LEARNING TOXICOLOGY THROUGH OPEN EDUCATIONAL RESOURCES

TRANSPORTE DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS GASOSOS NA ATMOSFERA URBANA

Dana PERNIU, Ileana MANCIULEA
Transilvania University of Brasov
d.perniu@unitbv.ro, i.manciulea@unitbv.ro

Bárbara Silva, Telma Soares e Fernando Remião (Traduzido e Adaptado)
Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto (Portugal)
barbarapolerisilva@gmail.com; telmabsoares@gmail.com; remiao@ff.up.pt

Universitatea TRANSILVANIA din Braşov

U.PORTO

https://toxoer.com

Erasmus+

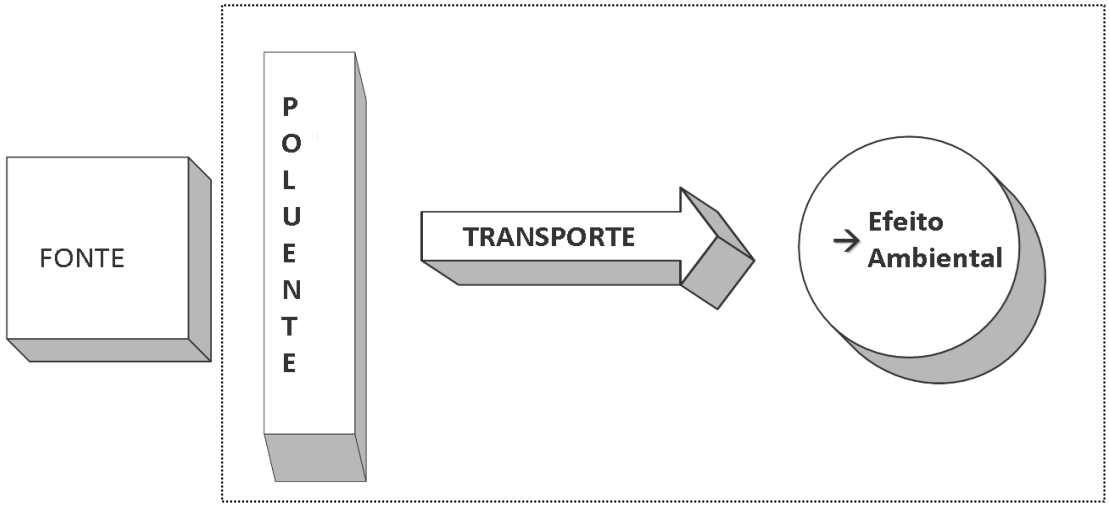
This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

CC BY NC

1. TRANSPORTE DE POLUENTES GASOSOS NA ATMOSFERA: OBSERVAÇÕES GERAIS

Como previamente referido, a definição do conceito de poluição é abordada de uma forma integrada, ou seja, tendo em consideração a fonte de poluição, o poluente libertado, o seu transporte e ainda o seu impacto na saúde humana e no ambiente natural e edificado.

O principal objetivo deste módulo consiste na apresentação do transporte de poluentes num contexto ambiental, tendo por base processos físicos e químicos inerentes aos mesmos. Neste âmbito, deparamo-nos frequentemente com a questão "onde chegam os poluentes?" que se traduz na análise dos seus efeitos na saúde pública assim como no ambiente natural e urbano.



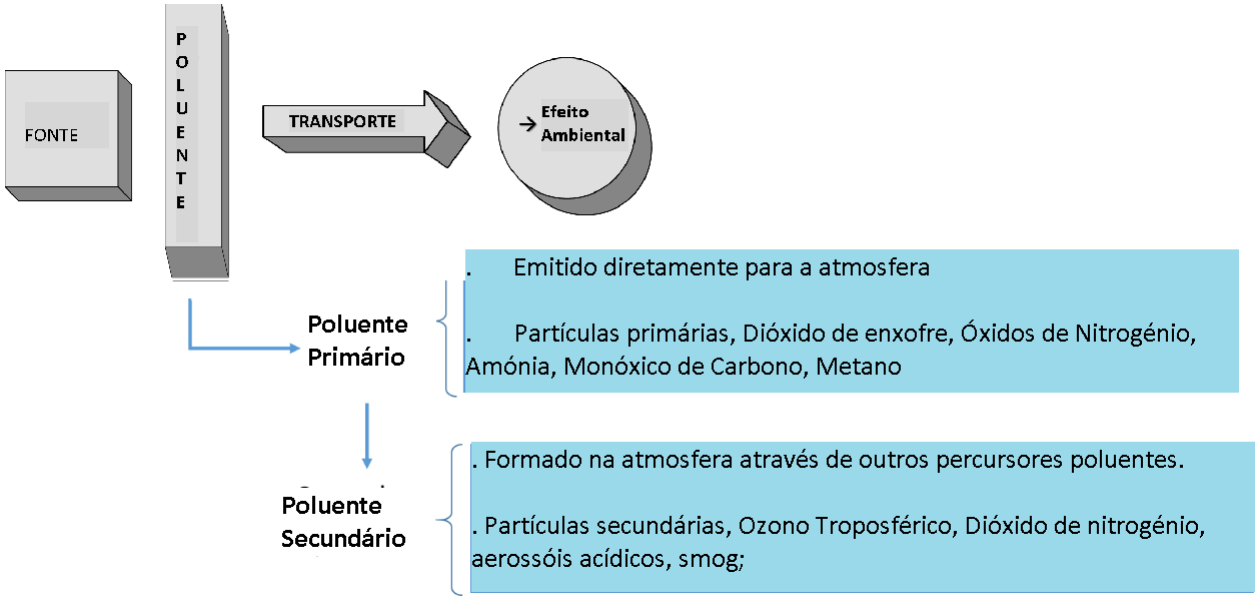
Os **poluentes atmosféricos** podem ser diretamente emitidos para a atmosfera ou podem formar-se como resultado da reação entre componentes atmosféricos.

Os poluentes primários, tais como a matéria particulada primária, o dióxido de enxofre, a amoníaco, o monóxido de carbono e o metano, são diretamente libertados na atmosfera.

Por outro lado, os poluentes secundários são formados por intermédio de reações químicas entre substâncias percursoras que poderão ser, elas mesmas, poluentes. Entre os poluentes secundários destacam-se: a matéria particulada secundária, o ozono troposférico, o dióxido de azoto, os aerossóis ácidos e o *smog*.

Os poluentes atmosféricos chave, segundo a União Europeia, são aqueles cujos efeitos se mostram prejudiciais para a saúde humana, inserindo-se nesta categoria: matéria particulada, dióxido de azoto e ozono troposférico. Nas seguintes secções deste módulo, estes poluentes, a par com o dióxido de enxofre como principal poluente atmosférico, serão descritos.

Erasmus+
This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license



O transporte de poluentes gasosos ao nível atmosférico é realizado por dispersão que, por sua vez, é causada por movimentos de massas de ar. Os processos atmosféricos distinguem-se em processos físicos e químicos sendo que, ambos, podem operar simultaneamente de formas complexas e interdependentes. Os processos físicos de transporte por ventos atmosféricos e a formação de nuvens e consequente precipitação têm grande influência nos padrões e taxas de deposição acídica, enquanto que as reações químicas determinam as formas dos compostos formados.

Tendo em consideração a estabilidade das espécies químicas, estas são passíveis de ser transportadas para várias distâncias da sua fonte, gerando poluição local/regional ou global. A transferência de substâncias do ar para superfícies como o solo, a vegetação, a superfície da água ou superfícies internas, feita por processos secos ou húmidos, designa-se deposição atmosférica. A deposição seca envolve, geralmente, químicos não-aquosos com moléculas não polares. Já a deposição húmida engloba a transferência de poluentes para a superfície da Terra por intermédio da chuva, neve ou nevoeiro, por solução aquosa. No caso da atmosfera se encontrar contaminada com poluentes acídicos (óxidos sulfúricos, sulfatos, óxidos nitrosos, compostos de amoníaco), a deposição é designada por deposição acídica e tanto pode ser um processo húmido, em que as espécies poluentes se encontram dissolvidas na água atmosférica promovendo as chuvas ácidas ou um processo seco no qual os poluentes acídicos estão adsorvidos a partículas e são depositados numa forma não-aquosa.

