



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE QUÍMICA - IQ
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA

LUCA CORREIA MARTINS DA SILVA

Caracterização química do material particulado atmosférico
(MP₁₀) do Distrito Federal

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

BRASÍLIA - DF

2021



Luca Correia Martins da Silva

Caracterização química do material particulado atmosférico (MP₁₀) do Distrito Federal

Trabalho de conclusão do curso de graduação em Química Tecnológica apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientadora: **Profa. Dra. Poliana Dutra
Maia**

BRASÍLIA - DF

2021

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a minha família e principalmente ao meus pais, Solange e Adinilson, que sempre forneceram todos os recursos possíveis para o desenvolvimento da minha educação, que vibraram comigo no dia da aprovação e por todo o cuidado e preocupações durante essa jornada acadêmica.

Aos meus irmãos, Blandu, Nicolas e Enzo por todo o apoio e conversas quando as coisas apertavam e que independente de qualquer coisa, ficavam ao meu lado.

Agradeço também os meus amigos, Mariana, Juba, Cayro, Ana Paula, Carol Nunez, Isabela Martins, Juliane e Thaísa que me proporcionaram incontáveis momentos de alegria, alguns desde a infância e outros desde o ensino médio, e que tornaram essa caminhada muito mais leve por sempre estarem ao meu lado nos momentos bons e ruins. E ao Wenderson, que apesar do pouco tempo, se tornou muito importante na minha vida e foi o principal incentivador nesta reta final, obrigado.

Aos meus amigos de graduação, com agradecimento especial ao Eduardo, Henrique e minha estrelinha Graziella Segovia, foram muitos anos compartilhando conhecimentos, anseios, alegrias, tristezas, surtos e muito amor. Também não poderia deixar de citar o Pablio e a Mari Rizzo, meus colegas de trabalho que se tornaram grandes amigos.

À minha orientadora, professora Poliana Dutra Maia, primeiro por me aceitar neste projeto e por todas as conversas, ajudas e conhecimentos compartilhados.

E por fim, aos professores Alexandre Fonseca e Grace Ghesti por aceitarem fazer parte da minha banca.

RESUMO

O material particulado atmosférico (MP) está relacionado a preocupações mundiais pois pode influenciar nas mudanças climáticas, deterioração da visibilidade e dos ecossistemas, bem como influenciar na qualidade da saúde humana. Este trabalho teve o objetivo de determinar a composição química do material particulado atmosférico na fração < 10 µm de diâmetro (MP₁₀) coletados no Distrito Federal durante os meses de janeiro de 2018 a setembro de 2019. Para caracterizar o MP₁₀, os íons (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) e elementos (Al, Ba, Cu, P, Zn) solúveis em água foram determinados. A amostragem do MP₁₀ foi realizada em três localidades do DF: (i) Fercal - área de indústria de cimento; (ii) Rodoviária - estação de ônibus com vias de tráfego intenso; e (iii) Zoo - área de vegetação. As amostras foram coletadas pelo IBRAM em membrana de vidro, por amostradores *high-vol* (fluxo de 1,13 m³/min/24h) e extraídas com água ultrapura sob agitação (1 h) e filtração (membranas de acetato de celulose de 0,45 µm de porosidade). Os íons e elementos químicos foram quantificados por cromatógrafo iônico (Dionex ICS 90) e por ICPAES (ICP-OES Agilent 5100). Para toda a campanha de amostragem e ponto de coleta, as concentrações médias de íons (em ng/m³) ocorreram em ordem decrescente: Ca²⁺ (9,04 ± 17,70, n = 125), SO₄²⁻ (8,84 ± 6,08, n = 117), Na⁺ (5,12 ± 5,94, n = 125), NO₃⁻ (4,62 ± 6,08, n = 112), Cl⁻ (2,82 ± 4,97, n = 95), K⁺ (1,35 ± 2,47, n = 124) e Mg²⁺ (0,60 ± 0,97, n = 125). Os principais elementos solúveis em água (em pg/m³) foram Al (269,91 ± 372,30, n = 51), Ba (139,50 ± 169,30, n = 124) e Zn (92,93 ± 141,48, n = 55). De acordo com os testes estatísticos observou-se: i) diferença temporal nas concentrações de MP₁₀ e das espécies químicas estudadas com maiores concentrações nos períodos de seca e ii) as amostras coletadas no Zoológico apresentaram distribuições de MP₁₀ e das espécies químicas estudadas diferentes das demais amostras coletadas na Rodoviária e Fercal. Entretanto, observou-se variação não significativa destas variáveis entre as amostras da Fercal e Rodoviária.

Palavras-chave: Material Particulado; MP₁₀; Qualidade do Ar; Química Atmosférica.

