diferentes tipos de fontes, de forma que as hipóteses levantadas para cada região estudada sejam consistentes.³⁵⁻³⁸

De origem orgânica ou inorgânica, as espécies marcadoras possibilitam estimar, além das fontes, dinâmicas relacionadas ao transporte, destino e efeitos do MP.^{39,40} Por exemplo, os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} são

frequentemente utilizados como marcadores químicos da presença de aerossóis atmosféricos derivados de processos físicos e químicos de desagregação de rochas e solos.^{16,34} Já os metais, quando presentes no MP refletem principalmente, atividades industriais, emissões pelo tráfego, além de eventos menos frequentes como a queima de fogos de artifício.³⁴

O íon potássio (K^+) é usualmente empregado como indicador de queima de biomassa, por ser um nutriente essencial ao desenvolvimento de vegetais,^{35,41} enquanto os íons sódio (Na^+) e cloreto (Cl^-), são indicadores comuns do *spray* marinho, sendo mais frequentemente encontrados em MP de regiões litorâneas.³⁸ Além disso, os íons nitrato (NO_3^-) e o sulfato (SO_4^{2-}) podem ser utilizados para diferenciar fontes de combustão, já que o primeiro é tipicamente formado na atmosfera a partir de emissões de óxidos de nitrogênio por combustão de motores de veículos ou usinas elétricas, enquanto que o sulfato é formado a partir da oxidação de SO_2 , também emitido por combustão em usinas ou outras instalações industriais.⁴²

Compostos orgânicos presentes no MP também constituem uma importante fonte de informações.^{43,44} Hidrocarbonetos alifáticos, como os n-alcenos, podem apresentar abundâncias diferentes de acordo com o tipo de fonte. Neste sentido, utiliza-se o índice de preferência de carbono (CPI, do inglês *Carbon Preference Index*) que consiste na razão entre a soma de n-alcenos ímpares e a soma de n-alcenos pares como parâmetro para diferenciar fontes petrogênicas (CPI próximo de 1) e contribuições biogênicas (CPI acima de 3).¹⁷

Os HPAs também estão presentes em praticamente todas as fontes de combustão,¹⁹ sendo sempre emitidos como uma mistura de diferentes substâncias. Assim, as razões molares entre diferentes HPAs podem indicar a existência de diferentes fontes de emissão.⁴⁵ Uma das razões de diagnóstico mais utilizadas consiste na formada entre HPAs de baixa massa molar (LMW, do inglês *light molecular weight*), com 2 e 3 anéis aromáticos

conjugados, e de elevada massa molar (HMW, do inglês *heavy molecular weight*) contendo HPAs de 4 a 6 anéis. Razões LMW/HMW menores que 1 indicam fontes pirogênicas, incluindo a combustão incompleta de madeira e combustíveis fósseis, enquanto que valores

maiores que 1 são indicativos de fontes petrogênicas, incluindo lançamentos de óleos e produtos à base de petróleo.⁴⁶ A Tabela 2 apresenta uma série de outras razões, que são amplamente utilizadas na literatura para identificação de fontes de HPAs.

Tabela 2. Razões de diagnóstico de diferentes HPAs para identificação de fontes de MP atmosférico

| Razão | Faixa inferior | Faixa superior | Referências |
|---------------|---|---------------------------------------|-------------|
| BaA/(BaA+CHR) | <0,2 (fonte petrogênica) | >0,35 (fonte pirogênica) | 47-51 |
| ANT/(ANT+PHE) | <0,1 (fonte petrogênica) | >0,1 (fonte pirogênica) | 47-52 |
| FLT/(FLT+PYR) | <0,4 (fonte petrogênica) | >0,4 (fonte pirogênica) | 47-53 |
| IPY/(IPY+BPE) | <0,2 (fonte petrogênica) | >0,2 (fonte pirogênica) | 47,49-52 |
| FLT/(FLT+PYR) | 0,4-0,5 (Queima de combustíveis fósseis líquidos) | >0,5 (Queima de grama/carvão/madeira) | 47-53 |
| IPY/(IPY+BPE) | 0,2-0,5 (Queima de combustíveis fósseis líquidos) | >0,5 (Queima de grama/carvão/madeira) | 48-52 |
| BaP/BPE | <0,6 (Outras fontes) | >0,6 (Tráfego) | 49,50,54 |

BaA - benzo[a]antraceno; PHE - fenantreno; ANT - antraceno; CHR - criseno; FLT - fluoranteno; PYR - pireno; IPY - indeno[1,2,3-cd]perileno; BPE - benzo[g,h,i]perileno; BaP - benzo[a]pireno.

Observa-se na Tabela 2 que há razões de diagnóstico responsáveis por identificar fontes petrogênicas das pirogênicas, bem como razões comumente empregadas para diferenciar fontes pirogênicas associadas à queima de combustíveis líquidos e sólidos. Também é importante mencionar a razão formada entre o benzo[a]pireno e o benzo[g,h,i]perileno que se propõe a classificar fontes de MP oriundas do tráfego.

Em estudo realizado por Cavalcante *et al.*,⁵⁵ foram investigados 16 HPAs presente em PTS coletado da região metropolitana de Fortaleza, no Ceará. Por meio de diferentes razões de diagnóstico, os autores concluíram

que veículos leves são as principais fontes de HPAs para as partículas avaliadas, enquanto as emissões industriais apresentaram contribuições modestas. Os autores também propuseram uma avaliação de risco à saúde humana sugerindo que locais com maior tráfego apresentam maior risco. Em um trabalho similar realizado por Franco *et al.*⁵⁶ em Niterói (Rio de Janeiro), os autores observaram que veículos movidos a diesel e gasolina contribuíram majoritariamente para a presença de PTS e MP₁₀ na atmosfera. Os autores ressaltaram ainda que o aumento da frota de veículos na região poderia ser a causa do aumento de mais de 350 % de HPAs em PTS da região entre os anos de 2005 e 2012.

Pereira *et al.*,⁵⁷ coletaram $MP_{2,5}$ e MP_{10} durante um ano na capital do estado de São Paulo com vistas a elucidar as fontes do MP atmosférico. Por meio de razões de diagnóstico envolvendo HPAs, os autores evidenciaram forte contribuição de fontes relacionadas ao tráfego e ressaltaram que a queima de cana-de-açúcar, importante fonte de MP no estado, não é a única fonte de queima de biomassa na região.