Abaixo são referidos alguns exemplos das várias reações químicas que ocorrem na atmosfera:

- **processos fotoquímicos**- baseiam-se em reações químicas promovidas pela energia luminosa

Erasmus+
This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

proveniente do sol; por exemplo, a formação de ozono através da reação de óxidos nitrosos com hidrocarbonetos na presença de luz solar; o ozono troposférico e o *smog* fotoquímico são outros exemplos relevantes de poluentes secundários originados por este tipo de reações;

- **reações ácido-base**, ocorrem entre espécies ácidas (como o CO_2, SO_2, NO_x, etc.) e básicas (maioritariamente NH_3) na presença de água; as precipitações acídicas e os aerossóis de sulfato são evidências relevantes deste tipo de processos;

- **reações redox,** ocorrem entre espécies de carácter opostos. Espécies como o oxigénio, o peróxido de hidrogénio, radicais hidróxilo e ozono atuam tipicamente como oxidantes enquanto que espécies como o dióxido de enxofre , monóxido de azoto e monóxido de carbono estão e podem ser oxidadas na atmosfera levando à formação de poluentes secundários.

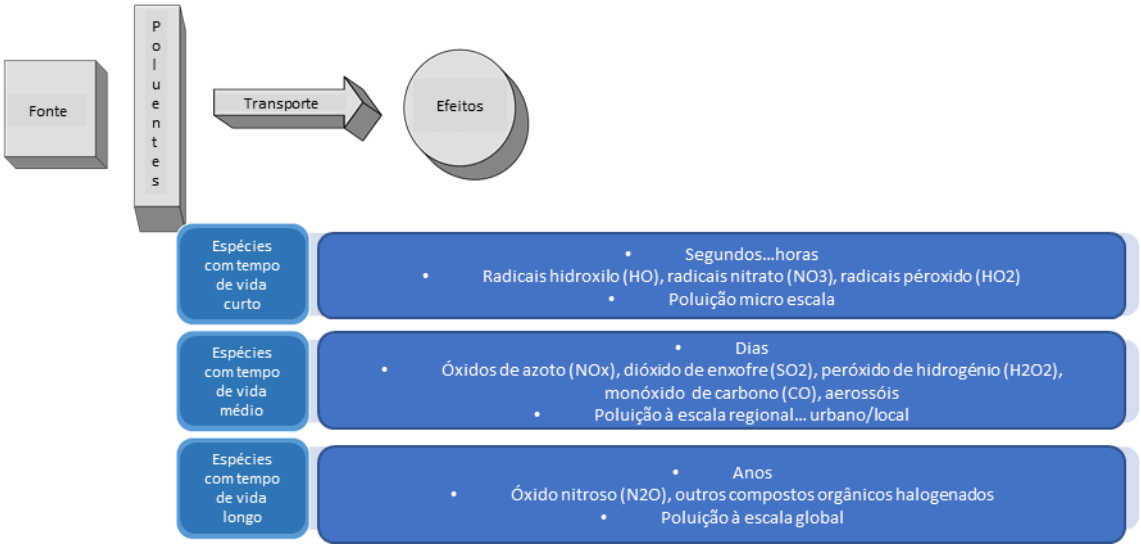
Com a incidência de radiação solar na atmosfera são produzidas espécies de elevada reatividade e um tempo de vida extremamente curto, que pode ser de apenas alguns segundos ou de várias horas. Estas espécies são responsáveis pela poluição a um nível microambiental e estão envolvidas em reações que promovem a formação de poluentes secundários. O radical hidroxilo, por exemplo, encontra-se envolvido em inúmeros processos químicos e fotoquímicos com compostos orgânicos e inorgânicos, sendo comumente designado como “detergente da atmosfera”.

As espécies que apresentam um tempo de vida relativamente longo, isto é, na ordem de dias, são poluentes primários ou secundários responsáveis pela poluição ao nível local, quer seja urbana ou rural.

Já as espécies que se mostram mais estáveis e, assim sendo, com tempos de vida longos da ordem de anos, caracterizam-se por apresentarem uma reatividade muito reduzida. Desta forma, torna-se possível o seu transporte ao longo de grandes distâncias ao nível troposférico ou a elevadas altitudes, levando à produção de poluição ao nível global. Entre estas espécies, incluem-se os gases com efeitos de estufa como, por exemplo, os óxidos nitrosos e o dióxido de carbono, responsáveis por mudanças climáticas drásticas.

Erasmus+

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license



Os **efeitos da poluição atmosférica** podem atingir diferentes alvos/recetores. Relativamente aos perigos que pode ter a nível da saúde humana, a poluição do ar mostra-se como um grande risco para o desenvolvimento de doenças respiratórias e cardiovasculares, podendo ainda afetar algumas funções do sistema nervoso central. A exposição humana é definida como a ocasião em que uma pessoa entra em contacto com um poluente com uma determinada concentração e durante um certo período de tempo. Esta exposição ocorre após contacto com o ambiente poluído e irá depender do seu nível de poluição atmosférica, do tempo que estão em contacto com esse ambiente e, também, das suas atividades pessoais.

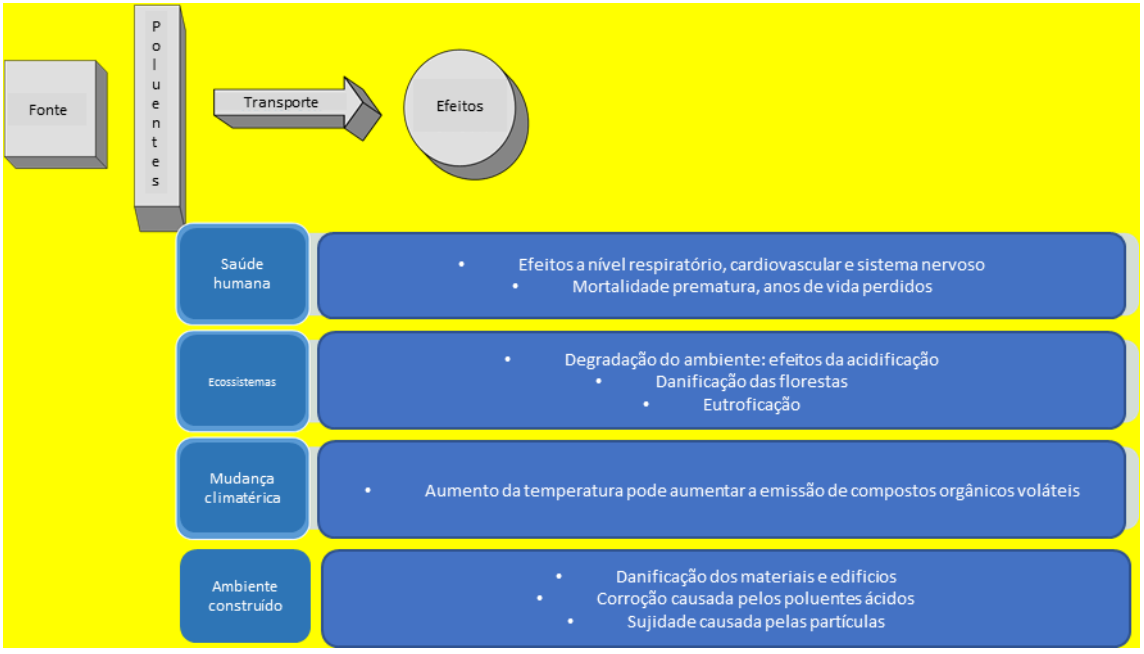
A Organização Mundial de Saúde destaca os seguintes efeitos, como resultado de sintomas específicos:

- após um **tempo curto de exposição** (ao longo de alguns anos, horas ou dias) – efeitos agudos ao nível da saúde (como, por exemplo, problemas respiratórios, tosse, produção de fleuma, infeções respiratórias, alterações fisiológicas nas funções pulmonares): mortalidade diária, admissões hospitalares respiratórias e cardiovasculares, visitas de emergência aos departamentos respiratórios e cardiovasculares; bem como, dias de atividade restrita, abstinência escolar ou do trabalho.
- após **um longo tempo de exposição** (durante meses ou anos) – doenças crónicas: mortalidade devido a doenças respiratórias e cardiovasculares, doença respiratória crónica, incidência e prevalência de doenças respiratórias crónicas, como: asma, mudanças crónicas em funções fisiológicas, cancro pulmonar, doença cardiovascular crónica e restrição intrauterina.

