

**AVALIAÇÃO ESPACIAL E SAZONAL DAS CONCENTRAÇÕES DE PARTÍCULAS TOTAIS EM SUSPENSÃO E ELEMENTOS METÁLICOS ASSOCIADOS NO AR DE UMA CIDADE DO SUDESTE BRASILEIRO****Gabriel P. Machado<sup>a</sup>, Renato I. S. Alves<sup>a</sup>, Ana Paula M. S. Senhuk<sup>b</sup>, Brisa M. Fregonesi<sup>a</sup>, Guilherme S. Zagui<sup>a</sup>, Martí Nadal<sup>c</sup>, Jordi Sierra<sup>c</sup>, Josep L. Domingo<sup>c</sup> e Susana I. Segura-Muñoz<sup>a,\*</sup>**<sup>a</sup>Departamento Materno-Infantil e Saúde Pública, Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 14040-902 Ribeirão Preto – SP, Brasil<sup>b</sup>Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, 38064-200 Uberaba – MG, Brasil<sup>c</sup>Departamento de Medicina e Ciências da Saúde, Escola de Medicina e Ciências da Saúde, Universidad Rovira i Virgili, 43003 Reus – Tarragona, Espanha

Recebido em 21/05/2018; aceito em 20/09/2018; publicado na web em 17/10/2018

SPATIAL AND SEASONAL EVALUATION OF CONCENTRATIONS OF TOTAL SUSPENDED PARTICLES AND ASSOCIATED METALLIC ELEMENTS IN THE AIR OF A SOUTHEASTERN BRAZILIAN CITY. The present study evaluated the concentrations of Total Suspended Particles (TSP) and associated metals in three distinct regions of Ribeirão Preto city (Center City, *Campus* and Airport) in the dry and rainy seasons. There were no significant differences ( $p < 0.05$ ) in TSP and metals concentrations between the sampling sites, except for Cu, Cr and Zn. Seasonal variation was observed for TSP and the following associated metals: As, Be, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn and V, being the highest concentrations observed in the dry period. The TSP concentrations did not exceed the air quality standards in São Paulo state, but these can cause harm to the population health, especially in the dry season. Cadmium was the only element that exceeded the WHO air quality guidelines in two consecutive samplings in the Center City and the Airport during the dry season. In this way, preventive measures should be taken through public policies to improve local air quality control and reduce the health risks to the population.

Keywords: TSP; metals; air quality; standards.

**INTRODUÇÃO**

A poluição do ar causa cerca de 4,2 milhões de mortes prematuras por ano no mundo, associadas a doenças cardiovasculares e respiratórias crônicas e agudas, principalmente em países em desenvolvimento.<sup>1</sup> Dentre os poluentes atmosféricos se encontra o material particulado, que são a união e a mistura de compostos líquidos e sólidos dispersos na atmosfera, como um aerossol.<sup>2</sup> Esta classe de poluentes é classificada de acordo com seu diâmetro aerodinâmico, que quanto menor, maior o seu poder de penetração no trato respiratório e os efeitos provocados. As partículas totais em suspensão (PTS) apresentam diâmetro igual ou inferior a 100  $\mu\text{m}$ ; dentre esses se encontram as partículas inaláveis grossas ( $\text{MP}_{10}$ ) com diâmetro entre 2,5  $\mu\text{m}$  e 10  $\mu\text{m}$ , e as partículas inaláveis finas ( $\text{MP}_{2,5}$ ) com diâmetro igual ou inferior a 2,5  $\mu\text{m}$ .<sup>3,4</sup> As partículas com diâmetro acima de 10  $\mu\text{m}$  tendem a se acumular nas vias respiratórias superiores, onde existem mecanismos de defesa que as expulsam, cuja capacidade varia conforme o estado de saúde dos indivíduos.<sup>5,6</sup> O  $\text{MP}_{10}$  é capaz de atingir a árvore traqueobrônquica, enquanto o  $\text{MP}_{2,5}$  pode alcançar os bronquíolos e os alvéolos pulmonares, e desse modo, apresentam um potencial maior de causar danos ao aparelho respiratório.<sup>6,7</sup> Estudos mostram que o material particulado está associado ao surgimento de doenças como a asma, doença pulmonar obstrutiva crônica, câncer pulmonar, problemas cardiovasculares e causa de morte.<sup>8-11</sup>

Na atmosfera, o material particulado se encontra sob forma de poeira, fumaça, fumo, cinzas, névoa ou até mesmo grãos de pólen, esporos e algumas bactérias e vírus.<sup>12</sup> Suas principais fontes são a queima de combustíveis fósseis e biomassa, emissões industriais, suspensão de partículas do solo e dos oceanos por meio dos ventos,

incineração de resíduos e desgaste de pneus e freios.<sup>13,14</sup> Por representarem locais que concentram grande parte dessas fontes, a poluição do ar por PTS atinge de modo significativo as áreas urbanas ao redor do mundo.<sup>14,15</sup>

O crescimento da frota de veículos automotores nas cidades brasileiras vem contribuindo com a degradação do ar por meio do material particulado.<sup>16</sup> Além das emissões causadas pelo tráfego automobilístico, é importante considerar também o tráfego aéreo local e sua contribuição para o aumento da concentração de partículas no ar, especialmente em aeroportos movimentados ou em expansão e localizados em regiões densamente povoadas.<sup>17</sup> Emissões de material particulado por aeronaves influenciam diretamente o ar local, aos arredores dos aeroportos.<sup>18</sup>

A poluição atmosférica está diretamente relacionada com as condições ambientais. A precipitação remove de forma eficiente o PTS do ar ao incorporar partículas na água da chuva.<sup>19</sup> A direção e a velocidade dos ventos contribuem com o transporte e a dispersão dos poluentes atmosféricos.<sup>20</sup>

Estudos recentes mostram que as partículas atmosféricas podem ser enriquecidas com elementos metálicos,<sup>21,22</sup> que apresentam elevada toxicidade, capacidade de bioacumulação, perenidade no meio ambiente e capacidade de serem transportados por grandes distâncias.<sup>23-25</sup> Metais e metalóides adsorvidos por essas partículas podem se acumular em seres humanos mediante a inalação, ingestão ou contato dérmico e causar efeitos adversos para a saúde de curto e longo prazo, especialmente para as crianças, ao interagir com diversas metaloproteínas do organismo e alterar o mecanismo de reparo do DNA.<sup>26-29</sup> Dessa maneira, a exposição ambiental a elementos metálicos presentes na atmosfera torna-se um fator de risco para uma série de doenças carcinogênicas e outros efeitos adversos, que ocorrem principalmente nos sistemas respiratório, circulatório, nervoso central, renal, hepático, hematopoiético e esquelético.<sup>30-35</sup>

\*e-mail: susis@eerp.usp.br

Neste contexto, o objetivo do presente estudo foi realizar uma avaliação espacial e sazonal das concentrações de PTS e elementos metálicos associados, em um município de médio porte, localizado no Sudeste Brasileiro.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Local de estudo

O estudo foi realizado em Ribeirão Preto, município localizado no nordeste do estado de São Paulo, no Sudeste do Brasil. De acordo com a classificação de Koppen-Geiger, o clima do município é tropical com verão chuvoso e inverno seco (Aw).<sup>36</sup> O município possui 682.302 habitantes e uma área de 650 km<sup>2</sup>.<sup>37</sup> A frota da cidade é de 504.217 veículos, aproximadamente 0,73 por habitante.<sup>38</sup> A região se caracteriza por alta produtividade agrícola e tem a cana-de-açúcar como principal cultivo.<sup>37</sup>

As coletas de material particulado foram realizadas em três regiões distintas, classificadas de acordo com sua posição dentro da malha urbana de Ribeirão Preto. O primeiro ponto (Centro) se encontra na área central da cidade, região que apresenta alto fluxo de veículos durante o dia, além de ser um importante centro comercial e possuir pequenas indústrias. Os demais pontos se encontram em regiões periféricas da cidade, sendo o segundo ponto localizado no *campus* da Universidade de São Paulo (*Campus*), a 5 km da área central, com fluxo de veículos menor e com uma extensa área verde. O terceiro ponto está localizado no aeroporto de Ribeirão Preto (Aeroporto), a 5 km do centro, que opera em período integral. Este ponto também possui algumas indústrias ao redor. A Figura 1 ilustra a posição geográfica do local de estudo e dos pontos de coleta.