Apesar da importância dos HPAs para diagnosticar fontes, é importante mencionar que tais substâncias constituem, em média, somente cerca de 0,1 % do MP.⁴⁵ Porém, mesmo sendo componentes minoritários, muitos deles são conhecidamente cancerígenos sendo intimamente associados à degradação da saúde humana. Por essa razão, a contribuição de diferentes fontes de MP constitui em importante ferramenta para avaliação de riscos.⁴⁵

4. Efeitos à Saúde

Segundo a OMS, os principais poluentes atmosféricos utilizados como indicadores da qualidade do ar são os gases monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂),

dióxido de nitrogênio (NO₂) e ozônio (O₃) e o material particulado $MP_{2,5}$ e MP_{10} . Tais poluentes foram selecionados como parâmetros de qualidade do ar por serem mais abundantes e por provocarem efeitos adversos à saúde e ao ambiente.²⁵

É notório que a capacidade de penetração de MP no corpo humano, a partir das vias aéreas, deverá ser maior quanto menor o for diâmetro aerodinâmico. A Figura 3 mostra um esquema representativo da penetração de MP atmosférico em diferentes partes do sistema respiratório humano.

O MP_{10} refere-se às partículas inaláveis, uma vez que podem passar pelas cavidades nasais e bucais e penetrar até a laringe. Já partículas mais finas, como no $MP_{2,5}$, podem penetrar ainda mais fundo no sistema respiratório atingindo os pulmões. Por este motivo, são denominadas partículas torácicas.¹⁸

Além do MP_{10} e $MP_{2,5}$, pode-se também quantificar partículas ainda menores, como no $MP_{1,0}$ e $MP_{0,1}$. O $MP_{1,0}$ compõe a fração respirável, que pode atingir regiões ainda mais profundas do sistema respiratório chegando até os alvéolos pulmonares. Já as partículas ultrafinas, o $MP_{0,1}$, podem passar dos alvéolos pulmonares e alcançar o sistema circulatório.⁹

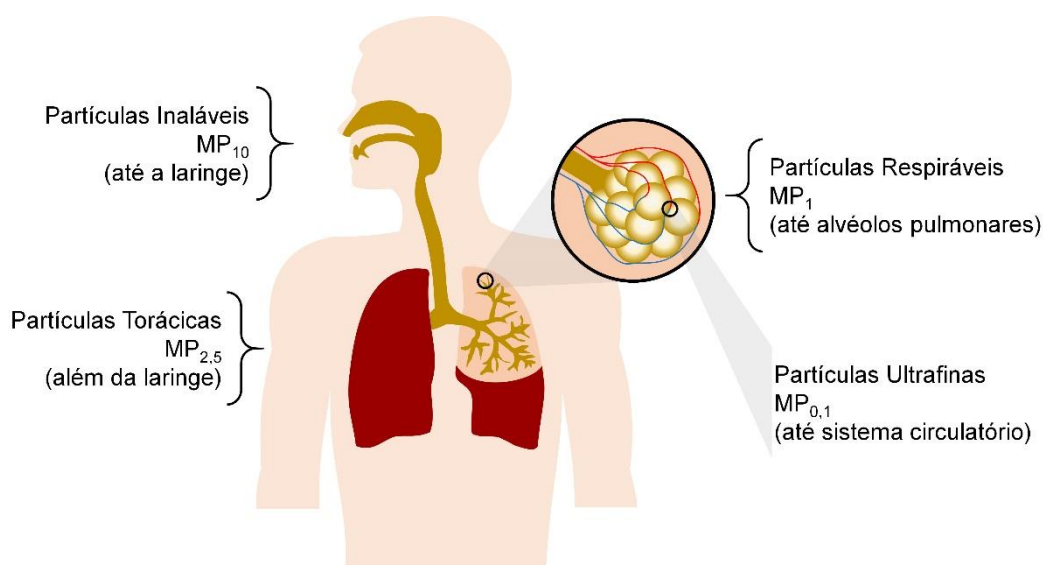


Figura 3. Regiões de deposição para partículas atmosféricas no sistema respiratório de acordo com o diâmetro aerodinâmico. Adaptada de Guarieiro *et al.*¹⁸

O MP está amplamente associado a efeitos adversos à saúde humana e degradação do meio ambiente. De acordo com estimativas feitas pela OMS, a poluição atmosférica, causada por inúmeros componentes, incluindo o MP, foi responsável pela morte de 3,7 milhões de pessoas ao redor do mundo em 2012.⁵⁸

Um episódio simbólico, que se tornou também um grande marco para a questão da qualidade do ar, ocorreu no ano de 1952 em Londres, na Inglaterra. No mês de dezembro, a elevada queima de carvão e outros materiais, juntamente com episódios recorrentes de inversão térmica, dificultaram a dispersão de MP e SO₂ emitidos. Por esse motivo, uma espessa nuvem de poluição cobriu a cidade, dificultando a visibilidade e afetando a saúde da população exposta. Este evento atmosférico ficou conhecido como *smog*, resultante da junção das palavras em inglês *smoke* e *fog*, fumaça e neblina, respectivamente. Este tipo de *smog* é hoje conhecido como *smog* londrino e, ao contrário do *smog* fotoquímico, possui propriedades redutoras.⁷ O fato, também ficou conhecido como “O Grande Nevoeiro” (do inglês, *Big Smoke*) e foi responsável por aproximadamente 12 mil mortes além de 100 mil doentes nos cinco dias de duração do evento.⁵⁹

Vários outros acontecimentos ganharam repercussão tanto no Brasil quanto no mundo. A região de Cubatão, situada no litoral no estado de São Paulo, chegou a ser considerada uma das cidades mais poluídas do mundo no final da década de 70, sendo a região chamada de “Vale da Morte”.⁶⁰ Desde o início do monitoramento da qualidade do ar na cidade, à partir de 1981 até o ano de 1990, os padrões de qualidade estabelecidos à época para o MP₁₀ foram violados todos os anos.⁶⁰ Além disso, vários estudos na literatura buscaram correlações positivas entre o aumento do número de internações por doenças respiratórias e cardiovasculares e os níveis elevados de MP₁₀, mesmo não sendo a fração mais finamente dividida do MP total.⁶¹⁻⁶⁴