A avaliação global dos impactos causados pela baixa qualidade atmosférica na saúde humana é feita com recurso a indicadores, como **a mortalidade**, o **estado mórbido**, a **esperança média de vida** e o número de **mortes prematuras e de vida perdidos.**

Erasmus+
This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

A *mortalidade* reflete a diminuição da esperança média de vida devido a mortes prematuras que resultam da exposição ao ar poluído. Por outro lado, o *estado mórbido* faz referência à ocorrência de doenças e aos anos vividos com uma doença ou deficiência, desde de comuns sintomas como tosse a condições crónicas que exigem hospitalização. Já a *esperança média de vida*, tal como o nome sugere, refere-se ao número de anos de vida expectados para uma pessoa, tendo por base dados referentes às taxas de mortalidade da população. Por fim, o número de *mortes prematuras* contabiliza as mortes que ocorrem antes de as pessoas atingirem a idade expectada. Esta idade é tipicamente descrita como um padrão referente a um país, continente ou género; consequentemente, o *número de anos de vida perdidos* faz referência ao o número de anos de vida perdida tendo em conta a morte prematura, sendo uma estimativa efetuada com base na média do número de anos que uma poderia ter vivido se não tivesse morrido prematuramente.



Nos países pertencentes à União Europeia estima-se, recorrendo a métricas específicas – mortes prematuras e anos de vida perdidos – o impacto dos principais poluentes gasosos, como NO_2 e O_3. Já ao nível dos poluentes, é estimada a percentagem de população que é exposta a níveis de poluição impostos pela União Europeia e pela Organização Mundial de Saúde. Na tabela apresentada em seguida, adaptada do relatório de 2017 que reporta a qualidade do ar na europa ("Air quality in Europe -2017 Report") são apresentadas estimativas do número de anos de vida perdidos devido a exposição a poluentes, para 100 000 cidadãos dos 28 países pertencentes à União Europeia, entre 2013 e 2015. Neste relatório são apresentadas evidencias conclusivas sobre a correlação direta entre a métrica utilizada e a concentração atmosférica de poluentes.

Erasmus+
This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

Exposure to $PM_{2.5}$ 2013 – 2015	Exposure to $PM_{2.5}$ 2013 – 2015	Years of life lost – $PM_{2.5}$ (2014)

• EU reference concentration:
  • 25 µg/m³ (year)
• % urban population:
  • 7 – 8%
	• WHO reference concentration:
	  • 10 µg/m³ (year)
	• % urban population:
	  • 82– 85%
		• 708 years of life lost / 100 00 inhabitants

Exposure to NO_2 2013 – 2015	**Exposure to NO_2 2013 – 2015**	**Years of life lost – NO_2 (2014)**

• EU reference concentration:
  • 40 µg/m³ (year)
• % urban population:
  • 7 – 9 %
	• WHO reference concentration:
	  • 40 µg/m³ (year)
	• % urban population:
	  • 7 – 9 %
		• 486 years of life lost / 100 00 inhabitants

Exposure to O_3 2013 – 2015	**Exposure to O_3 2013 – 2015**	**Years of life lost – O_3 (2014)**

• EU reference concentration:
  • 120 µg/m³ (8 - hour)
• % urban population:
  • 7 – 30 %
	• WHO reference concentration:
	  • 100 µg/m³ (8 - hour)
	• % urban population:
	  • 95 – 98 %
		• 29 years of life lost / 100 00 inhabitants

O impacto da poluição atmosférica nos ecossistemas manifesta-se através da degradação na qualidade dos fatores ambientais, tal como: acidificação do solo, da água doce ou dos lagos; danos em culturas e/ou florestas; e, por fim, eutrofização. Para além disso, os componentes de uma atmosfera poluída têm impacto nas mudanças climáticas, promovendo o aumento da temperatura média global.

Por outro lado, a poluição atmosférica promove similarmente alterações no ambiente construído, como: danos nos materiais de construção do património cultural, corrosão de materiais metálicos, superfícies sujas e, até mesmo, debilitação das superfícies.

2. Dióxido de enxofre

O dióxido de enxofre pertence ao grupo dos poluentes primários presentes na atmosfera, podendo a sua emissão ser causada por diversas fontes de poluição. Este composto pode ser transportado por intermédio de massas de ar mas pode, também, participar em processos físicos, químicos ou foto-oxidantes que promovem a formação de poluentes secundários com um elevado número de efeitos adversos tanto na saúde pública como no ambiente natural e urbano.

Erasmus+

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

2.1 Fontes de emissão de SO_2

A emissão de dióxido de enxofre para o meio atmosférico pode ocorrer de forma natural ou ser induzida por atividades antrópicas.

Uma das maiores fontes naturais de libertação deste composto para a atmosfera são os vulcões, como por exemplo, o vulcão de Pinatubo nas Filipinas. Em junho de 1991, e durante o seu período de erupção, foram libertadas para a atmosfera 20 megatoneladas de dióxido de enxofre. Existem, no entanto, outras fontes naturais responsáveis pela emissão deste poluente sendo o fenómeno de decomposição biológica de matéria orgânica com SO_2 por parte de proteína um deles. O produto da decomposição é o sulfeto de hidrogénio que é, posteriormente, oxidado em dióxido de enxofre.

Relativamente às fontes de emissão de SO_2 induzidas pelo ser humano, a que mais se destaca é a combustão de combustíveis fósseis. Tanto o carvão como o petróleo bruto contêm enxofre que, após combustão, origina SO_2 juntamente com outros poluentes primários e/ou secundários. Um dos processos que permite a redução do conteúdo deste composto por exemplo na gasolina é a refinação do petróleo, que permite que a emissão de SO_2 no transporte rodoviário não seja muito elevada. Já as emissões não derivadas do setor rodoviário têm uma contribuição ligeiramente superior uma vez que, para o transporte do petróleo bruto (com maior conteúdo de enxofre), este é queimado e favorece-se a libertação de $SO_{<c}$. A queima do carvão, uma reserva de energia com elevado teor de enxofre, apresenta-se como a maior contribuição da combustão de combustíveis fósseis para a poluição atmosférica..

Outra importante fonte de SO_2 é a indústria de fundição não-ferrosa, que gera o composto no processo de assar os minérios de sulfeto.

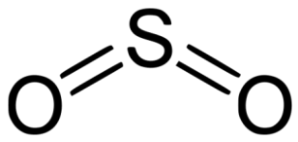
É, no entanto, importante ter em atenção que nas últimas décadas se tem observado um decréscimo na emissão de SO_2 e que este se deve, em grande parte, às evoluções tecnológicas nos processos de remoção de enxofre dos combustíveis.

2.2 Propriedades do SO_2

O dióxido de enxofre é um composto gasoso e incolor que apresenta um odor característico. Para além disso, caracteriza-se como uma molécula apolar, o que possibilita a ocorrência de uma deposição seca.

O SO_2 mostra-se solúvel em água, o que também permite, por precipitação, uma deposição húmida. Da sua reação forma-se o ácido sulfuroso que, sendo um ácido fraco, gera dois tipo de aniões – bissulfito e sulfito.

Erasmus+
This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license



Incolor e com um odor azedo.

SO_2, molécula não polar → deposição seca

Extremamente solúvel em água → deposição húmida

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_{3\,(aq)}$$ Ácido sulforoso, ácido fraco

$$H_2SO_3 \leftrightarrow H^+ + HSO_3^-$$ Ião bissulfito

$$HSO_3^- \leftrightarrow H^+ + SO_3^{2-}$$ Ião Sulfito

2.3 Limites das concentrações atmosféricas de SO_2

A concentração de dióxido de enxofre numa atmosfera não poluída deve ser, por volume, de uma parte por milhão. No entanto, a influência das emissões geradas por inúmeras atividades antrópicas tem causado um aumento na sua concentração.

De modo a proteger a saúde pública, foram impostos e recomendados limites de concentrações atmosféricas de SO_2 pela Diretiva da Qualidade do Ar e pela Organização Mundial de Saúde, respetivamente.

Padrão da qualidade do ar da Comissão Europeia *(EU-AQD):*

350 μg/m^3 em média por 1 hora

125 μg/m^3 em média por 24 horas

Guia da Qualidade do Ar da OMS *(WHO-AGQ):*

20 μg/m^3 em média por 24 horas

Erasmus+

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

500 μg/m^3 em média por 10 minutos

De acordo com o relatório da qualidade do ar da União Europeia, em 2015, 30% de todas as estações de SO_2 registaram concentrações diárias superiores às recomendadas pela OMS e 38% da população urbana EU-28 foi exposta a níveis de SO_2 que excediam os limites impostos para a proteção humana. No entanto, deve ser reforçado que estes números baixaram significativamente já que, em dados referentes a 2000, 80% da população encontrava-se exposta a níveis elevado de SO_2.