### Amostragem

Foram realizadas amostragens de 24 horas, uma vez por mês em cada um dos pontos, em dias consecutivos. Os meses de coleta foram de julho a setembro de 2016 (estação seca) e janeiro a março de 2017 (estação chuvosa), totalizando 18 coletas. A precipitação diária e trimestral registrada nos períodos de coleta, foram obtidas por meio da plataforma *World Weather Online* e está apresentada na Tabela 1.<sup>39</sup> A direção e a velocidade dos ventos foram obtidas por meio da plataforma *Weather Underground* e também estão apresentados na Tabela 1 e na Figura 2, em formato de rosa-dos-ventos que mostram as frequências desses parâmetros registradas durante os dias de coleta, nas estações seca e chuvosa, respectivamente.<sup>40</sup> As figuras foram construídas a partir do *software WRPLOT View 8.0.2*.<sup>41</sup>

As coletas foram realizadas utilizando filtros de fibra de vidro (Whatman EPM2000), por meio de um amostrador de grande volume (Hi-Vol) (HVS3000 – Ecotech).<sup>42</sup> No Laboratório de Ecotoxicologia e Parasitologia Ambiental da Universidade de São Paulo, os filtros foram previamente acondicionados em um dessecador para filtros de amostragem de partículas (Energética Ind. e Com. Ltda., Brasil) com sílica gel, por 24 horas antes das coletas, a uma temperatura de 15 °C a 30 °C e umidade relativa controlada menor que 50%, com uma variação menor que 5%, mensuradas por um termo-higrômetro (Instrutemp TH-5108, Brasil) acoplado ao equipamento. A massa dos filtros foi devidamente pesada antes e após as coletas.

A amostragem se iniciava no ponto 1 (Centro) às 10 horas (UTC -03), com o Hi-Vol operando a uma vazão mínima de 1,1 m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> e máxima de 1,7 m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, continuamente por 24 horas.<sup>42</sup> Nos dias subsequentes as coletas eram realizadas nos pontos 2 e 3 (*Campus* e Aeroporto) nas mesmas condições.

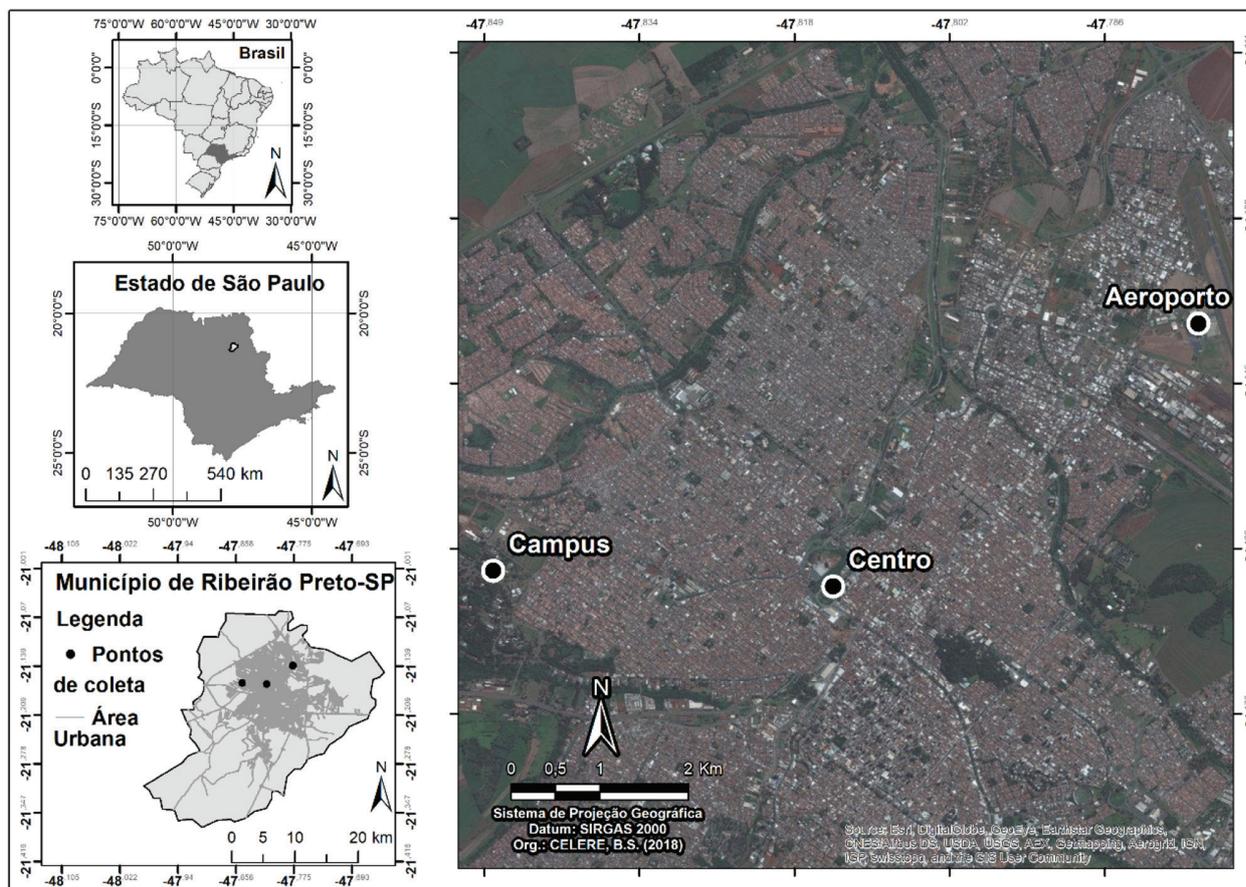


Figura 1. Localização geográfica de Ribeirão Preto e dos pontos de coleta

**Tabela 1.** Precipitação acumulada, direção e velocidade dos ventos, nos períodos de coleta

Período de coleta	Precipitação (mm)	Direção predominante dos ventos*	Média das velocidades dos ventos (m s <sup>-1</sup> )	Máxima velocidade dos ventos (m s <sup>-1</sup> )
20/07/2016	0,0	ESE	2,60	4,60
21/07/2016	0,0	ESE	3,02	4,60
22/07/2016	0,0	ESE	2,69	4,10
23/07/2016	0,0	E	2,60	5,10
24/08/2016	0,0	ESE	1,93	4,60
25/08/2016	0,0	ESE	2,06	4,60
26/08/2016	0,0	ESE	2,05	4,10
27/08/2016	0,0	ESE	2,45	4,60
27/09/2016	0,0	ESE	2,71	5,10
28/09/2016	0,0	E	3,45	6,70
29/09/2016	0,0	E	2,00	3,60
30/09/2016	0,0	ESE/SE	3,85	5,70
30/01/2017	9,50	ESE/E	2,72	4,10
31/01/2017	6,50	ESE	2,71	9,13
01/02/2017	7,70	ESE/E	2,43	5,10
02/02/2017	3,10	NNO	3,02	5,70
21/02/2017	0,50	ESE	3,22	5,10
22/02/2017	0,40	ESE	2,15	4,60
23/02/2017	1,20	ESE/NE	1,23	4,10
24/02/2017	2,50	ONO	1,96	4,10
14/03/2017	9,50	ESE	3,65	6,70
15/03/2017	9,00	ESE	2,63	6,20
16/03/2017	4,20	E	1,85	4,10
17/03/2017	6,10	ESE	2,40	4,60
Trimestral (Seca)	55,80	–	–	–
Trimestral (Chuvosa)	414,20	–	–	–