Na região metropolitana de São Paulo, os níveis de vários poluentes atmosféricos frequentemente violam os padrões de qualidade do ar.⁶⁵ Nesta região, Rodrigues *et al.*⁶⁶ propuseram quadros de mortalidade e internação hospitalar para os anos de 2012 a 2030 a partir de cenários de poluição por material particulado fino (MP_{2,5}), tomando-se como referência o ano de 2011. Estimaram, no período, cerca de 246 mil óbitos relacionados aos efeitos adversos causados pela exposição ao MP_{2,5}. Além disso, previram mais de 950 mil internações para o período, o que poderá levar a gastos adicionais de cerca de 1,6 bilhão com recursos destinados à saúde pública.

Um estudo realizado por Han *et al.*⁶⁷ avaliou a média global de MP_{2,5} entre os anos 2000 e 2010. Além da média dos valores de MP_{2,5} terem aumentado ao longo dos anos, os autores também constataram que a saúde humana foi potencialmente afetada. Verificaram também que 30 % da população global, ou seja, cerca de 1,94 bilhões de pessoas, encontravam-se expostas a níveis de MP_{2,5} acima do recomendado pela OMS no ano de 2010. Os países que apresentaram os maiores números de pessoas expostas foram a China (962 milhões) e a Índia (543 milhões). Como reflexo dessa elevada exposição, em dezembro de 2016, a capital chinesa, Pequim, além de outras 21 cidades entraram em alerta vermelho após serem verificados níveis de MP até seis vezes maiores que os recomendados pela OMS. Além disso, a população chinesa enfrentou, durante dias, uma densa névoa que afetou bastante a visibilidade em um episódio que ficou conhecido como “Arpocalipse”.⁶⁸ Já na Índia, estima-se que cerca de 1,1 milhão de mortes estão relacionadas aos elevados valores de MP_{2,5}.⁶⁹

Apesar de diversos estudos da literatura apontarem que partículas menores apresentam maior potencial para causar danos à saúde de seres humanos,⁷⁰ o monitoramento de MP geralmente restringe-se aos parâmetros MP₁₀, MP_{2,5} e PTS (cada vez menos frequente). As partículas ultrafinas (MP_{0,1}), por exemplo, não são monitoradas e, por contribuírem com cerca de 80 % do

número total de partículas no MP,⁷¹ constituem uma questão de preocupação emergente em termos de saúde pública. A agência de proteção ambiental norte-americana, EPA (do inglês *Environmental Protection Agency*), reconhece que a ausência de uma rede nacional de monitoramento de MP_{0,1} limita a realização de estudos relacionados ao impacto dessas partículas na saúde.⁷⁰ Por outro lado, no Brasil a legislação não contempla nem mesmo o MP_{2,5},¹⁵ o que limita ainda mais a realização de estudos que relacionem MP fino e efeitos adversos à

saúde.

5. O papel do MP no Clima

O MP também pode afetar o balanço de energia radiativa da terra de acordo com a sua composição, tamanho e morfologia. Assim, podem influenciar a variação de temperatura no planeta de forma direta ou indireta, conforme é mostrado na Figura 4.

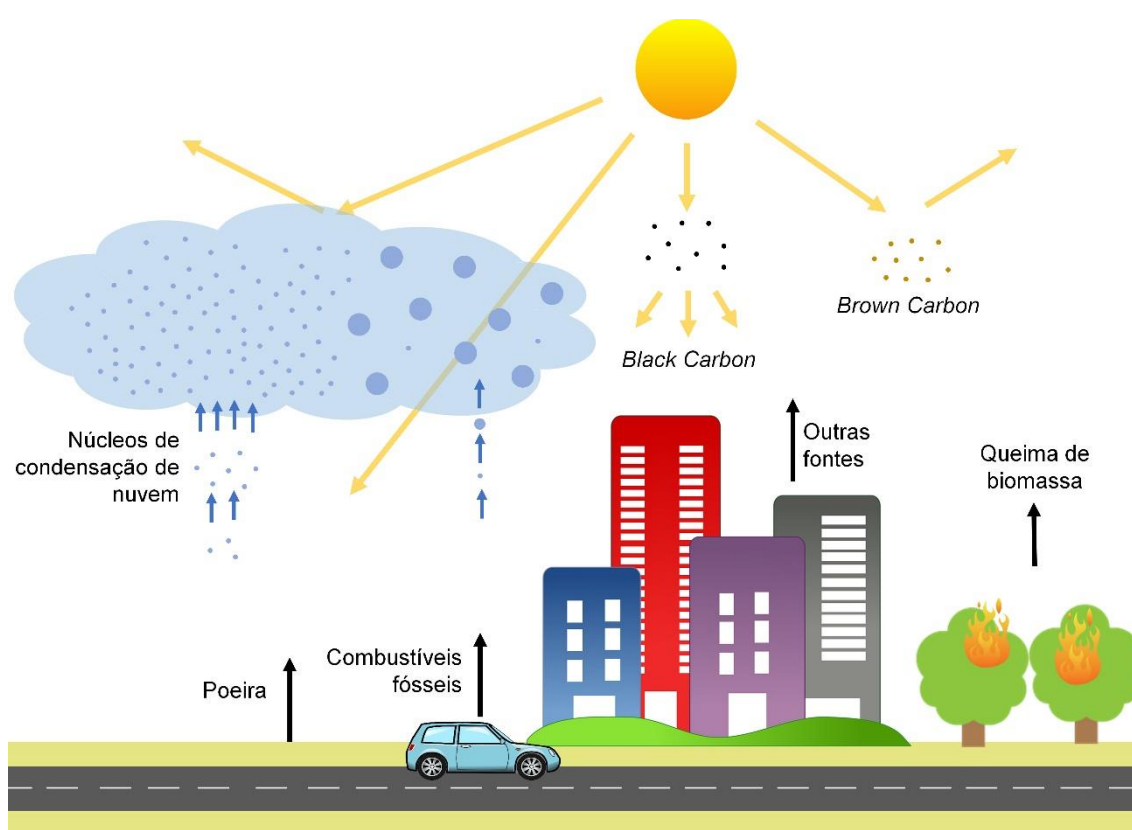


Figura 4. Principais fontes de MP atmosférico e seus possíveis efeitos sobre a dispersão de radiações solares

O efeito direto das partículas atmosféricas no clima consiste no espalhamento ou na absorção da radiação solar que incide sobre as partículas suspensas na atmosfera.⁷² Por outro lado, de forma indireta, essas partículas também atuam como núcleos de condensação da água alterando assim o ciclo de vida das nuvens.