2.4. Transporte atmosférico de SO_2

Na atmosfera, o dióxido de enxofre pode ser transportado por deposição seca ao ficar aderido à matéria particulada.

Já na atmosfera, na presença de água atmosférica e espécies oxidativas como, peróxido de hidrogénio, radical hidroxilo e ozono, o enxofre tetravalente do dióxido de enxofre ou dos aniões sulfito é oxidado em enxofre hexavalente, dando origem a aniões sulfato.

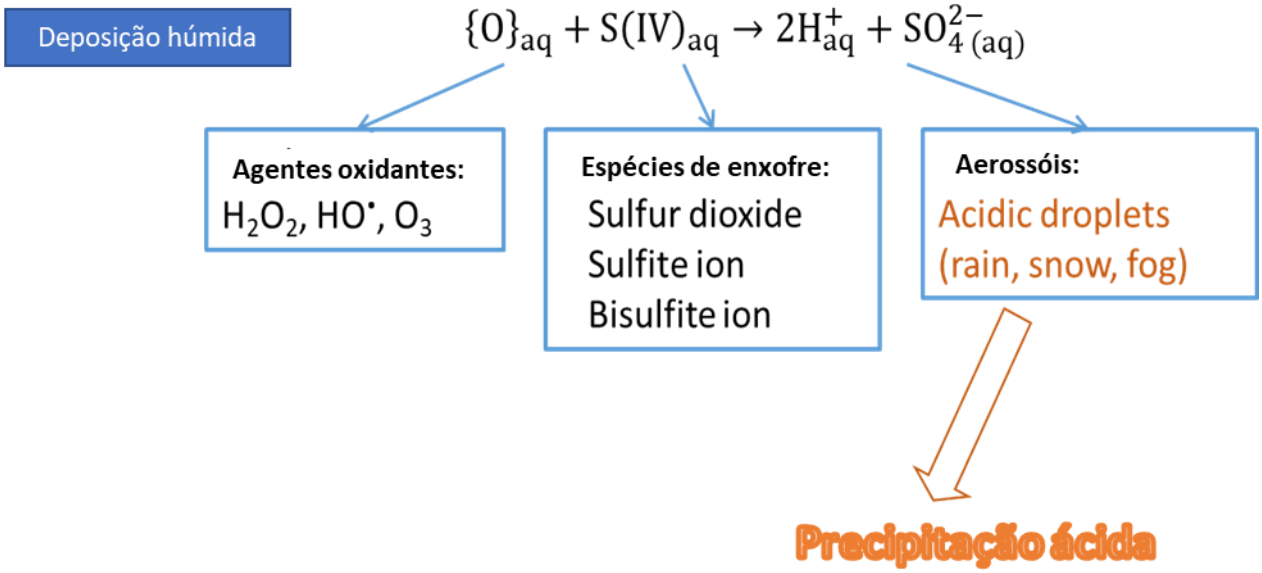
O processo de oxidação ocorre ao longo de períodos que podem ser de algumas horas ou até mesmo dias. Nestes processos forma-se o ião de hidrogénio como produto da reação do ácido sulfúrico dissolvido em água atmosférica. Deste modo, os aerossóis ácidos são gerados e depositados por precipitações acídicas como, por exemplo, a chuva, neve, névoa, etc. Designa-se por precipitação ácida qualquer uma cujos valores de pH sejam inferiores 5 o que, numa atmosfera não poluída, não deverá acontecer uma vez que a chuva apresenta um pH de 5.6,

O ácido pode sofrer reações de ácido-base com a amoníaco, formando-se o sal de sulfato de amónio. Inicialmente o que se forma são gotas que podem, posteriormente, evaporar formando-se partículas sólidas de sulfato de amónio. Os aerossóis dominados por compostos de enxofre oxidado são, regularmente, denominados aerossóis de sulfato.

Deposição Húmida: $\mathrm{SO_{2\,(g)}} + \mathrm{PM_{(s)}} \rightarrow \mathrm{PM_{(s)}}$

Deposição Seca: $\mathrm{\{O\}_{aq}} + \mathrm{S(IV)_{aq}} \rightarrow 2\mathrm{H^{+}_{aq}} + \mathrm{SO^{2-}_{4\,(aq)}}$

Erasmus+
This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license



Frequentemente, a atmosfera urbana pode encontrar-se poluída com SO_2 mas também com outras matérias particuladas como é o caso da cinza ou da fuligem. Este tipo de poluentes são emitidos, maioritariamente, como resultado do uso do carvão como fonte de energia e a esta forma de poluição atribui-se o nome de *smog* industrial.

A palavra *smog* resulta da combinação de duas palavras inglesas – fumo e nevoeiro. O *smog* industrial é produzido em centros industrializados, onde a energia é originada por queima de carvão que, normalmente, ocorre durante o tempo de Inverno e com climas húmidas e frios.

Smog Industrial

Uma mistura de cinzas, fuligem, SO_2 e alguns compostos orgânicos voláteis.

SMOG = FUMO + NEVOEIRO

Produzido em centros industrializados, ocorre normalmente no tempo de Inverno e com climas húmidos e frios.

2.5. Efeitos do SO_2 na saúde humana

A exposição da população ao dióxido de enxofre ocorre apenas por inalação e os seus efeitos são mais notórios nos grupos considerados vulneráveis, que incluem as crianças, indivíduos de idade avançada e

Erasmus+
This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

pessoas afetadas com doenças pulmonares. Alguns exemplos de efeitos adversos que poderão ser promovidos por este compostos são a irritação ocular, problemas reportórios ou o aumento do risco de ataques cardíacos.

Durante a primeira metade do século 20, foram reportados episódios de poluição aguda causados pelo *smog* industrial (tal como em Meuse Valleu no ano de 1930; Saint Louis em 1939, Donora em 1948, etc.). Um dos casos mais conhecidos de smog industrial aconteceu em Londres, em dezembro de 1952, provocando a morte de 4000 pessoas devido a doenças respiratórias e cardiovasculares que resultaram da exposição ao smog, maioritariamente constituído por SO_2 e matéria particulada.

Smog - Londres

2.6. Efeitos do SO_2 nos ecossistemas

O SO_2, uma vez em contacto com a superfície do solo ou da água, promove a sua acidificação. Como tal, este composto mostra-se prejudicial para plantas e árvores uma vez que danifica as suas folhagens tendo, por consequência, efeitos no seu crescimento. Para além disso, o dióxido de enxofre favorece a perda de biodiversidade.

Erasmus+

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

2.7. Efeitos do SO_2 no ambiente construído

O dióxido de enxofre traz um impacto negativo ao ambiente construído, uma vez que causa a degradação de monumentos históricos, pela reação do carbonato de cálcio e magnésio com aerossóis ácidos.
Os aerossóis ácidos prejudicam os materiais de construção como o calcário, dolomite e mármore de edifícios comuns, mas também de edificios culturais e históricos.