\*ESE: Leste-sudeste, E: Leste, SE: Sudeste, NE: Nordeste, NNO: Norte-noroeste, ONO: Oeste-noroeste. Fontes: *World Weather Online*, 2018 e *Weather Underground*, 2018.<sup>39,40</sup>

As concentrações de PTS, expressas em  $\mu\text{g m}^{-3}$ , foram calculadas a partir da relação entre a diferença das massas dos filtros após e antes das coletas, pelo volume de ar amostrado.

### Tratamento dos filtros, dosagem de metais e controle de qualidade

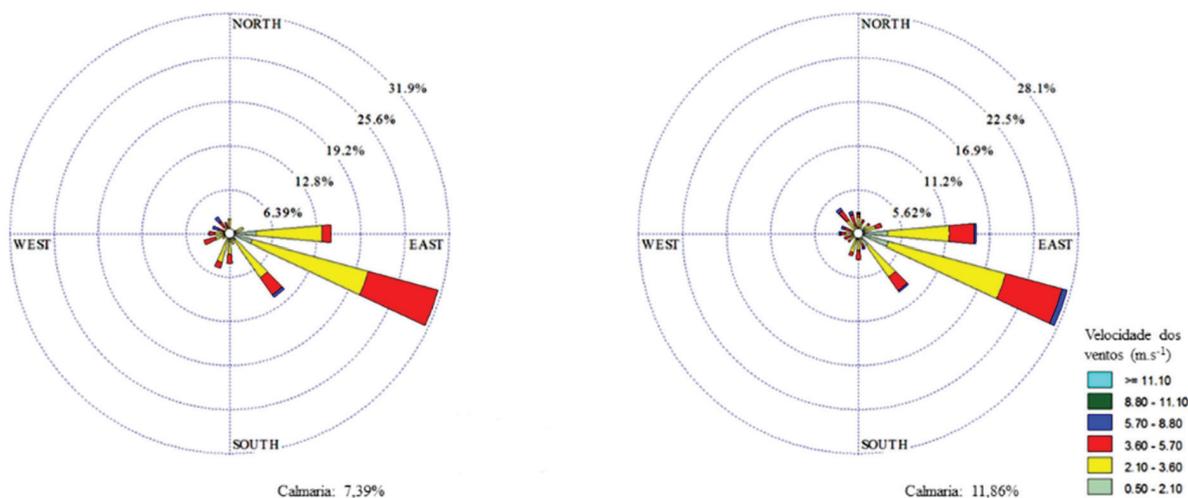
Logo após as amostragens, os filtros foram dobrados ao meio e acondicionados separadamente entre duas folhas de papel sulfite (A4), dentro de envelopes impermeáveis. Após o término das campanhas mensais de coleta, estes foram enviados ao *Laboratório de Toxicología y Salud Medioambiental* da *Universidad Rovira i Virgili*, em Reus, Tarragona, Espanha, para a quantificação dos elementos metálicos. As amostras foram tratadas por meio da digestão da oitava parte de cada filtro de vidro (superfície de 50,3 cm<sup>2</sup>) em 2 mL HNO<sub>3</sub> (65% Suprapur, E. Merck, Darmstadt, Alemanha) e 3 mL HF (37,5%, Panreac SA, Castellar del Vallès, Barcelona, Espanha), em bombas de teflon durante 8 horas a temperatura ambiente e 8 horas a 80 °C. Subsequentemente, o extrato foi evaporado em um banho de areia a 55 °C e reconstituído com 2,5 mL de HNO<sub>3</sub> e 22,5 mL de H<sub>2</sub>O ultrapura.<sup>43</sup> Os elementos foram dosados por espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS, Perkin Elmer Elan 6000).<sup>44</sup> Foram avaliadas as concentrações totais de alumínio (Al), arsênio (As), berílio (Be), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb), estanho (Sn), tálio (Tl), vanádio (V) e zinco (Zn).

A exatidão dos métodos instrumentais foi verificada pela utilização de brancos e controle das amostras, bem como pela utilização de um material certificado de referência (*Soil, Loamy clay, Resource Technology Corporation, Laramie, WY, USA, CRM 052*).

### Análise dos dados e comparação

Para a comparação espacial entre os valores das concentrações de PTS e elementos metálicos, foi utilizada a análise de variância (ANOVA) com teste *post-hoc* de Tukey entre as variáveis que apresentaram distribuição normal e o teste de *Kruskal-Wallis* com teste *post-hoc* de *Student-Newman-Keuls* para aquelas que não apresentaram distribuição normal. Para a comparação sazonal, foi utilizado o teste t (*Student*) entre as variáveis que apresentaram distribuição normal e *Mann-Whitney* para as que não apresentaram distribuição normal. Foi considerado o valor de  $p < 0,05$  como nível de significância.

Os resultados encontrados para os valores das concentrações diárias de PTS foram comparados com padrões estaduais de qualidade



**Figura 2.** Direção e velocidade dos ventos para os períodos de coleta na estação seca e chuvosa, respectivamente. Fonte: *Weather Underground*, 2018<sup>29</sup>

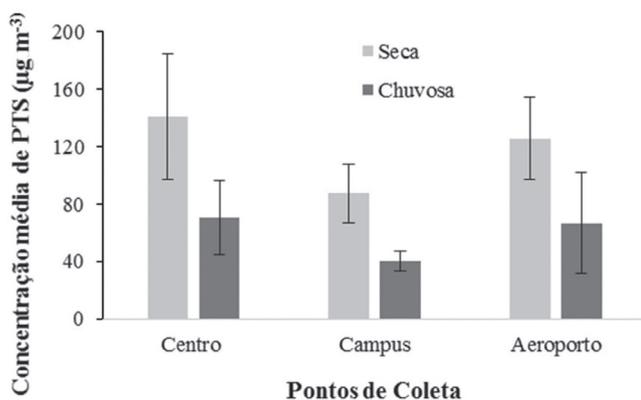
do ar, por meio do Decreto Estadual nº 59.113 de 2013.<sup>45</sup> Os valores das concentrações dos elementos metálicos foram comparados com os diretrizes internacionais da OMS (Organização Mundial da Saúde) de 2000 e da ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*) de 2002.<sup>46,47</sup>

Foi realizada comparação com estudos realizados em diferentes partes do mundo, que também avaliaram as concentrações de PTS e metais associados na atmosfera. A busca foi realizada na plataforma *Google Scholar*, utilizando os descritores “*heavy metals in TSP*” e “*metais pesados PTS*”. Foram selecionados no total 8 artigos publicados em periódicos nacionais e internacionais, publicados entre os anos 2000 e 2016.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Partículas totais em suspensão (PTS)

A Figura 3 mostra a média e o desvio padrão das concentrações de PTS nas estações seca e chuvosa, mensuradas nos três pontos de coleta.