As partículas com potencial para formar gotas de chuva são denominadas núcleos de condensação de nuvens (CCN, do inglês *Cloud Condensation Nuclei*). Nas nuvens, quanto maior o número de núcleos presentes, mais gotas de pequena dimensão podem ser formadas. Por outro lado, gotas maiores serão formadas sob menor concentração de núcleos. Dessa forma, nuvens com muitos

CCN apresentam área superficial elevada o que resulta em uma reflexão da luz solar incidente cerca de 30 % maior em comparação às nuvens formadas por poucos, porém maiores CCN.⁷ Além disso, nuvens formadas por gotas muito pequenas terão tempo de vida maior e, conseqüentemente, capacidade de refletir a radiação vinda do sol por um maior período de tempo.⁷

Partículas emitidas, tanto por fontes naturais quanto antrópicas, podem atuar como CCN, desde que tenham afinidade por água. Desse modo, emissões antrópicas que alteram as concentrações desses núcleos na atmosfera têm potencial para afetar a formação de nuvens e, conseqüentemente, os padrões de chuva. Portanto, além de alterações no clima, a emissão dessas partículas pode causar alterações no ciclo hidrológico e, por conseguinte, afetar a distribuição e a disponibilidade de água.⁷³

5.1. Balanço de energia radiativa: forçante radiativa

O balanço de energia radiativa consiste em um estado de equilíbrio onde parte da radiação solar que atinge a Terra é devolvida para o espaço como calor e parte é utilizada em processos bióticos e abióticos. O efeito estufa é um fruto deste balanço, uma vez que parte da radiação reemitida pelo planeta (radiação infravermelha) permanece na troposfera pela ação de gases que a absorvem e a redirecionam. A alteração do balanço de energia radiativa geralmente acontece quando a radiação reemitida pelo planeta fica retida na troposfera além do natural aumentando, conseqüentemente, a temperatura do planeta. Por outro lado, este balanço também pode ser alterado quando parte da radiação emitida pelo sol é refletida pela atmosfera sem atingir a superfície do planeta. Neste caso, pode ocorrer uma diminuição da temperatura.^{72,74-77}

Gases e partículas presentes na atmosfera possuem capacidade de alterar o fluxo natural da radiação. Ou seja, suas concentrações

podem interferir tanto na quantidade de radiação que chega ao planeta, quanto naquela que é devolvida ao espaço, alterando o balanço de energia radiativa e provocando condições que levam às mudanças do clima do planeta.⁷²

Uma das maneiras de estudar o efeito de poluentes atmosféricos sobre a variação da temperatura terrestre consiste na determinação da forçante radiativa (FR), ou seja, a perturbação do balanço de energia que entra e sai do planeta. Medida pela potência radiativa sobre uma determinada área ($W m^{-2}$), a FR mede a diferença nos fluxos de radiação entre um estado de referência, geralmente a condição observada na era pré-industrial ou no ano de 1750, e de um estado perturbado que pretende ser avaliado.^{74,77} Quando a FR é positiva, haverá tendência ao aquecimento do planeta, enquanto que poluentes que apresentam FR negativa contribuirão para seu resfriamento. A Figura 5 mostra alguns componentes da atmosfera capazes de alterar a forçante radiativa do planeta.

Os MP são agentes forçantes de radiação na atmosfera, ou seja, eles possuem capacidade de interferir no balanço de energia radiativa, seja de maneira direta ou indireta. De modo geral, apresentam FR líquida negativa, porém, considerando a vasta composição química do MP, é esperado que suas interações com a radiação também variem de acordo com a composição. Dentre os componentes do MP que se destacam pelas suas propriedades radiativas, estão o *black carbon* e alguns compostos de carbono orgânico conhecidos como *brown carbon*.

O *black carbon* representa uma fração minoritária do MP atmosférico, mas apesar disso, é considerado forte absorvedor de radiação, já que possui capacidade de absorver em vários comprimentos de onda do espectro eletromagnético, incluindo as radiações solares que chegam na troposfera e as radiações emitidas pelo planeta.⁷ Sua presença no MP atmosférico está principalmente relacionada à queima de combustíveis fósseis em motores a combustão, aproximadamente 90 % do *black*

carbon emitido está relacionado a queima de diesel,⁷⁸ e em menor proporção à queima de biomassa.⁷² Embora o efeito do MP sobre a FR seja negativo, o *black carbon* apresenta efeito contrário, isto é, uma FR positiva.^{75,77}

Ao contrário do *black carbon*, o *brown carbon* absorve fortemente radiação ultravioleta e parte das radiações na região do visível, mas não na região do infravermelho.⁷ Apesar de também serem gerados na queima de combustíveis fósseis,

sua principal fonte consiste na queima de biomassa.^{79,80} A queima de biomassa predominante em regiões rurais, por exemplo, contribui com MP constituído por cerca de 80 % de carbono orgânico, enquanto que em áreas urbanas essa fração é muito menor.⁷² Embora alguns componentes do *brown carbon* possuam capacidade de aquecer a atmosfera, tais como os compostos orgânicos aromáticos em geral,⁷ outros componentes levarão ao resfriamento, o que resulta em uma FR líquida negativa.⁷⁷