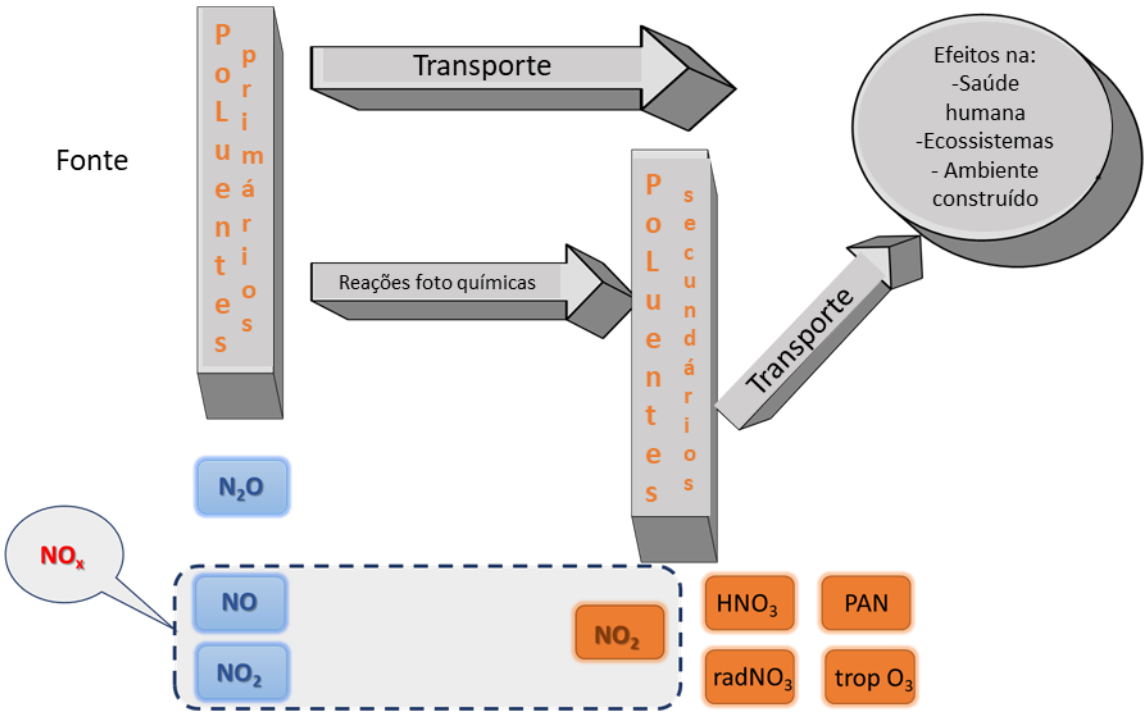
3. Óxidos de azoto - NOx

Um número significativo de compostos de azoto estão presentes na atmosfera:

- óxido nitroso, conhecido como "gás do riso" (utilizado pelos seus efeitos eufóricos na inalação, usado como medicamento seguro, como oxidante em propelentes de foguetes, em corridas de motor, etc.) é um poluente primário da atmosfera;
- Óxido de azoto e dióxido de azoto, são os principais poluentes da atmosfera, designados coletivamente como NOx.

Praticamente, o óxido de azoto, uma vez libertado na atmosfera, é rapidamente oxidado para dióxido de azoto. Assim, o óxido de azoto é um poluente primário enquanto o dióxido de azoto é secundário. Podemos concluir, que pouca quantidade de dióxido de azoto é libertada diretamente na atmosfera.
Os óxidos de azoto participam em processos químicos e fotoquímicos, gerando poluentes secundários como: ácido nítrico, radical nitrato, peroxiacetilnitrato e ozono troposférico.
Os poluentes nitrogenados primários ou secundários são conhecidos por gerar efeitos adversos na saúde humana e no ambiente natural ou construído.

Erasmus+
This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

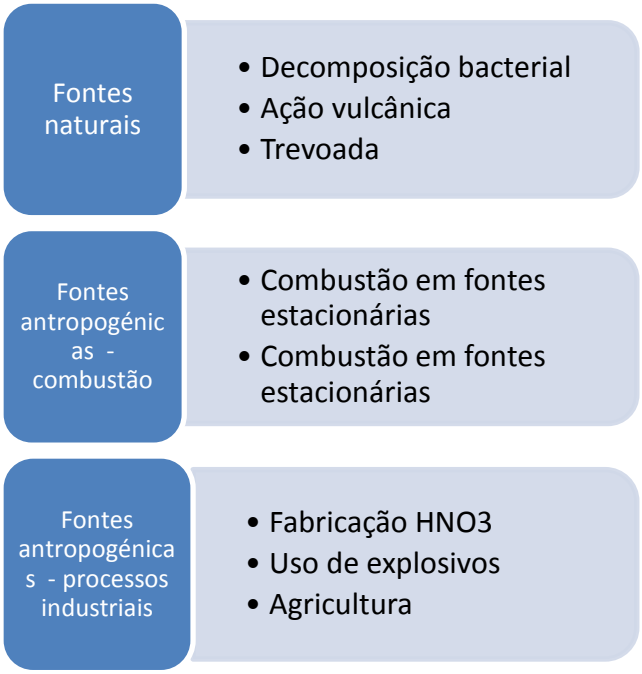


3.1 Fontes de emissão de Nox

As fontes naturais de emissão de óxidos de azoto têm um grande contributo para a presença deste na troposfera. Como resultado de processos naturais, a concentração "background" de dióxido de azoto é de 0,02 ppmv. A decomposição bioquímica de matéria orgânica é uma das fontes naturais para a formação de óxidos de azoto (como N_2O, NOx). A erupção vulcânica e a trovoada durante as tempestades libertam óxidos de azoto na troposfera.

Entre as fontes antrópicas, a fonte com maior contribuição é a produção de energia pela combustão de combustíveis fósseis, tanto em fontes estacionárias quanto móveis. Os processos industriais, como a produção de ácido nítrico, o uso de explosivos e soldagem também são fontes de emissões de óxidos de azoto. O setor agrícola deve ser mencionado, uma vez que o uso de fertilizantes sintéticos à base de azoto, durante a desnitrificação, libertam uma grande quantidade de azoto na troposfera.

Erasmus+
This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license



Os documentos oficiais emitidos pela União Europeia e pela Organização Mundial da Saúde, impõem os limites para a concentração atmosférica de dióxido de azoto em 40 µg / m^3 como média anual e 200 µg / m^3 como média horária.

3.2 Propriedades NO_2

Entre os óxidos, o poluente mais agressivo é o dióxido de azoto. A uma temperatura inferior a -11,2 ° C o dióxido de azoto é um sólido incolor, formado por moléculas de dímero. Na faixa de temperatura entre -11,2° C a 21,2 ° C é um líquido castanho amarelado e acima de 21,2 ° C é um líquido castanho avermelhado. Tanto na forma líquida como gasosa, este tem uma estrutura radical, devido ao eletrão ímpar no átomo de azoto. Isto proporciona alta reatividade ao dióxido de azoto.

O dióxido de azoto tem um odor característico, pungente, e a presença deste na atmosfera em alta concentração pode ser notada pela redução da visibilidade como uma névoa avermelhada.

Com a água atmosférica forma-se uma mistura de ácido nítrico e nitroso que pode ser neutralizado pela amoníaco, se presente.

O dióxido de azoto tem propriedades oxidantes, podendo reagir com o hidroxilo, formando espécies ácidas.

É um precursor do ozono troposférico e desempenha um papel importante na formação de poluição fotoquímica.

Erasmus+

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

Temperatura (°C)	…… -11.2°C	-11.2°C……21.2°C	21.2°C……
estado	**sólido**	**líquido**	**gás**
forma	**Tetróxido diazoto** N_2O_4 **(dímero)**	**Dióxido de azoto** $^{\cdot}NO_2$ **(radical livre)**	**Dióxido de azoto** $^{\cdot}NO_2$ **(radical livre)**
côr	**incolor**	**Castanho amarelado**	**Castanho avermelhado**

- Odor pungente característico
- Absorve a radiação solar visível -> contribui para diminuir a visibilidade atmosférica
- Reage com a água -> ácido nítrico + ácido nitroso
- Na presença de amoníaco -> nitrato de amónio
- Regulador da capacidade oxidante da troposfera -> reage com os radicais hidroxilo
- Reproduz um papel crítico na formação / remoção de ozono na troposfera -> poluição fotoquímica

3.3 NO_2 – percursor chave de uma série de poluentes secundários

Como resultado da sua reatividade, o dióxido de azoto é responsável por dois grandes problemas da poluição atmosférica:

- formação de aerossois ácidos

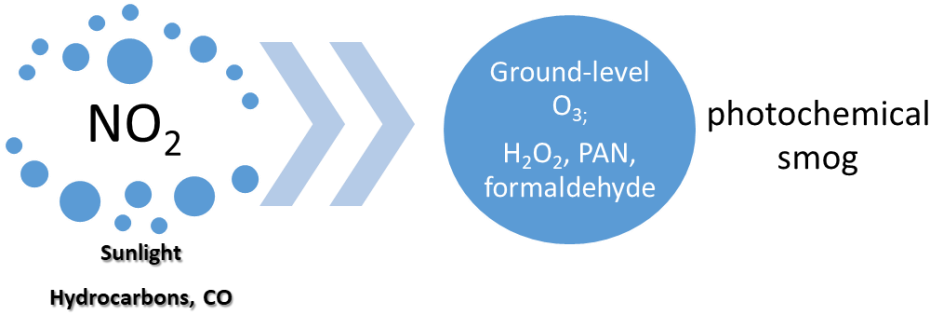
- smog fotoquímico.