**Figura 3.** Concentrações de PTS ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) nos pontos de coleta e estações do ano

As maiores concentrações médias de PTS foram encontradas no Centro ( $140,98 \mu\text{g m}^{-3}$  na estação seca e  $70,88 \mu\text{g m}^{-3}$  na estação chuvosa), seguida do Aeroporto ( $125,81 \mu\text{g m}^{-3}$  na estação seca e  $66,81 \mu\text{g m}^{-3}$  na estação chuvosa). O *Campus* apresentou concentrações inferiores aos outros locais ( $87,38 \mu\text{g m}^{-3}$  na estação seca e  $40,37 \mu\text{g m}^{-3}$  na estação chuvosa), no entanto a avaliação espacial não mostrou diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) entre eles, diferente do que foi demonstrado em outros estudos que compararam a concentração de material particulado entre regiões centrais e periféricas de áreas urbanas.<sup>48,49</sup> Apesar da localização afastada e da presença de áreas verdes em seu entorno, o *Campus* representa um importante centro universitário da cidade que recebe em média 20.000 veículos por dia,<sup>50</sup> o que pode explicar essa similaridade com os outros locais. Os ventos também podem ter contribuído com a elevação das concentrações de PTS no local, visto que predominantemente são de origem Leste-Sudeste (ESE) e Leste (E), direção que vai de encontro ao *Campus*, que se localiza na região Oeste da cidade. Os ventos podem carrear poluentes oriundos de outras regiões da cidade e elevar sua concentração em locais na direção em que são carregados.<sup>51</sup>

O Aeroporto também apresentou concentração média de PTS semelhante à área central, como evidenciado em pesquisas recentes que mostram que regiões aeroportuárias podem apresentar níveis de poluição atmosférica igual ou até maiores que outros locais de tráfego veicular intenso, como portos e rodovias.<sup>52,53</sup> O aeroporto de Ribeirão Preto é um dos principais aeroportos brasileiros e anualmente recebe

aproximadamente 48.300 voos e 1.052.000 passageiros.<sup>54</sup> Além do tráfego aéreo, o ponto também se encontra próximo ao Parque Industrial do Tanquinho. No entanto, sua posição em relação ao Aeroporto se encontra oposta às direções predominantes dos ventos (ESE e E), o que pode não ter afetado significativamente o local de amostragem.<sup>55</sup>

As concentrações de PTS foram significativamente maiores ( $p < 0,05$ ) nos meses da estação seca em relação aos meses da estação chuvosa, que apresentaram médias de  $118,06 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $59,35 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente. Esse resultado está de acordo com evidências científicas sobre a interferência da sazonalidade na concentração de partículas atmosféricas,<sup>56-58</sup> que pode ter se dado devido à diferença nos níveis de pluviosidade entre as estações, que foi de 55,80 mm e 414,20 mm (Tabela 1) nos períodos seco e chuvoso, respectivamente.<sup>39</sup> As condições pluviométricas nos dias em que as coletas foram realizadas também se apresentaram dentro do esperado para as estações e dessa maneira não houve grandes variações nas concentrações de PTS na atmosfera, durante a amostragem (Tabela 1).<sup>39</sup>

Cabe destacar também que durante a estação seca é realizada a colheita de cana-de-açúcar na região, que é caracterizada por apresentar essa cultura como principal cultivo. O Corpo de Bombeiros de Ribeirão Preto revelou um maior número de queimadas nessa época, em áreas de vegetação natural e de lavouras no município,<sup>59</sup> o que pode ter sucedido em áreas de municípios vizinhos também.<sup>60</sup> Atualmente, na safra de 2016/2017 da cana-de-açúcar, 84,4% das colheitas foram realizadas mecanicamente na região de Ribeirão Preto, o que dispensou o uso do fogo como pré-colheita.<sup>61</sup> Contudo, queimadas podem ter ocorrido no restante das colheitas que foram realizadas manualmente. Estudos mostram aumentos na concentração de material particulado em períodos de queima de biomassa proveniente da cana-de-açúcar e de vegetação natural,<sup>62-64</sup> o que pode representar outro fator que possa ter contribuído com a diferença de concentração de PTS entre as estações.

As concentrações diárias de PTS não ultrapassaram os padrões estabelecidos pelo Decreto Estadual de nº 59.113 de 2013 ( $240 \mu\text{g.m}^{-3}$ ).<sup>45</sup> Deve-se ressaltar que mesmo abaixo dos limites estabelecidos por lei, o material particulado pode causar danos à saúde da população, como evidenciado em recentes estudos epidemiológicos que correlacionaram o aumento da poluição por material particulado com o aumento do número de casos e internações por doenças cardiorrespiratórias.<sup>65-67</sup> Cabe destacar também que de 60% a 70% do PTS presente na atmosfera das cidades é composto por  $\text{MP}_{10}$  e  $\text{MP}_{2,5}$ , o que pode representar um maior perigo na concentração dos poluentes encontrados neste estudo.<sup>68</sup> Pese o número reduzido de coletas, a amostragem foi realizada em períodos sem variações de precipitação, o que permitiu a obtenção de dados representativos tanto para estação seca quanto para a estação chuvosa na região.

### Elementos metálicos

As concentrações dos elementos metálicos associados ao PTS estão apresentadas na Tabela 2.

Assim como o PTS, os valores das concentrações dos elementos metálicos não apresentaram diferenças entre os locais de coleta ( $p < 0,05$ ), exceto o cobre (Cu) que apresentou um valor significativamente menor no *Campus* em relação ao Centro; o cromo (Cr) que apresentou valores superiores no Centro comparados com os demais pontos e o zinco (Zn) que apresentou valores menores no *Campus* em relação ao Aeroporto. A ausência de diferenças sem comprovação estatística para a maior parte dos elementos, na avaliação espacial, indica que os pontos de coleta são atingidos por fontes similares de poluição atmosférica, com a exceção de fatores que possam ter contribuído para as diferenças do Cu, Cr e Zn, somado a essas fontes. O *Campus* por apresentar concentrações de PTS menores que o Centro e o Aeroporto

**Tabela 2.** Média e desvio padrão das concentrações de elementos metálicos ( $\text{ng m}^{-3}$ ) encontrados nas amostras de PTS nos diferentes locais

Elementos	Centro	Campus	Aeroporto
Al	7,34 $\pm$ 4,01	3,38 $\pm$ 3,60	7,55 $\pm$ 3,34
As	0,75 $\pm$ 0,70	0,70 $\pm$ 0,70	1,37 $\pm$ 0,53
Be	0,16 $\pm$ 0,10	0,09 $\pm$ 0,31	0,21 $\pm$ 0,09
Cd	3,09 $\pm$ 1,32	1,62 $\pm$ 0,06	3,26 $\pm$ 1,87
Cr	3,88 $\pm$ 1,80*	0,42 $\pm$ 0,89	0,88 $\pm$ 1,04
Cu	28,52 $\pm$ 9,85*	12,48 $\pm$ 6,58	20,22 $\pm$ 9,35
Mn	49,15 $\pm$ 23,00	23,12 $\pm$ 13,61	45,33 $\pm$ 38,80
Ni	3,58 $\pm$ 1,90	1,55 $\pm$ 1,07	3,90 $\pm$ 2,96
Pb	19,33 $\pm$ 12,99	8,92 $\pm$ 8,43	20,99 $\pm$ 11,67
Sn	9,39 $\pm$ 5,68	3,42 $\pm$ 3,42	8,11 $\pm$ 4,75
Tl	0,08 $\pm$ 0,04	0,07 $\pm$ 0,08	0,07 $\pm$ 0,08
V	20,86 $\pm$ 10,22	13,55 $\pm$ 8,80	22,40 $\pm$ 14,15
Zn	6,79 $\pm$ 5,16	2,09 $\pm$ 2,35	8,54 $\pm$ 4,89*

Concentrações de Al e Zn em  $\mu\text{g m}^{-3}$ . \*Diferença significativa pelos testes ANOVA e *Kruskal-Wallis* ( $p < 0,05$ ).

e não apresentar alguns desses fatores, apresentou concentrações inferiores para esses elementos com comprovação estatística.