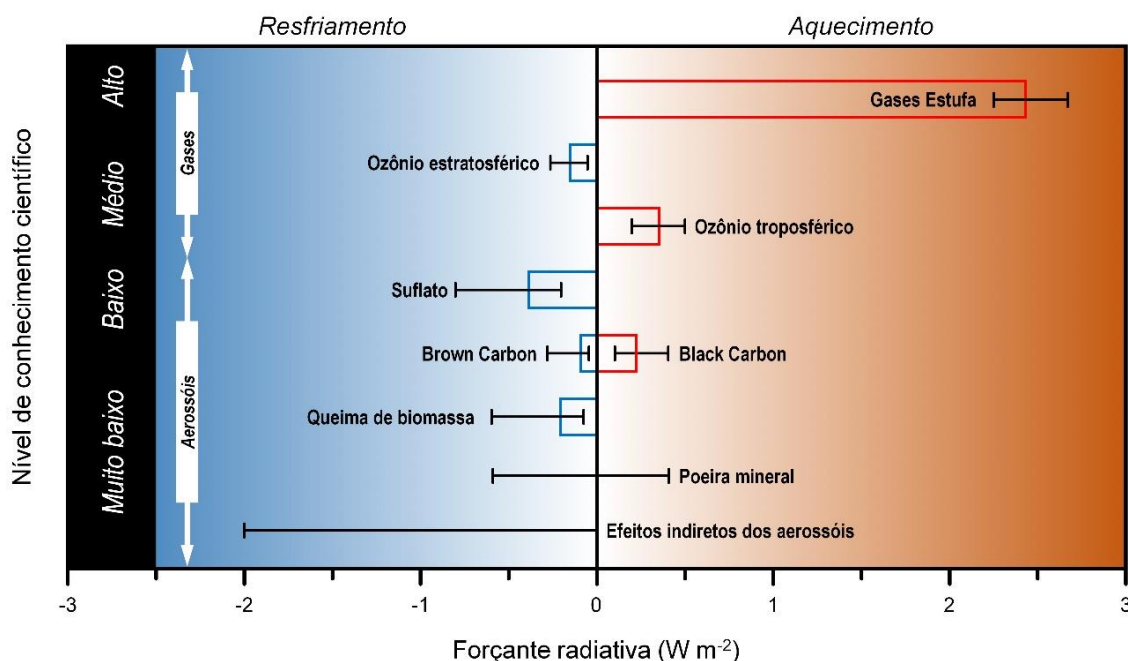


Figura 5. Fatores externos capazes de alterar o balanço climático do planeta. As caixas representam estimativas realizadas com base em dados empíricos, enquanto que as barras indicam estimativas guiadas por observações físicas diversas. Adaptado de Griggs *et al.*⁷⁴

Na Figura 5, observa-se que tanto partículas quanto gases possuem capacidade de alterar a forçante radiativa do planeta. Enquanto os gases apresentam elevado tempo de residência na atmosfera, sendo homogênea e distribuídos causando impactos climáticos globais e a longo prazo,⁷⁵ o tempo de vida do *black carbon* e do *brown carbon* é consideravelmente mais curto, na faixa de dias a semanas.⁸¹ Assim, sua presença na atmosfera terrestre é heterogênea e resulta em impactos climáticos regionais e a curto prazo.^{76,81-83} O *black carbon*, devido ao curto tempo de residência na atmosfera e a

sua capacidade de absorção da radiação solar, integra um grupo de poluentes conhecidos como poluentes climático de vida curta, do inglês *Short-Lived Climate Pollutants*.⁸¹

Os gases do efeito estufa (GEE) apresentam FR positiva e bastante elevada em relação às forçantes observadas para os tipos de partículas apresentados, que por sua vez, apresentam comportamentos distintos de acordo com a composição. Estima-se ainda que o MP na atmosfera promova um efeito indireto, também chamado de efeito indireto dos aerossóis, que resulta em FR negativa.

Entretanto, o nível de conhecimento científico nesta área ainda é baixo em comparação àquele envolvendo os GEE. Portanto, são necessários mais estudos que busquem diagnosticar a presença e os efeitos do MP sobre as variações de temperatura na atmosfera.

6. Conclusão

O conhecimento sobre os processos sofridos e mediados por materiais particulados atmosféricos é o primeiro passo para compreender de que forma suas diferentes fontes de emissão podem afetar aspectos tão distintos como a dinâmica da atmosfera e a saúde humana. Enquanto que a emissão de partículas de dimensões nanométricas tem sido um aspecto preocupante e emergente em termos do agravamento da saúde humana e dos seres vivos, parâmetros ainda pouco investigados como o *black carbon* e o *brown carbon* exercem efeitos importantes em termos do balanço de energia do planeta. Em ambos os casos, são necessários mais estudos de forma a possibilitar ampla compreensão dos fenômenos fisiológicos e atmosféricos diretamente impactados pela presença de MP.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF, processos nº 01930012102/2016 e nº 0193001370/2016) e ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA).

Referências Bibliográficas

¹ Galembeck, E.; Costa, C. A evolução da composição da atmosfera terrestre e das

formas de vida que habitam a Terra. *Química Nova na Escola* **2016**, *38*, 318. [CrossRef]

² Jardim, W. F. A evolução da atmosfera terrestre. *Química Nova na Escola* **2001**, *1*, 5. [Link]

³ Manahan, S. E.; *Environmental Chemistry*, 9a. ed, CRC Press: Boca Raton, 2009.

⁴ Rocha, J. C.; Rosa, A. H.; Cardoso, A. A. *Introdução à química Ambiental*, 1a. ed, Bookman: Porto Alegre, 2004.

⁵ Mozeto, A. A. Química Atmosférica: a química sobre nossas cabeças. *Química Nova na Escola* **2001**, *1*, 41. [Link]

⁶ Ayoade, J. O.; *Introdução a climatologia para os trópicos*, 4a. ed, Bertrand Brasil: Rio de Janeiro, 1996.

⁷ Jacobson, M. Z.; *Air Pollution and Global Warming: History, Science, and Solutions*, 2a. ed, Cambridge University Press: New York, 2012.

⁸ VanLoon, G. W.; Duffy, S. J.; *Environmental chemistry a global perspective*, 1a. ed, Oxford University Press: New York, 2000.