O smog fotoquímico é formada sob radiação solar, em regiões com trânsito rodoviário e atividade insustrial intensa. Os precursores fotoquímicos de poluição atmosférica são o dióxido de azoto, compostos orgânicos voláteis e hidrocarbonetos, que sob a radiação solar sofrem uma série de reações fotoquímicas e formam os poluentes secundários, como o ozono troposférico, nitrato de peroxiacetilo e formaldeído. Assim, o smog fotoquímico é uma combinação complexa de poluentes que podem ser assimilados como uma nevoeiro e/ou neblina amarelo-marrom em cidades de clima quente, onde o trânsito automóvel está congestionado (também é conhecido como o smog de Los Angeles).

Erasmus+
This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4HNO_3$$

$$HNO_3 + NH_3 \rightarrow NH_4NO_3$$



$$NO_2 + h\vartheta \rightarrow NO + O$$

$$O + O_2 \rightarrow O_3$$

3.4 Efeitos do NO_2

O dióxido de azoto exerce uma série de efeitos adversos na saúde humana por reduções nas funções respiratórias quando a população é exposta por inalação.

Quando depositados na atmosfera, o dióxido de azoto e o óxido nitroso, contribuiem para o desequilíbrio do azoto nos ecossistemas aquáticos, levando à eutrofização.

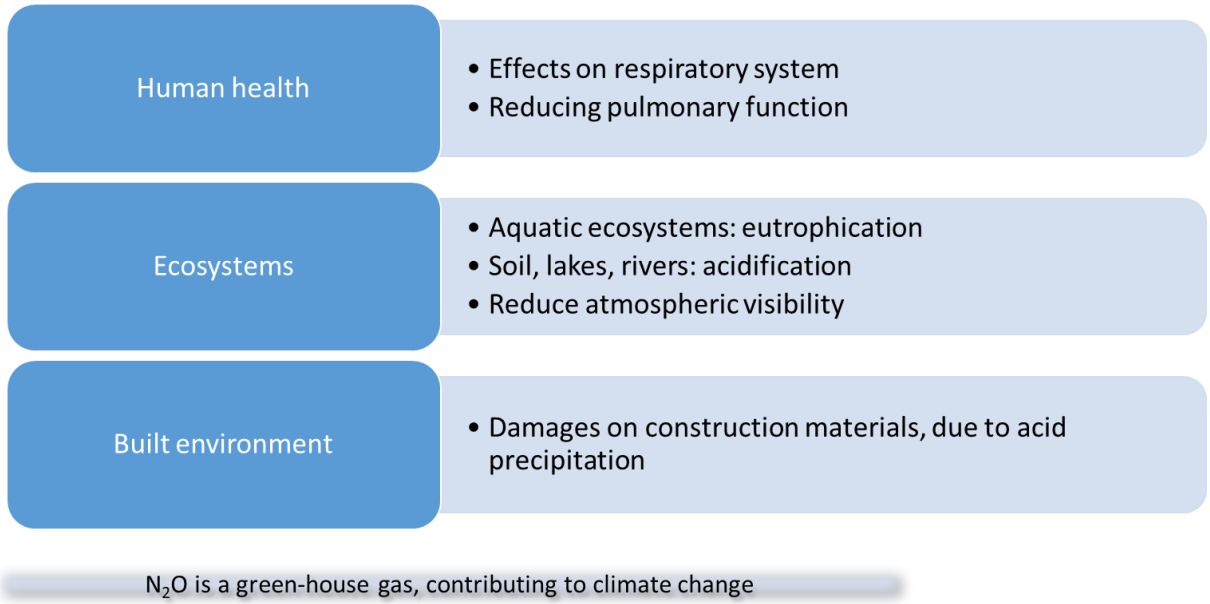
Uma vez depositado no solo e / ou na água superficial, os óxidos de azoto geram acidificação.

Em contato com os componentes do ambiente, devido à sua acidez, os poluentes gasosos à base de azoto levam também a danos.

Erasmus+

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

É importante mencionar que o óxido nitroso não tem efeitos adversos diretos sobre a saúde humana, mas é um gás com efeito de estufa e contribui para a mudança climática.



4. Ozono a nível do solo

4.1 Ozono na atmosfera

Na atmosfera terrestre, o ozono está naturalmente presente na estratosfera, a cerca de 25 quilômetros de altitude. É formada por foto oxidação do oxigênio bimolecular, sob a radiação UV-solar. Assim, o ozono estratosférico é benéfico para a Terra, porque absorve a radiação solar UV prejudicial.

Na troposfera, a nível do solo, o ozono é um poluente gasoso com efeitos adversos para a saúde humana e para o ambiente natural e construído. É conhecido como o poluente mais representativo e tóxico da classe dos oxidantes ambientais. O ozono troposférico é um poluente secundário, pois não é emitido diretamente por uma fonte:

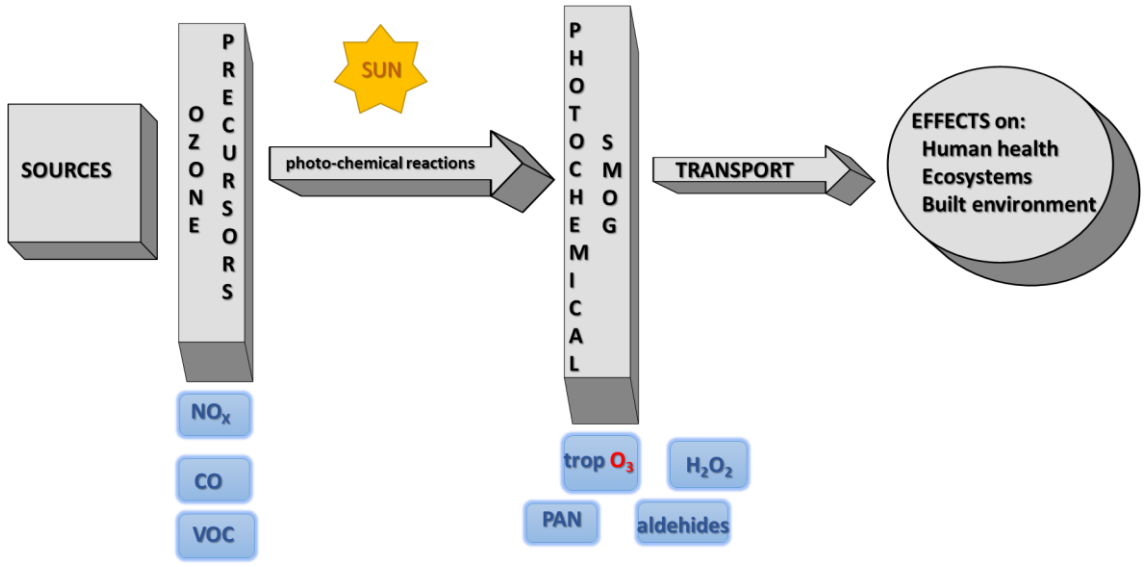
- *estratosfera*
  - camada de ozono
  - absorve radiação solar UV prejudicial
- *troposfera*
  - ozono a nível do solo (ozono troposférico)
  - poluente perigoso

Aplicando o modelo de poluição, pode-se explicar que o ozono troposférico é um poluente secundário. Os precursores de ozono (poluentes emitidos por fontes específicas) sob a radiação solar,

Erasmus+
This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

produzem a poluição fotoquímica. A nível local, tem efeitos adversos para a saúde humana e para o ambiente natural e construído. O smog fotoquímico é definido como a combinação de nevoeiro e produtos químicos resultantes do transporte rodoviário e de fontes industriais, que reagem na presença de radiação solar.

Na poluição fotoquímica, o dióxido de azoto, na presença de radiação solar e alguns hidrocarbonetos (da família de compostos orgânicos voláteis), formam monóxido de azoto e oxigênio atômico. O oxigênio atômico reage com outros poluentes libertados por automóveis, como o monóxido de carbono, formando uma grande variedade de produtos, entre os quais o ozono. Também deve ser mencionado o peróxido de hidrogênio, compostos orgânicos como nitratos de peroxiacetilo e aldeídos, como o formaldeído.



4.2 Ozono a nível do solo: fontes de percursores

As fontes de produção dos precursores de ozono troposférico podem ser naturais (plantas que emitem substâncias da categoria dos terpenos) ou antropogénicas (como o trânsito urbano, mas também algumas atividades específicas do setor agrícola).