A diferença significativa entre as concentrações de Cu no *Campus* e no Centro deve-se provavelmente a maior circulação de veículos na área central da cidade, posto que a queima de óleo lubrificante é uma das principais fontes de cobre no ambiente.<sup>69</sup> Nas proximidades do ponto de coleta no Centro também há indústrias metalúrgicas e madeireiras que são outras fontes de emissão desse elemento na atmosfera e podem ter contribuído para elevar sua concentração nos seus arredores.<sup>47,70</sup>

As maiores concentrações de Cr no Centro em relação ao *Campus* podem ter se dado pela presença de indústrias têxteis e de galvanoplastia próximas ao sítio de amostragem, que são fontes deste elemento na atmosfera.<sup>71</sup> Nas proximidades do Aeroporto também há indústrias desses segmentos no Parque Industrial do Tanquinho, no entanto sua posição a Oeste do ponto de coleta e a predominância da direção dos ventos (ESE e E) podem não ter contribuído com a poluição por Cr no local, tornando-a significativamente inferior em relação à concentração encontrada no Centro.<sup>55</sup>

As maiores concentrações de Zn no Aeroporto em relação ao *Campus* podem ter ocorrido devido às atividades de pouso e decolagem, visto que a frenagem, o desgaste e o aquecimento de pneus provocam aumento da concentração deste elemento na atmosfera.<sup>72,73</sup> Cabe ressaltar que nas áreas próximas ao aeroporto vem se instalando assentamentos urbanos informais, onde pode haver lançamento e queima de resíduos sólidos ao redor do local, constituindo outra fonte importante de Zn na atmosfera.<sup>72</sup>

Estudos evidenciam a relação entre a concentração de metais com emissões veiculares e queima de biomassa provenientes de cana de açúcar.<sup>74,75</sup> Alguns elementos como Al e Mn estão presentes no solo da região (Latossolo Roxo) e podem ter sido suspensos por meio da ação do vento.<sup>76,77</sup> A região aeroportuária se diferencia dos demais locais por sofrer influência das emissões causadas pelas atividades relacionadas à aviação. No entanto, o combustível utilizado por aeronaves é similar ao óleo diesel utilizado por veículos automotores de grande porte, principal fator de emissão de compostos metálicos na atmosfera em ambientes urbanos.<sup>78,79</sup> O combustível utilizado na aviação difere quanto ao óleo diesel por apresentar aditivos para o funcionamento durante o voo, dos quais não apresentam compostos

metálicos em sua composição, sendo um fator que não provoca diferenças significativas nos níveis de poluição por elementos metálicos no Aeroporto.<sup>78</sup>

A Tabela 3 apresenta o valor das médias das concentrações de metais durante as estações seca e chuvosa.

**Tabela 3.** Média e desvio padrão das concentrações de elementos metálicos ( $\text{ng m}^{-3}$ ) associados ao PTS, nas estações seca e chuvosa

Elementos	Seca	Chuvosa
Al	8,08 $\pm$ 4,16	4,10 $\pm$ 2,68
As	1,31 $\pm$ 0,25*	0,57 $\pm$ 0,48
Be	0,21 $\pm$ 0,09*	0,16 $\pm$ 0,07
Cd	3,03 $\pm$ 1,63	2,28 $\pm$ 1,55
Cr	1,65 $\pm$ 0,89	1,80 $\pm$ 0,64
Cu	27,04 $\pm$ 9,62*	13,78 $\pm$ 6,88
Mn	55,05 $\pm$ 30,03*	23,35 $\pm$ 14,73
Ni	4,05 $\pm$ 2,22*	1,97 $\pm$ 1,84
Pb	23,05 $\pm$ 12,28*	9,79 $\pm$ 7,03
Sn	9,58 $\pm$ 5,29*	4,37 $\pm$ 3,17
Tl	0,09 $\pm$ 0,09	0,05 $\pm$ 0,04
V	25,99 $\pm$ 9,74*	11,88 $\pm$ 4,36
Zn	7,52 $\pm$ 5,88	4,10 $\pm$ 3,25

Concentrações de Al e Zn em  $\mu\text{g m}^{-3}$ . \*Diferença significativa pelos testes *t* (*Student*) e *Mann-Whitney* ( $p < 0,05$ ).

A avaliação sazonal mostrou que os elementos As, Be, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn e V obtiveram variações semelhantes às do PTS, apresentando médias de concentrações estatisticamente maiores ( $p < 0,05$ ) na estação seca. Durante a estação chuvosa a deposição úmida de elementos metálicos presentes na atmosfera, no solo, é maior que no período seco,<sup>80</sup> o que pode ter tornado as concentrações desses elementos menores nos meses do verão.

Dos elementos estudados, apenas o Cd ultrapassou a diretriz de qualidade do ar determinada pela OMS de  $5 \text{ ng m}^{-3}$ ,<sup>46</sup> em duas coletas consecutivas, no Centro e no Aeroporto, durante a estação seca. Os valores das diretrizes representam concentrações de metais em  $\text{MP}_{10}$ , contudo, a maior porcentagem do PTS é constituída por esta classe de partículas, o que torna válida a comparação.<sup>68</sup> A presença deste elemento na atmosfera pode estar relacionada com as emissões das indústrias de plásticos localizadas na cidade, da queima de óleo lubrificante veicular, do desgaste de pneus e da queima de biomassa de cana-de-açúcar.<sup>74,81,82</sup> O cádmio é classificado como agente carcinogênico do Grupo 1, o que significa que há evidências suficientes de que esse elemento é capaz de causar câncer de pulmão em humanos, por meio da inalação.<sup>83</sup> A exposição também pode ocorrer por via oral, mediante a ingestão de vegetais que absorvem esse elemento de solos contaminados por Cd de origem atmosférica, que se infiltra no solo por deposição seca ou úmida.<sup>46,83</sup> Além dos efeitos carcinogênicos, o Cd pode afetar também a saúde dos rins e sistema esquelético.<sup>84,85</sup>

### Comparação com outros estudos

Os resultados da revisão de literatura estão apresentados na Tabela 4. As concentrações de PTS e elementos metálicos variaram de acordo as diferentes fontes de poluição e condições meteorológicas das regiões.

Os locais estudados geralmente apresentaram concentrações de poluentes superiores às obtidas no presente estudo. Fatores climáticos,

**Tabela 4.** Concentrações máximas de PTS e elementos metálicos associados encontrados em outros estudos (ng m<sup>-3</sup>)

Local	PTS*	Al*	As	Be	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn*
Ribeirão Preto/Brasil	171,67	13,41	2,14	0,35	5,56	5,35	41,89	94,28	8,07	41,97	16,84
Ouro Preto/Brasil <sup>56</sup>	285,00	54,30	–	–	–	23,20	411,00	550,00	115,00	109,00	–
Cartagena/Espanha <sup>86</sup>	227,00	–	–	–	27,04	–	70,00	–	–	3520,00	20,80
Sevilha/Espanha <sup>87</sup>	79,70	3,15	–	0,20	1,10	18,00	46,00	79,00	6,80	55,00	0,48
Pequim/China <sup>57</sup>	205,00	–	47,80	–	4,90	35,20	401,60	166,70	14,20	233,90	0,68
Mecca/Arábia Saudita <sup>88</sup>	366,38	–	500,00	–	20,00	20,00	–	–	430,00	80,00	–
Bangladesh <sup>89</sup>	372,50	–	–	–	8,60	–	666,90	–	–	485,00	8,07
Ulsan/Coréia do Sul <sup>90</sup>	135,50	–	–	–	14,60	17,10	365,90	294,70	30,30	245,10	–
Islamabad/Paquistão <sup>91</sup>	226,00	–	–	–	15,50	20,10	87,80	83,70	–	296,00	6,92

\*concentrações em µg m<sup>-3</sup>.

densidade demográfica e industrialização foram os principais fatores que causaram as diferenças entre os resultados obtidos, contudo nos trabalhos em que houve avaliação sazonal, os períodos secos apresentaram poluição maior em relação a períodos chuvosos, como foi no presente estudo.