⁹ Kim, K.-H.; Kabir, E.; Kabir, S. A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environment International* **2015**, *74*, 136. [CrossRef]

¹⁰ Fagá, I.; Massaro, S.; Pitombo, L. R. M. Compostos de Enxofre na Atmosfera - Contribuição de Fontes Naturais e Antropogênicas. *Química Nova* **1985**, *8*, 162. [Link]

¹¹ Martins, C. R.; Pereira, P. A. de P.; Lopes, W. A.; Andrade, J. B. de Ciclos Globais de Carbono, Nitrogênio e Enxofre : a Importância na Química da Atmosfera. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola* **2003**, *5*, 28. [Link]

¹² Martins, C. R.; De Andrade, J. B. Química atmosférica do enxofre (IV): Emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental. *Química Nova* **2002**, *25*, 259. [CrossRef]

¹³ Miguel, A. H. Poluição atmosférica urbana no Brasil: uma visão geral. *Química Nova* **1992**, *15*, 118. [CrossRef] [PubMed]

- ¹⁴ Tolentino, M.; Rocha-Filho, R. C. A química no efeito estufa. *Química Nova* **1998**, *10*. [[Link](#)]
- ¹⁵ Baird, C.; Cann, M. *Química Ambiental*, 4a. ed, Bookman: Porto Alegre, 2011.
- ¹⁶ Arsene, C.; Olariu, R. I.; Zarmas, P.; Kanakidou, M.; Mihalopoulos, N. Ion composition of coarse and fine particles in Iasi, north-eastern Romania: Implications for aerosols chemistry in the area. *Atmospheric Environment* **2011**, *45*, 906. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Choi, N. R.; Lee, S. P.; Lee, J. Y.; Jung, C. H.; Kim, Y. P. Speciation and source identification of organic compounds in PM10 over Seoul, South Korea. *Chemosphere* **2016**, *144*, 1589. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁸ Guarieiro, L. L. N.; Vasconcelos, P. C.; Solci, M. C. Air Pollutants from the Burning of Fossil Fuels and Biofuels: A Brief Review. *Revista Virtual de Química* **2011**, *3*, 434. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Cass, G. R. Organic molecular tracers for particulate air pollution sources. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **1998**, *17*, 356. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Cunningham, E. On the Velocity of Steady Fall of Spherical Particles through Fluid Medium. *Proceedings of the Royal Society A Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1910**, *83*, 357. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²¹ Jaenicke, R. Natural Aerosols. *Annals of the New York Academy of Sciences* **1980**, *338*, 317. [[CrossRef](#)]
- ²² Rodhe, H.; Grandell, J. On the removal time of aerosol particles from the atmosphere by precipitation scavenging. *Tellus* **1972**, *24*, 442. [[CrossRef](#)]
- ²³ *Qualidade do ar no estado de São Paulo 2016* CETESB: São Paulo, 2017. [[Link](#)]
- ²⁴ *Resolução CONAMA nº 3 de 28 de junho de 1990* Diário Oficial da União, 1990. [[Link](#)]
- ²⁵ *Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: global update 2005: summary of risk assessment* Geneva, 2006. [[Link](#)]
- ²⁶ Muhlfeld, C.; Rothen-Rutishauser, B.; Blank, F.; Vanhecke, D.; Ochs, M.; Gehr, P. Interactions of nanoparticles with pulmonary structures and cellular responses. *American Journal of Physiology Lung Cellular and Molecular Physiology* **2008**, *294*, L817. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁷ Wong, T. Y. Smog induces oxidative stress and microbiota disruption. *Journal of Food and Drug Analysis* **2017**, *25*, 235. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁸ Grythe, H.; Ström, J.; Krejci, R.; Quinn, P.; Stohl, A. A review of sea-spray aerosol source functions using a large global set of sea salt aerosol concentration measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2014**, *14*, 1277. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Tavares, J. P. N. Interação entre a vegetação e a atmosfera para formação de nuvens e chuva na Amazônia: uma revisão. *Estudos Avançados* **2012**, *26*, 219. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Kavouras, I. G.; Mihalopoulos, N.; Stephanou, E. G. Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests. *Nature* **1998**, *395*, 683. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³¹ Wang, J.; Krejci, R.; Giangrande, S.; Kuang, C.; Barbosa, H. M. J.; Brito, J.; Carbone, S.; Chi, X.; Comstock, J.; Ditas, F.; Lavric, J.; Manninen, H. E.; Mei, F.; Moran-Zuloaga, D.; Pöhlker, C.; Pöhlker, M. L.; Saturno, J.; Schmid, B.; Souza, R. A. F.; Springston, S. R.; Tomlinson, J. M.; Toto, T.; Walter, D.; Wimmer, D.; Smith, J. N.; Kulmala, M.; Machado, L. A. T.; Artaxo, P.; Andreae, M. O.; Petäjä, T.; Martin, S. T. Amazon boundary layer aerosol concentration sustained by vertical transport during rainfall. *Nature* **2016**, *539*, 416. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³² Harrison, R. M.; Jones, A. M.; Gietl, J.; Yin, J.; Green, D. C. Estimation of the contributions of brake dust, tire wear, and resuspension to nonexhaust traffic particles derived from atmospheric measurements. *Environmental Science & Technology* **2012**, *46*, 6523. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³³ *Priority Substances List Assessment Report: Respirable Particulate Matter Less Than or Equal to 10 Microns* 2000. [[Link](#)]