Fontes naturais

- Emissões biogénicas de precursores
- Ex. Emissões de COV pela vegetação

Fontes antropogénicas

- Reações fotoquímicas de precursores emitidos por fontes próprias

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

- Ex. trânsito urbano, agricultura

4.3 Ozono a nível do solo: propriedades

O ozono é uma forma triatômica de oxigênio, um gás instável, incolor, com odor pungente, altamente reativo e um agente oxidante forte.

A concentração limite para proteção da saúde humana foi estabelecida como uma média de 100 microgramas por metro cúbico em 8 horas.

4.4 Ozono a nível do solo: efeitos

Entre os efeitos provocados na saúde humana como resultado à exposição da atmosfera poluída com ozono, mencionamos os efeitos agudas, a nível do sistema respiratório e cardiovascular. Entre os efeitos crónicos estão relatados a diminuição da funcionalidade pulmonar, o desenvolvimento de asma e a redução da expectativa de vida.

Os ecossistemas também são influenciados negativamente, através de danos na vegetação e redução da taxa do seu crescimento. O ozono a nível do solo é considerado mais prejudicial para a vegetação e aumenta a exposição a qualquer outro poluente.

A presença de ozono troposférico leva à degradação de fibras, borracha e materiais de construção. Também provoca o desvanecimento das superfícies e dos materiais de construção.

O ozono troposférico é um gás com efeito de estufa, contribuindo para a mudança climática.

5. Material particulado

A atmosfera, natural ou como resultado de atividades antrópicas, é caracterizada pela presença de partículas, tanto de fontes naturais como artificiais, com dimensões entre 0,5 mm (partículas de poeira, areia ou névoa) e dimensões moleculares para aquelas libertadas de atividades antropológicas.

5.1 Símbolos de partículas

Definimos a matéria particulada (símbolo PM) como a mistura de partículas sólidas e / ou líquidas dispersas no ar. A matéria particulada consiste numa mistura de partículas sólidas e líquidas finas suspensas no ar. Ao avaliar o impacto das partículas sobre o meio ambiente e a saúde humana, a questão mais importante é sua dimensão.

Erasmus+

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

PM diâmetro aerodinámico

Para o acrónimo PM é associado como subscrito o número que denotou a fração de tamanho ou diâmetro aerodinâmico. Com base nessa característica, as partículas são classificadas em:

Total de matéria em suspensão (um nome bastante antigo) que denota todas as partículas com uma dimensão inferior a 100 micrómetros; estas partículas podem ser vistas a olho nu, sabendo que o limite de visibilidade é de cerca de 50 micrómetros;

A fração de partículas grosseiras contém aqueles com a faixa de diâmetro entre 2,5 e 10 micrómetros;

A fração de partículas finas contém aqueles com diâmetro até 2,5 micrómetros;

A fração de partículas ultrafinas, ou partículas nanométricas, são aquelas com diâmetro abaixo de 0,1 micrómetros.

Todas as partículas com dimensões inferiores a 10 micrómetros não podem ser vistas a olho nu, e são visíveis com microscópios.

Para descrever a matéria particulada, ou simplesmente, partículas, existem termos usados como:

Aerossóis, definidos pelo sistema de sólidos e líquidos dispersos no ar;

Poeira, fuligem - para partículas sólidas dispersas no ar

Névoa, neblina - para as partículas líquidas dispersas no ar.

Frações	Diâmetro aerodinámic	Símbolo	Notas
Partículas suspendidas	$\leq 100\mu m$	TSP	Visto a olho nú
Partículas grosseiras	$d \leq 10\mu m$ $2.5\mu m \leq d \leq 10\mu m$	PM_{10} $PM_{2.5\text{-}10}$	Visto através do uso de microscopios
Partículas finas	$d < 2.5\mu m$	$PM_{2.5}$ PM_{1}	
Partículas ultra finas	$d < 0.1\mu m$	UFP	

Erasmus+

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

Considerando a emissão de partículas, pode-se distinguir as partículas entre as partículas primárias, as emitidas diretamente e as partículas secundárias, aquelas formadas na atmosfera como resultado de processos físicos e químicos entre os poluentes gasosos como o dióxido de enxofre e óxidos de azoto, que são libertados por fontes específicas.

Uma vez libertadas na atmosfera, as partículas são transportadas por movimentos de massas de ar ou depositadas. De acordo com as dimensões, há variações na vida atmosférica das partículas e consequentemente na sua distância de transporte. A composição das partículas, dependendo da fonte de emissão, determina a sua dimensão, transporte e também o efeito que estas têm sobre a saúde humana e no ambiente natural e / ou construído.

5.2 Fontes de emissão de PM

As partículas são emitidas por uma grande quantidade de fontes, tanto naturais como antrópicas. Naturalmente, existem partículas resultantes da erosão do solo e poeira transportada por massas de ar.

Os aerossóis marinhos, bem conhecidos como spray marinho são ricos em sais e matéria orgânica.

A matéria particulada também tem origem biológica, como o pólen.

Uma quantidade importante de partículas é emitida durante a erupção vulcânica.

A fonte mais importante para a emissão de partículas é a combustão de combustíveis fósseis, mesmo que seja carvão, petróleo, produtos petrolíferos ou biomassa.

Entre as fontes industriais mencionamos o setor de construção, mineração, cimento, fabricação de materiais cerâmicos e indústria de fundição. Uma importante fonte de partículas é a erosão das estradas pelo trânsito e algumas atividades na agricultura.

Os precursores de partículas secundárias são os poluentes gasosos da atmosfera, como o dióxido de enxofre, os óxidos de azoto e a amónia, que geram substâncias com baixa volatilidade, como o ácido sulfúrico, sulfato de amónio e nitrato de amónio que condensam e coagulam gerando aerossóis. Eles são transportados como partículas inorgânicas ou depositados como crosta em partículas carbonáceas.

Os poluentes gasosos podem ser orgânicos, libertados por fontes naturais, como terpenos, ou por fontes antrópicas, como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Eles podem gerar aerossóis orgânicos secundários (SOA), por meio de reações de oxidação. Em comparação com as partículas primárias, os processos químicos envolvidos na formação de partículas secundários são relativamente lentos e a sua persistência na atmosfera é prolongada.

Erasmus+
This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

Fontes naturais

- Solo e poeira transportados pelo vento
- Geração de aerossóis marinhos (spray marinho)
- Pólen, esporos de mofo, peças de plantas
- Cinzas vulcânicas

Emissão antropogénica de PM primário

- Combustão de combustíveis fósseis (carvão, petróleo, gasolina, biomassa)
- Sítios de construção,
- Construção, mineração, fabricação de cimento, cerâmica
- indústria de fundição
- Estradas não pavimentadas, erosão do pavimento por via rodoviária

Formação secundária de PM

- Formado no ar através de reações de poluentes gasosos substâncias de baixa volatilidade que se condensam em fase sólida / líquida PM
- Fontes de poluentes inorgânicos gasosos primários (SO2, NOx) ou compostos orgânicos (emitidos naturalmente - monoterpenos, ou resultantes de atividades antrópicas - hidrocarbonetos aromáticos)

5.3 Composição de PM

Considerando o mecanismo de formação, a matéria particulada tem uma composição diferente e consequentemente diferentes dimensões. As partículas finas geralmente contém espécies inorgânicas, água e um núcleo de carbono elementar, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, aerossóis orgânicos secundários e também substâncias orgânicas biológicas. Normalmente, estas partículas contêm aerossóis de fuligem ou sulfato / nitrato, e o seu caráter é predominantemente ácido.

As partículas grosseiras contém principalmente poeira, cinzas, óxidos metálicos, cloreto de sódio de aerossóis marinhos e componentes biológicos. De um modo geral, estas partículas contêm principalmente fuligem ou compostos inorgânicos semelhantes aos do solo, pelo que possuem caráter predominantemente alcalino.