Um estudo realizado em Ouro Preto/MG/Brasil<sup>56</sup> encontrou um padrão sazonal semelhante ao encontrado em Ribeirão Preto, registrando maiores concentrações de poluentes no período seco. Em contrapartida, foram registradas concentrações mais altas de Al e Ni que estão relacionadas aos processos de queima de óleo e de coque pelo processo Bayer, utilizado por indústrias que produzem alumínio a partir da bauxita. Na cidade de Ouro Preto há um segmento desse tipo de indústria o que pode explicar as diferenças de concentrações de Al e Ni com o presente trabalho.<sup>56</sup>

Em Cartagena/Espanha, Moreno-Grau *et al.* realizaram uma comparação sazonal, na qual foi encontrada uma maior concentração de poluentes no período seco. No entanto, foram apresentadas elevadas concentrações de Cd e Pb, em comparação ao que foi encontrado em Ribeirão Preto. Isso pode ter ocorrido pela maior presença de indústrias em Cartagena.<sup>86</sup>

Na cidade de Sevilha, cidade localizada no Mediterrâneo, no sul da Espanha, foi visto que as concentrações de PTS e dos elementos Al, Be, Cr e Mn foram relacionados às tempestades de areia oriundas do Saara, devido à proximidade com o continente africano, enquanto os elementos Cd e Pb foram relacionados às fontes antropogênicas.<sup>87</sup> Esses resultados mostram como a posição geográfica e direção dos ventos pode influenciar na concentração de poluentes, como as encontradas no *Campus* no presente estudo.

Em Pequim/China, as estações do ano tiveram papéis preponderantes na concentração de metais. Na primavera, os metais Al e Be, elementos presentes na poeira, apresentaram concentrações maiores devido à ação dos ventos mais fortes nessa estação.<sup>57</sup> Contudo, os elementos As, Cd e Pb apresentaram concentrações maiores no inverno e outono, período em que o clima é mais seco.<sup>57</sup> Isso mostra como uma maior variação nos parâmetros meteorológicos entre as estações do ano, causa uma maior variação na concentração de poluentes, de maneira oposta a Ribeirão Preto, que apresenta variação significativa apenas entre a precipitação e umidade, entre as estações.

Mecca, na Arábia Saudita, é uma cidade que apresenta o clima desértico. Neste local as concentrações de PTS e metais não variaram durante o ano e sempre se mantiveram altas, devido à seca perene.<sup>88</sup> Outros locais que apresentaram concentrações altas de poluentes foram algumas cidades de Bangladesh, região densamente povoada e relevo montanhoso. Neste país o Pb era adicionado aos combustíveis no período estudado, diferentemente do Brasil, onde essa prática é proibida por lei, o que elevou sua concentração na atmosfera.<sup>89</sup>

Em Ulsan, na Coréia do Sul, a concentração de PTS e metais foi maior nos dias de névoa e teve influência das indústrias da região.<sup>90</sup> Em Islamabad, no Paquistão, um grupo de metais (Cd, Cr, Cu, Mn, Pb e Zn) foi analisado no PTS, onde foi constatado que as principais fontes de poluição foram emissões por automóveis, atividades industriais, processos de combustão e poeira mineral, e que os elementos Cd, Pb e Zn apresentaram forte influência antropogênica.<sup>91</sup>

Os resultados encontrados neste estudo mostraram que a poluição atmosférica por PTS e elementos metálicos se encontra menor em relação a outras regiões do mundo com maior densidade demográfica e industrialização, além de fatores climáticos extremos. Essa comparação serve para aumentar a compreensão das autoridades locais e da sociedade sobre a poluição atmosférica por PTS e dessa forma contribuir para tomada de decisões e promover o crescimento e o desenvolvimento sustentável da cidade.

## CONCLUSÕES

A ausência de diferenças sem comprovação estatística entre os pontos de coleta, para a maioria dos poluentes, indica que a poluição em Ribeirão Preto é causada principalmente pelo tráfego de veículos automotores e aeronaves, bem como a queima de biomassa, suspensão de poeira do solo e atividades industriais, e que essas fontes atingem as regiões estudadas de formas equivalentes. Pode-se concluir também que apesar das concentrações dos poluentes estarem abaixo dos limites estabelecidos pela legislação vigente, há possibilidade de haver danos à saúde da população, principalmente nos períodos secos em que a concentração de PTS foi significativamente maior e a concentração de Cd esteve acima das diretrizes da OMS, no Centro e no Aeroporto. Para melhorar as condições do ar da cidade e minimizar os impactos à saúde devem ser criadas políticas públicas e investimentos que apoiem o uso de energias limpas, a fiscalização de queimadas, o gerenciamento de resíduos e o uso de meios de transporte menos poluidores e coletivos.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

Estão disponíveis em <http://quimicanova.s bq.org.br>, com acesso livre, o material suplementar deste artigo, em que está apresentada a Tabela 1S que exhibe as concentrações médias de PTS, as precipitações trimestrais e o número de queimadas registradas em áreas de vegetação natural e de cultivo, nas estações seca e chuvosa.

## REFERÊNCIAS

1. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/>, acessada em outubro de 2018.