- ³⁴ Moreno, T.; Querol, X.; Alastuey, A.; Gibbons, W. Identification of chemical tracers in the characterisation and source apportionment of inhalable inorganic airborne particles: An overview. *Biomarkers* **2009**, *14*, 17. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁵ Allen, A. G.; Cardoso, A. A.; Wiatr, A. G.; MacHado, C. M. D.; Paterlini, W. C.; Baker, J. Influence of intensive agriculture on dry deposition of aerosol nutrients. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2010**, *21*, 87. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Godoy, M. L. D. P.; Godoy, J. M.; Roldão, L. A.; Soluri, D. S.; Donagemma, R. a. Coarse and fine aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brazil. *Atmospheric Environment* **2009**, *43*, 2366. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Maenhaut, W.; Vermeylen, R.; Claeys, M.; Vercauteren, J.; Roekens, E. Sources of the PM10 aerosol in Flanders, Belgium, and re-assessment of the contribution from wood burning. *Science of the Total Environment* **2016**, *562*, 550. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁸ Viana, M.; Kuhlbusch, T. a J.; Querol, X.; Alastuey, A.; Harrison, R. M.; Hopke, P. K.; Winiwarter, W.; Vallius, M.; Szidat, S.; Prévôt, a. S. H.; Hueglin, C.; Bloemen, H.; Wählin, P.; Vecchi, R.; Miranda, a. I.; Kasper-Giebl, A.; Maenhaut, W.; Hitzenberger, R. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science* **2008**, *39*, 827. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Almeida, S. M.; Pio, C. A.; Freitas, M. C.; Reis, M. A.; Trancoso, M. A. Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast. *Atmospheric Environment* **2005**, *39*, 3127. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Pokorná, P.; Hovorka, J.; Hopke, P. K. Source apportionment of size resolved particulate matter in European air pollution hot spot. *Science of the Total Environment* **2015**, *502*, 5933. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴¹ Da Rocha, G. O.; Allen, A. G.; Cardoso, A. A. Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in southeastern Brazil. *Environmental Science & Technology* **2005**, *39*, 5293. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴² Chan, E. A. W.; Gantt, B.; McDow, S. The reduction of summer sulfate and switch from summertime to wintertime PM2.5 concentration maxima in the United States. *Atmospheric Environment* **2018**, *175*, 25. [[CrossRef](#)]
- ⁴³ Alves, C. A.; Pio, C. A.; Duarte, A. G. Particulate size distributed organic compounds in a forest atmosphere. *Environmental Science & Technology* **2000**, *34*, 4287. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁴ Kavouras, I. G.; Stephanou, E. G. Particle size distribution of organic primary and secondary aerosol constituents in urban, background marine, and forest atmosphere. *Journal of Geophysical Research* **2002**, *107*, 4069. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁵ Tobiszewski, M.; Namieśnik, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution* **2012**, *162*, 110. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁶ Soclo, H. H.; Garrigues, P.; Ewald, M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. *Marine Pollution Bulletin* **2000**, *40*, 387. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁷ Dvorská, A.; Lammel, G.; Klánová, J. Use of diagnostic ratios for studying source apportionment and reactivity of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons over Central Europe. *Atmospheric Environment* **2011**, *45*, 420. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁸ Chen, S.; Wang, J.; Wang, T.; Wang, T.; Mai, B.; Massey, S. L. Seasonal variations and source apportionment of complex polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in particulate matter in an electronic waste and urban area in South China. *Science of the Total Environment* **2016**, *573*, 115. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁹ Katsoyiannis, A.; Sweetman, A. J.; Jones, K. C. PAH molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: A critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK. *Environmental Science & Technology* **2011**, *45*,

8897. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

⁵⁰ Hu, R.; Liu, G.; Zhang, H.; Xue, H.; Wang, X. Levels and Sources of PAHs in Air-borne PM_{2.5} of Hefei City, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **2017**, *98*, 270. [[CrossRef](#)]

⁵¹ Yang, T.-T.; Hsu, C.-Y.; Chen, Y.-C.; Young, L.-H.; Huang, C.-H.; Ku, C.-H. Characteristics, Sources, and Health Risks of Atmospheric PM_{2.5}-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Hsinchu, Taiwan. *Aerosol and Air Quality Research* **2016**, 563. [[CrossRef](#)]

⁵² Yunker, M. B.; Macdonald, R. W.; Vingarzan, R.; Mitchell, R. H.; Goyette, D.; Sylvestre, S. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* **2002**, *33*, 489. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

⁵³ Cazier, F.; Genevray, P.; Sichel, F.; Gualtieri, M.; Shirali, P.; Courcot, D.; Billet, S. Fine and ultra fine atmospheric particulate matter at a multi-influenced urban site: Physicochemical characterization, mutagenicity and cytotoxicity. *Environmental Pollution* **2017**, *221*, 130. [[CrossRef](#)]

⁵⁴ Pandey, P. K.; Patel, K. S.; Lenicek, J. A. N. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Need for assessment of Health Risks in India? Study of An Urban-Industrial Location in India. *Environmental Monitoring and Assessment* **1999**, *59*, 287. [[CrossRef](#)]

⁵⁵ Cavalcante, R. M.; Rocha, C. A.; De Santiago, Í. S.; Da Silva, T. F. A.; Cattony, C. M.; Silva, M. V. C.; Silva, I. B.; Thiers, P. R. L. Influence of urbanization on air quality based on the occurrence of particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in a tropical semiarid area (Fortaleza-CE, Brazil). *Air Quality, Atmosphere & Health* **2017**, *10*, 437. [[CrossRef](#)]

⁵⁶ Franco, C. F. J.; Ochs, S. M.; Grotz, L. O.; Furtado, L. A.; Netto, A. D. P. Simultaneous evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds in the atmosphere of Niteroi City, RJ, Brazil. *Atmospheric Environment* **2015**, *106*, 24.

[[CrossRef](#)]

⁵⁷ Martins Pereira, G.; Teinilä, K.; Custódio, D.; Gomes Santos, A.; Xian, H.; Hillamo, R.; Alves, C. A.; Bittencourt De Andrade, J.; Olímpio Da Rocha, G.; Kumar, P.; Balasubramanian, R.; De Fátima Andrade, M.; Vasconcellos, P. D. C. Particulate pollutants in the Brazilian city of São Paulo: 1-year investigation for the chemical composition and source apportionment. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2017**, *17*, 11943. [[CrossRef](#)]

⁵⁸ *Burden of disease from Ambient Air Pollution for 2012* Geneva, 2014. [[Link](#)]

⁵⁹ Berend, I. T.; *An Economic History of Twentieth-Century Europe*, 1a. ed, Cambridge University Press: New York, 2006.