$PM_{2,5}$

- Espécies inorgânicas:
  - Aniões: sulfatos, nitratos e cloreto
  - Catiões: amónio, hidrogênio, sódio, potássio, cálcio e magnésio
  - Metais de transição (cádmio, cobre, níquel, zinco)
- Água ligada a partículas
- Carbono orgânico e carbono elementar
- Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

Erasmus+
This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

- Aerossóis orgânicos secundários
- Biológicos orgânicos
- Predominantemente: aerossóis de fuligem ou sulfato / nitrato
- Normalmente ácido (ácidos não neutralizados)

PM_{10}

- Pó ressuspenso, poeira do solo, poeira da rua
- Cinzas volantes de carvão
- Óxidos de Si, Al, Mg, Fe; CaCO3; NaCl
- Sal marinho
- Componentes biológicos: pólen e esporos de mofo
- Predominantemente: fuligem ou componentes inorgânicos
- Normalmente básico (conteúdo do solo)

5.4 Transporte de PM

O transporte de material particulado pelo movimento das massas de ar depende da dimensão das partículas. As partículas finas e ultrafinas têm uma duração de vida atmosférica bastante longa, sendo transportadas por longas distâncias, portanto o seu impacto é compreendido a nível regional.

As partículas grosseiras têm uma vida atmosférica mais baixa, num intervalo de minutos a várias horas, portanto apresentam uma maior taxa de sedimentação. O seu transporte por massas de ar ocorre em curtas distâncias, abaixo de 10 quilómetros, de modo que o seu impacto se manifesta a nível local.

PM finas e ultrafinas	PM grosseiras
Tempo de vida: dias e semanas	Tempo de vida: minutos e horas
100 – 1000 km	1 – 10 km
Escala regional	Escala local

5.5 Concentração de PM no ar para proteção da saúde humana

As concentrações atmosféricas estabelecidas pela directiva relativa à qualidade do ar a nível da União Europeia são de 25 microgramas por metro cúbico, como média anual para partículas com diâmetro aerodinâmico de até 2,5 micrómetros. Para partículas com diâmetro aerodinâmico de até 10 micrómetros, os limites são de 40 microgramas por metro cúbico como média anual e de 50 microgramas por metro cúbico como média diária.

Erasmus+
This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

Os limites propostos pela Organização Mundial de Saúde são mais rigorosos. Ambos os valores estão representados abaixo.

	$PM_{2,5}$	PM_{10}
Limite UE (AQD):	25µg/m^3-year	40µg/m^3-year 50µg/m^3- 24 hours
Limite OMS:	10µg/m^3- year	20µg/m^3-year 20µg/m^3- 24 hours

5.6 Efeitos de PM na saúde humana

Os efeitos das partículas na saúde humana dependem das suas dimensões.

Apesar de na Europa, as emissões de partículas terem diminuído no período entre 2000 e 2015, ainda existem percentagens significativas de população exposta a partículas ($PM_{2.5}$, e PM_{10}), em concentrações superiores aos limites impostos pela União Europeia ou pela Organização Mundial de Saúde.

Considerando a entrada no corpo humano, por inalação, as partículas grossas são consideradas partículas inaláveis ou torácicas, penetrando no sistema respiratório e filtradas pelo nariz e garganta.

As partículas finas, as partículas respiráveis, penetram profundamente no pulmão, nos alvéolos e nos bronquíolos.

No caso das partículas grosseiras, com maior taxa de sedimentação, a exposição prolongada por inalação é reduzida, mas a exposição a curto prazo causa doenças respiratórias.

Há um grande número de estudos que demonstram o fato de partículas finas serem responsáveis por provocar efeitos no sistema respiratório, cardiovascular e também a nível do sistema nervoso central.

$PM_{2,5}$

EU-28 exposição da população aos níveis de $PM_{2.5}$ (2015):

Superior ao limite da UE (25µg / m^3-ano): 7%

Superior ao limite da OMS (10µg / m^3 - ano): 82%

• Partículas respiráveis: geralmente viajam para os pulmões (alvéolos e bronquíolos terminais) e podem ser absorvidas pelas superfícies das células

• Morbidez respiratória e cardiovascular (agravamento da asma e sintomas respiratórios)

• Mortalidade por doenças cardiovasculares e respiratórias

• Consistentemente implicado em processos neurológicos adversos, sendo relacionado a doenças do

Erasmus+

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

sistema nervoso central

PM_{10}

EU-28 exposição da população aos níveis de PM_{10} (2015):

Superior ao limite da UE (50 µg / m^3-dia): 20%

Superior ao limite da OMS (20 µg / m^3 - ano): 62%

• Partículas inaláveis, partículas torácicas: quando inaladas, são filtradas eficientemente pelo nariz e garganta

• Entram apenas no sistema respiratório inferior

• A exposição humana a longo prazo por inalação é reduzida

• Exposição de curta duração: efeitos sobre a saúde respiratória

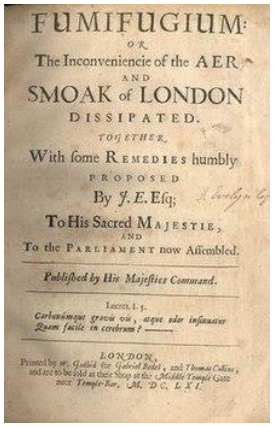
5.7 Efeitos de PM no ambiente

Os efeitos adversos da fumo libertado pela queima de carvão são mencionados desde o século 13. Foram registrados ao longo dos séculos um grande número de episódios de poluição causados por partículas. Com o desenvolvimento tecnológico, as partículas emitidas na atmosfera apresentam uma composição mais complexa, portanto o seu efeito manifesta-se das formas mais diversas.

Na atmosfera, a presença de partículas é sentida pela redução da visibilidade.

De acordo com a sua dimensão e composição, as partículas podem ser depositadas secas ou molhadas.

Fumo da queima de carvão conhecido no Reino Unido a partir do século 13


FUMIFUGIUM:
OR
The Inconvenience of the AER,
AND
SMOAK of LONDON
DISSIPATED.
TOGETHER
With some REMEDIES humbly
PROPOSED
By J. E. Esq;
To His Sacred MAJESTIE,
AND
To the PARLIAMENT now Assembled.
Published by His Majesties Command.
Lucret. l. 5.
Carbonumque gravis vis, atque odor insinuatur
Quam facile in cerebrum!
LONDON,

Visibilidade reduzida

Erasmus+

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

Após a deposição (molhado / seco) - acidificação do solo / águas superficiais

Muda o equilíbrio de nutrientes nas águas superficiais

Esgota nutrientes no solo

5.8 Efeitos de PM no ambiente construído

A presença de partículas na atmosfera leva a danos de materiais de construção, degradação de objetos e até mesmo de monumentos históricos. A sujidade das superfícies e a corrosão de materiais metálicos são apenas alguns exemplos de danos produzidos por partículas no ambiente construído.

Danos nos materiais de construção, incluindo os objetos culturalmente importantes por degradação e sujidade.

Danos relacionados à chuva ácida

Erasmus+

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

6. Referências

https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2017

http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0006/189051/Health-effects-of-particulate-matter-final-Eng.pdf

https://www.eea.europa.eu/help/glossary

https://en.wikipedia.org/wiki/Fumifugium

https://ca.news.yahoo.com/mystery-of-1952-great-smog-which-killed-12000-londoners-has-been-solved-093408147.html

https://www.thetimes.co.uk/article/most-children-in-britain-are-exposed-to-illegal-air-pollution-levels-d3l5rqlms

https://www.theguardian.com/commentisfree/2017/may/06/observer-view-on-curbing-air-pollution-diesel-car-scrappage-health

https://www.greenoptimistic.com/top-10-polluted-places-blacksmith-institute-20131107/#.WkOb8t-WZPY

https://saferenvironment.wordpress.com/2008/09/05/coal-fired-power-plants-and-pollution/

http://www.cruiselawnews.com/2016/12/articles/pollution-1/deliberate-dumping-coverup-and-lies-doj-fines-princess-cruises-40000000/

http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm

http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/69477/1/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf

http://www.history.com/news/the-killer-fog-that-blanketed-london-60-years-ago

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:-_Acid_rain_damaged_gargoyle_-.jpg

http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0006/189051/Health-effects-of-particulate-matter-final-Eng.pdf

https://ca.news.yahoo.com/mystery-of-1952-great-smog-which-killed-12000-londoners-has-been-solved-093408147.html

https://www.theguardian.com/commentisfree/2017/may/06/observer-view-on-curbing-air-pollution-diesel-car-scrappage-health

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license

https://toxoer.com

Project coordinator:
Ana morales, Headquarters office in Salamanca.
Dept. Building, Campus Miguel de Unamuno, 37007.
Contact Phone: +34 923 294 698

This work is licensed under a Creative commons attribution – non commercial 4.0 international license