2. Cançado, J. E. D.; Braga, A.; Pereira, L. A. A.; Arbex, M. A.; Saldiva, P. H. N.; Santos, U. D. P.; *J. Bras. Pneumol.* **2006**, *32*, 5.
3. Wang, C.; Tu Y.; Yu, Z.; Lu, R.; *Int. J. Environ. Res. Public Health.* **2015**, *12*, 8187.
4. Dai, Q. L.; Bi, X. H.; Wu, J. H.; Zhang, Y. F.; Wang, J.; Xu, H.; Yao, L.; Jiao, L.; Feng, Y. C.; *Aerosol Air Qual. Res.* **2015**, *15*, 875.
5. Saldiva, P. H. N.; King, M.; Delmonte, V. L. C.; Macchione, M.; Parada, M. A. C.; Daliberto, M. L.; Sakae, R. C.; Criado, P. M. P.; Zin, W. A.; Bohm, G. M.; *Environ. Res.* **1992**, *57*, 19.
6. Lopes, A. J.; Noronha, A. J.; Mafort, T. T.; *Revista Hospital Universitário Pedro Ernesto* **2010**, *9*, 2.
7. Kim, K. H. Kabir, E.; Kabir, S.; *Environ. Int.* **2015**, *74*, 136.
8. Pope, C. A.; Burnett, R. T.; Turner, M. C.; Cohen, A.; Krewski, D.; Jerret, M.; Gapstur, S. M.; Thun, M. J.; *Environ. Health Perspect.* **2011**, *119*, 1616.
9. Tsai, S. S.; Chang, C. C.; Yang, C. Y.; *Environ. Res. Public Health.* **2013**, *10*, 6015.
10. Puett, R. C.; Hart, J. E.; Yanosky, J. D.; Spiegelman, D.; Wang, M.; Fisher, J. A.; Hong, B.; Laden, F.; *Environ. Health Perspect.* **2014**, *122*, 926.
11. Chen, Y. C.; Weng, Y. H.; Chiu, Y. W.; Yang, C. Y.; *J. Toxicol. Environ. Health.* **2015**, *78*, 1241.
12. Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N.; *Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley and Sons, Inc.: Hoboken, 2006.
13. Tissoti, R. C. M.; Pires, M. J. R.; Alves, R. C. M.; Barbosa, R. S.; *Geochim. Bras.* **2017**, *30*, 184.
14. Amato, F.; Cassee, F. R.; van der Gon, H. A. C. D.; Gehrig, R.; Gustafsson, M.; Hafner, W.; Harrison, R. M.; Jozwicka, M.; Kelly, F. J.; Moreno, T.; Prevot, A. S. H.; Schaap, M.; Sunyer, J.; Querol, X.; *J. Hazard. Mater.* **2014**, *275*, 31.
15. Mbengue, S.; Alleman, L. Y.; Flament, P.; *Atmos. Res.* **2014**, *135*, 35.
16. Drumm, F. C.; Gerhardt, A. E.; Fernandes, G. D. A.; Chagas, P.; Sucolotti, M. S.; Kemerich, P. D. C.; *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental* **2014**, *18*, 66.
17. Rissman, J.; Arunachalam, S.; Woody, M.; West, J. J.; Bendor, T.; Binkowski, F. S.; *Atmos. Chem. Phys.* **2013**, *13*, 9285.
18. Beyersdorf, A. J.; Timko, M. T.; Ziemba, L. D.; Bulzan, D.; Corporan, E.; Herndon, S. C.; Howard, R.; Miake-Lye, R.; Thornhill, K. L.; Winstead, E.; Wey, C.; Yu, Z.; Anderson, B. E.; *Atmos. Chem. Phys.* **2014**, *14*, 11.
19. Plaude, N. O.; Stulov, E. A.; Parshutkina, I. P.; Monakhova, N. A.; *Russian Meteorology and Hydrology* **2012**, *37*, 324.
20. Freitas, A. M.; Solci, M. C.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1750.
21. Khanna, I.; Khare, M.; Gargava, P.; *Journal of Geoscience and Environmental Protection* **2015**, *3*, 72.
22. Sun, L.; Wu, Q.; Liao, K.; Yu, P.; Cui, Q.; Rui, P.; Wang, D.; *Chemosphere* **2016**, *144*, 2392.
23. Gasparik, J.; Vladarova, D.; Capcarova, M.; Smehyl, P.; Slamecka, J.; Garaj, P.; Stawarz, R.; Massanyi, P.; *J. Environ. Sci. Health, Part A: Environ. Sci. Eng. Toxic Hazard. Subst. Control* **2010**, *45*, 818.
24. Wu, Y. S.; Fang, G. C.; Lee W.J.; Lee J. F.; Chang C. C.; Lee C. Z.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *143*, 511.
25. Okuda, T.; Katsuno, M.; Naoi, D.; Nakao, S.; Tanaka, S.; He, K.; Yongliang, M.; Lei, Y.; Jia, Y.; *Chemosphere* **2008**, *72*, 917.
26. Kampa, M.; Castanas, E.; *Environ. Pollut.* **2008**, *151*, 362.
27. Wild, P.; Bourgkard, E.; Paris, C.; *Em Lung Cancer and Exposure to Metals: The Epidemiological Evidence*; Verma, M., ed.; Humana Press Inc: Totowa, 2009, cap. 6.
28. Kelly, F. J.; Fussel, J. C.; *Atmos. Environ.* **2012**, *60*, 504.
29. Morales, M. E.; Derbes, R. S.; Ade, C. M.; Ortego, J. C.; Stark, J.; Deininger, P. L.; Roy-Engel, A. M.; *PLoS One* **2016**, *11*, e0151367.
30. Zhao, Q.; Wang, Y.; Cao, Y.; Chen, A.; Ren, M.; Ge, Y.; Yu, Z.; Wan, S.; Hu, A.; Bo, Q.; Ruan, L.; Chen, H.; Qin, S.; Chen, W.; Hu, C.; Tao, F.; Xu, D.; Xu, J.; Li, L.; *Sci. Total Environ.* **2014**, *470*, 340.
31. Wei, X.; Gao, B.; Wang, P.; Zhou, H.; Lu, J.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2015**, *112*, 186.
32. Tarantino, G.; Capone, D.; Finelli, C.; *World J. Gastroenterol.* **2013**, *19*, 3951.
33. Calderón-Garcidueñas, L.; Torres-Jardón, R.; Kulesza, R. J.; Park, S. B.; D'Anguili, A.; *Front. Hum. Neurosci.* **2013**, *8*, 613.
34. Jaishankar, M.; Tseten, T.; Anbalagan, N. Mathew, B. B.; Beeregowda, K. N.; *Interdiscip. Toxicol.* **2014**, *7*, 60.
35. Li, M.; Ma, Z.; van der Kujip, T. J.; Yuan, Z.; Huang, L.; *Sci. Total Environ.* **2014**, *468*, 843.
36. [https://portais.ufg.br/up/68/o/Classifica\\_\\_\\_o\\_Clim\\_tica\\_Koppen.pdf](https://portais.ufg.br/up/68/o/Classifica___o_Clim_tica_Koppen.pdf), acessada em outubro de 2018.
37. <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/ribeirao-preto/panorama>, acessada em outubro de 2018.
38. <http://www.denatran.gov.br/frota.htm>, acessada em outubro de 2018.
39. <https://www.worldweatheronline.com/lang/pt/ribeirao-preto-weather-history/sao-paulo/br.aspx>, acessada em outubro de 2018.
40. <https://www.wunderground.com/history/>, acessada em outubro de 2018.
41. Thé, J. L.; Thé, C. L.; Johnson, M. A.; Shatalov, O.; *WRPLOT View; Wind Rose Plots for Meteorological Data*, Lakes Environmental, Waterloo, Canada, 2018.
42. [http://www.esaat.com.br/docs/met\\_abnt/9547.pdf](http://www.esaat.com.br/docs/met_abnt/9547.pdf), acessada em outubro de 2018.
43. Rovira, J.; Mari, M.; Nadal, M.; Schumacher, M.; Domingo, J. L.; *Chemosphere* **2010**, *80*, 1183.
44. <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-3-5.pdf>, acessada em outubro de 2018.
45. <https://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/2013/decreto-59113-23.04.2013.html>, acessada em outubro de 2018.
46. [http://www.euro.who.int/\\_data/assets/pdf\\_file/0005/74732/E71922.pdf](http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf), acessada em outubro de 2018.
47. <https://www.atsdr.cdc.gov/mrls/mrllist.asp#15tag>, acessada em outubro de 2018.
48. Hueglin, C.; Gehrig, R.; Baltensperger, U.; Gysel, M.; Monn, C.; Vonnmont, H.; *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 637.
49. Xia, T. Y.; Wang, J. Y.; Song, K.; Da, L. J.; *Landscape and Ecological Engineering* **2014**, *10*, 181.
50. Silva, R. R., comunicação pessoal.
51. Liu, Z.; Hu, B.; Wang, L.; Wu, F.; Gao, W.; Wang, Y.; *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2015**, *22*, 627.
52. Fang, G. C.; Chiang, H. C.; Chen, Y. C.; Xiao, Y. F.; Zhuang, Y. J.; *Environ. Forensics* **2014**, *15*, 296.
53. Shirmohammad, F.; Sowlat, M. H.; Hasheminassab, S.; Saffari, A.; Ban-Weiss, G.; Sioutas, C.; *Atmos. Environ.* **2017**, *151*, 82.
54. <http://www.daesp.sp.gov.br/estatistica-consulta>, acessada em outubro de 2018.
55. <http://www.ribeirao preto.sp.gov.br/J321/pesquisa.xhtml?lei=20625>, acessada em outubro de 2018.
56. Magalhães, L. C.; Nalini Junior, H. A.; Lima, A. C.; Coutrim, M. X.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 519.
57. Gao, J.; Tian, H.; Cheng, K.; Lu, L.; Wang, Y.; Wu, Y.; Zhu, C.; Liu, K.; Zhou, J.; Liu, X.; Chen, J.; Hao, J.; *Atmos. Environ.* **2014**, *99*, 257.
58. Cazier, F.; Ganevray, P.; Dewaele, D.; Nouali, H.; Verdin, A.; Ledoux, F.; Hachimi, A.; Courcot, L.; Billet, S.; Bousima, S.; Shirali, P.; Garçon, G.; Coucot, D.; *J. Environ. Sci.* **2016**, *44*, 45.
59. Santos, J. S., comunicação pessoal.
60. [http://ciagri.iea.sp.gov.br/nia1/subjectiva.aspx?cod\\_sis=1&idioma=1](http://ciagri.iea.sp.gov.br/nia1/subjectiva.aspx?cod_sis=1&idioma=1), acessada em outubro de 2018.
61. Fredo, C. E.; Caser, D. V.; *Análises e Indicadores do Agronegócio* **2017**, *12*.