⁶⁰ Alonso, C. D.; Godinho, R. A evolução da qualidade do ar em Cubatão. *Química Nova* **1992**, *15*, 125. [[Link](#)]

⁶¹ Liehuit, M. van; Martens, P. Scenarios of Vector-Borne Diseases and Heat Stress in Europe. *Epidemiology* **2004**, *15*, 28. [[CrossRef](#)]

⁶² Tayra, F.; Ribeiro, H.; Nardocci, A. de C. Avaliação econômica dos custos da poluição em cubatão - SP com base nos gastos com saúde relacionados às doenças dos aparelhos respiratório e circulatório. *Saúde e Sociedade* **2012**, *21*, 760. [[CrossRef](#)]

⁶³ Jasinski, R.; Pereira, L. A. A.; Braga, A. L. F. Air pollution and pediatric hospital admissions due to respiratory diseases in Cubatão, São Paulo State, Brazil, from 1997 to 2004. *Cadernos de Saúde Pública* **2011**, *27*, 2242. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

⁶⁴ Nardocci, A. C.; Freitas, C. U. de; Ponce de Leon, A. C. M.; Junger, W. L.; Gouveia, N. da C. Poluição do ar e doenças respiratórias e cardiovasculares: estudo de séries temporais em Cubatão, São Paulo, Brasil. *Cadernos de Saúde Pública* **2013**, *29*, 1867. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

⁶⁵ Andrade, M. de F.; Kumar, P.; de Freitas, E. D.; Ynoue, R. Y.; Martins, J.; Martins, L. D.; Nogueira, T.; Perez-Martinez, P.; de Miranda, R. M.; Albuquerque, T.; Gonçalves, F. L. T.; Oyama, B.; Zhang, Y. Air quality in the

- megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives. *Atmospheric Environment* **2017**, *159*, 66. [CrossRef]
- ⁶⁶ Rodrigues, C. G.; Vormittag, E. da M. P. A.; Cavalcante, J. A.; Saldiva, P. H. N. Projeção da mortalidade e internações hospitalares na rede pública de saúde atribuíveis à poluição atmosférica no Estado de São Paulo entre 2012 e 2030. *Revista Brasileira de Estudos de População* **2015**, *32*, 489. [CrossRef].
- ⁶⁷ Han, L.; Zhou, W.; Li, W.; Qian, Y. Global population exposed to fine particulate pollution by population increase and pollution expansion. *Air Quality, Atmosphere & Health* **2017**, 1221. [CrossRef]
- ⁶⁸ “Arpocalipse” na China: poluição coloca meio bilhão de pessoas em alerta vermelho. Disponível em: <<http://www.bbc.com/portuguese/internacional-38393259>> Acesso em 05 dezembro 2017.
- ⁶⁹ Índia iguala China em número de mortes por poluição. Disponível em: <<https://oglobo.globo.com/sociedade/india-igual-a-china-em-numero-de-mortes-por-poluicao-20925734>> Acesso em 05 dezembro 2017.
- ⁷⁰ Baldauf, R. W.; Devlin, R. B.; Gehr, P.; Giannelli, R.; Hassett-Sipple, B.; Jung, H.; Martini, G.; McDonald, J.; Sacks, J. D.; Walker, K. Ultrafine particle metrics and research considerations: Review of the 2015 UFP workshop. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **2016**, *13*, 1. [CrossRef] [PubMed]
- ⁷¹ Reggente, M.; Peters, J.; Theunis, J.; Van Poppel, M.; Rademaker, M.; De Baets, B.; Kumar, P. A comparison of strategies for estimation of ultrafine particle number concentrations in urban air pollution monitoring networks. *Environmental Pollution* **2015**, *199*, 209. [CrossRef] [PubMed]
- ⁷² Ambrizzi, T., Araujo, M.; *Base científica das mudanças climáticas: Volume 1 - Primeiro relatório de avaliação nacional* Rio de Janeiro, 2014. [Link]
- ⁷³ Caetano-Silva, L.; Allen, A. G.; Campos, M. L. A. M.; Cardoso, A. A. Will It Rain? Activities investigating aerosol hygroscopicity and deliquescence. *Journal of Chemical Education* **2015**, *92*, 672. [CrossRef]
- ⁷⁴ Griggs, D. J.; Noguer, M. Climate change 2001: The scientific basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. *Weather* **2002**, *57*, 267. [CrossRef] [PubMed]
- ⁷⁵ U.S.EPA Report to Congress on Black Carbon.; *Departments of the Interior, Environment, and Related Agencies Appropriations Act 2010*, 2012. [Link]
- ⁷⁶ Artaxo, P.; Oliveira, P. H.; Lara, L. L.; Pauliquevis, T. M.; Rizzo, L. V.; Junior, C. P.; Paixão, M. A.; Longo, K. M.; Freitas, S. De; Correia, A. L. Efeitos climáticos de partículas de aerossóis biogênicos e emitidos em queimadas na Amazônia. *Revista Brasileira de Meteorologia* **2006**, *21*, 168. [Link]
- ⁷⁷ Solomon, S.; Qin, D.; Chen, M. Z.; Marquis, M.; Averyt, K. B.; *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* Cambridge University Press: New York, 2007. [Link]
- ⁷⁸ Miguel, A. H.; Kirchstetter, T. W.; Harley, R. A.; Hering, S. V. On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science & Technology* **1998**, *32*, 450. [CrossRef]
- ⁷⁹ Lack, D. A.; Langridge, J. M.; Bahreini, R.; Cappa, C. D.; Middlebrook, A. M.; Schwarz, J. P. Brown carbon and internal mixing in biomass burning particles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2012**, *109*, 14802. [CrossRef] [PubMed]
- ⁸⁰ Sumlin, B. J.; Heinson, Y. W.; Shetty, N.; Pandey, A.; Pattison, R. S.; Baker, S.; Hao, W. M.; Chakrabarty, R. K. UV–Vis–IR spectral complex refractive indices and optical properties of brown carbon aerosol from biomass burning. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **2018**, *206*, 392. [CrossRef]
- ⁸¹ Pierrehumbert, R. T. Short-Lived Climate

Pollution. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **2014**, *42*, 341. [[CrossRef](#)]

⁸² Theotônio, P.; Artaxo, P.; Paulo Henrique, O.; Paixão, M. O Papel Das Partículas De Aerossol No Funcionamento Do Ecossistema Amazônico. *Mudanças climáticas/Artigos*

2007, *48*. [[Link](#)]

⁸³ Feng, Y.; Ramanathan, V.; Kotamarthi, V. R. Brown carbon: A significant atmospheric absorber of solar radiation. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2013**, *13*, 8607. [[CrossRef](#)]