62. Arbex, M. A.; Martins, L. C.; Oliveira, R. C.; Pereira, L. A. A.; Arbex, F. F.; Cançado, J. E. D.; Saldiva, P. H. N.; Braga, A. L. F.; *Br. J. Prev. Soc. Med.* **2007**, *61*, 395.
63. Martinez-Valenzuela, C.; Rodriguez-Quintana, A. R.; Meza, E.; Waliszewski, S. M.; Amador-Muñoz, O.; Mora-Romero, A.; Calderon-Segura, M. E.; Felix-Gastelum, R.; Rodriguez-Romero, I.; Caba, M.; *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **2015**, *40*, 397.
64. Brassard, P.; Palacios, J. H.; Godbout, S.; Bussieres, D.; Lagace, R.; Larouche, J. P.; Pelletier, F.; *Bioresour. Technol.* **2014**, *155*, 300.
65. Nicolussi, F. H.; Santos, A. P. M.; André, S. C. S.; Veiga, T. B.; Takayanagui, A. M. M.; *Rev. Saúde Pública* **2014**, *48*, 326.
66. Gavinier, S.; Nascimento, L. F. C.; *Rev. Ambiente Agua* **2014**, *9*, 390.
67. Di, Q.; Wang, Y.; Zanolletti, A.; Wang, Y.; Koutrakis, P.; Choirat, C.; Dominici, F.; Schwartz, J. D.; *N. Engl. J. Med.* **2017**, *376*, 2513.
68. Donaldson, K.; Stone, V.; Clouter, A.; Renwick, L.; MacNee, W.; *Occup. Environ. Med.* **2001**, *58*, 211.
69. Xia, L.; Gao, Y.; *Atmos. Pollut. Res.* **2011**, *2*, 34.
70. Yang, F. M.; He, K. B.; Ma, Y. L.; Chen, X.; Chen, S. H.; Chan, T.; Mulawa, P. A.; *Environ. Sci.* **2003**, *24*, 33.
71. Das, R.; Khezri, B.; Srivastava, B.; Datta, S.; Sikdar, P. K.; Webster, R. D.; Wang, X.; *Atmos. Pollut. Res.* **2015**, *6*, 742.
72. Ramadan, Z.; Song, X. H.; Hopke, P. K.; *J. Air Waste Manage. Assoc.* **2000**, *50*, 1308.
73. Dall'Ostro, M.; Beddows, D. C. S.; Gietl, J. K.; Olatunbosun, O. A.; Yang, X.; Harrison, R. M.; *Atmos. Environ.* **2014**, *94*, 224.
74. Silva, F. S.; Godoi, R. H. M.; Tauler, R.; André, P. A.; Saldiva, P. H. N.; Grieken, R. V.; Marchi, M. R. R.; *J. Environ. Prot.* **2015**, *6*, 426.
75. Qi, L.; Zhang, Y.; Ma, Y.; Chen, M.; Ge, X.; Ma, Y.; Zheng, J.; Wang, Z.; Li, S.; *Atmos. Pollut. Res.* **2016**, *7*, 547.
76. Centurión, J. F.; Andriolli, I.; Marques Júnior, J.; Marchiori, D. G.; *Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.)* **1995**, *52*, 2.
77. Belluta, I.; Coelho, J. C.; Silva, R. F. B.; Carvalho, L. R.; Silva, A. M.; Valente, J. P. S.; *Irriga* **2014**, *19*, 225.
78. Tesseraux, I.; *Toxicol. Lett.* **2004**, *149*, 194.
79. Fortoul, T. I.; Rodriguez-Lara, V.; Gonzales-Villalva, A.; Rojas-Lemus, M.; Colin-Berenque, L.; Bizarro-Neves, P.; García-Peláez, I.; Ustarroz-Cano, M.; López-Zepeda, S.; Cervantes-Yépez, S.; López-Valdez, N.; Meléndez-García, N.; Espinoza-Zurutuza, M.; Cano-Gutierrez, G.; Cano-Rodríguez, M. C. Em *Health Effects of Metals in Particulate Matter*; Nejadkoorki, Y., ed.; InTech: London, 2015, cap. 25.
80. Pan, Y. P.; Wang, Y. S.; *Atmos. Chem. Phys.* **2015**, *15*, 951.
81. Duan, J.; Tan, J.; *Atmos. Environ.* **2013**, *74*, 93.
82. Soriano, A.; Pallarés, S.; Pardo, F.; Vicente, A. B.; Sanfeliu, T.; Bech, J.; *J. Geochem. Explor.* **2012**, *113*, 36.
83. <https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100C/mono100C-8.pdf>, acessada em outubro de 2018.
84. Janicka, M.; Binkowski, L. J.; Blazsczyk, M.; Paluch, J.; Wojtas, W.; Massanyi, P.; Stawarz, R.; *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2015**, *29*, 342.
85. Akesson, A.; Barregard, I.; Bergahl, L. A.; Nordberg, G. F.; Nordberg, M.; Skerfving, S.; *Environ. Health Perspect.* **2014**, *122*, 431.
86. Moreno-Grau, S.; Perez-Tornell, A.; Bayo, J.; Moreno, J.; Angosto, J. M.; Moreno-Clavel, J.; *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 5161.
87. Enamorado-Baez, S. M.; Gómez-Guzmán, J. M.; Chamizo, E.; Abril, J. M.; *Atmos. Res.* **2015**, *155*, 118.
88. Habbebulah, T. M. A.; *Aerosol Air Qual. Res.* **2016**, *16*, 336.
89. Mondol, M. N.; Khaled, M.; Ullah, C. S. M.; *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.* **2014**, *49*, 263.
90. Lee, B. K.; Park, G. H.; *J. Hazard. Mat.* **2010**, *184*, 406.
91. Shah, M. H.; Shaheen, N.; Nazir, R.; *Atmos. Pollut. Res.* **2012**, *3*, 39.