ABSTRACT

Atmospheric particulate matter (PM) is related to global concerns as it can influence climate change, deterioration of visibility and ecosystems, as well as influence the quality of human health. This work aimed to determine the chemical composition of atmospheric particulate matter in the fraction $< 10 \mu\text{m}$ in diameter (PM_{10}) collected in the Distrito Federal from January 2018 to September 2019. To characterize PM_{10} , the ions (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) and water-soluble elements (Al, Ba, Cu, P, Zn) were determined. The PM_{10} sampling was carried out in three locations in the DF: (i) Fercal - cement industry area; (ii) Rodoviária - bus station with high traffic lanes; and (iii) Zoo - vegetation area. The samples were collected by IBRAM on a glass membrane, by *high-vol* samplers (flow of $1.13 \text{ m}^3/\text{min}/24\text{h}$) and extracted with MilliQ water under agitation (1 h) and filtration (cellulose acetate membranes of $0.45 \mu\text{m}$ porosity). The ions and chemical elements were quantified by ion chromatograph (Dionex ICS 90) and by ICPAES (ICP-OES Agilent 5100). For the entire sampling campaign and collection point, the mean ion concentrations (in ng/m^3) occurred in descending order: Ca^{2+} (9.04 ± 17.70 , $n = 125$), SO_4^{2-} (8.84 ± 6.08 , $n = 117$), Na^+ (5.12 ± 5.94 , $n = 125$), NO_3^- (4.62 ± 6.08 , $n = 112$), Cl^- (2.82 ± 4.97 , $n = 95$), K^+ (1.35 ± 2.47 , $n = 124$) and Mg^{2+} (0.60 ± 0.97 , $n = 125$). The main water-soluble elements (in pg/m^3) were Al (269.91 ± 372.30 , $n = 51$), Ba (139.50 ± 169.30 , $n = 124$) and Zn (92.93 ± 141.48 , $n=55$). According to the statistical tests, it was observed: i) temporal difference in the concentrations of PM_{10} and the chemical species studied with higher concentrations in the dry periods and ii) the samples collected in the Zoo showed distributions of PM_{10} and the chemical species studied different from the others samples collected at Rodoviária and Fercal. However, there was a non-significant variation of these variables between the samples from Fercal and Rodoviária.

Keywords: Particulate Matter; PM_{10} ; Air quality; Atmospheric Chemistry.

ÍNDICE

1	Introdução e Objetivo.....	10
1.1	Introdução	10
1.2	Objetivo	12
2	Revisão Bibliográfica	12
3	Fundamentação teórica das análises químicas	15
3.1	Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado - (ICP-AES).....	15
3.2	Cromatografia iônica	16
4.	Material e método	18
4.1.	Amostragem	18
4.2.	Área de estudo	20
4.3	Dados meteorológicos do Instituto Nacional de Meteorologia do Brasil (INMET) 24	
4.4	Extração e quantificação dos íons e elementos químicos	24
5	Tratamento estatístico	26
6	Resultados e Discussões.....	29
6.1	Variação espaço-temporal da concentração em massa do material particulado 29	
6.2	Variação dos íons e elementos solúveis no MP ₁₀ em diferentes estações.....	34
7	Influência do solo na emissão de íons e elementos químicos	38
8	Íons e elementos químicos como marcadores antropogênicos de fontes	39
8.1	Produção cimenteira.....	39
8.2	Indicadores de queimada	40
8.3	Influência da frota automotiva.....	45
9	Correlação de Spearman.....	51
10	Conclusão e perspectivas	55
11	Referências	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Regiões de deposição para partículas atmosféricas no sistema respiratório de acordo com o diâmetro aerodinâmico. (Brito et al., 2018)	13
Figura 2 - Representação de amostradores de grandes volumes. PTS à esquerda, e MP ₁₀ , à direita. Fonte: Dias, 2016.	19
Figura 3 - Fotos das três estações de monitoramento onde foram feitas as coletas. Disponível em: < http://www.ibram.df.gov.br/conheca-os-locais-de-monitoramento-da-qualidade-do-ar/ > Acesso em maio de 2021.....	19
Figura 4 - Precipitação mensal acumulada em Brasília (DF) nos anos de 2018 e 2019 respectivamente e na média do período entre 1961 á 1990 e 1981 á 2010 registrado pelas Normais Climatológicas (INMET).....	21
Figura 5 – Locais de coletas do material particulado atmosférico (MP10). (Adaptado de Google Maps).....	22
Figura 6 - Localização das seis estações meteorológicas do INMET (Brazlândia, Gama, Brasília (Automática e Convencional), Águas Emendadas e Paranoá) no DF.	24
Figura 7 - Variação espaço-temporal das concentrações de MP10 e umidade relativa diária entre janeiro de 2018 e outubro de 2019 nas estações de qualidade do ar do Zoológico, Rodoviária e Fercal (IBRAM 2021) do Distrito Federal, Brasil.	33
Figura 8 – Variação da razão Mg ²⁺ / Ca ²⁺ nas amostras de MP ₁₀ coletadas no Zoológico, Rodoviária e Fercal no período de seca e chuva entre 2018 e 2019 no Distrito Federal.	40
Figura 9 - Número do total de focos ativos no Distrito Federal nos anos de 2018 e 2019, detectados pelo satélite de referência em cada mês. Disponível em: < http://queimadas.dgi.inpe.br/queimadas/portal-static/estatisticas_estados/ > Acesso em maio de 2020.....	41
Figura 10 – Variação temporal das concentrações dos íons K ⁺ e Cl ⁻ (ng/m ³) no MP ₁₀ coletado na estação do Zoológico entre 2018 e 2019 no Distrito Federal.....	42
Figura 11 - Variação temporal das concentrações dos íons K ⁺ e Cl ⁻ (ng/m ³) no MP ₁₀ coletado na estação da Fercal entre 2018 e 2019 no Distrito Federal.	43
Figura 12 - Variação temporal das concentrações dos íons K ⁺ e Cl ⁻ (ng/m ³) no MP ₁₀ coletado na estação da Rodoviária entre 2018 e 2019 no Distrito Federal.	44
Figura 13 – Variação da razão K ⁺ seca/ K ⁺ chuva nas amostras de MP ₁₀ coletadas no Zoológico, Rodoviária e Fercal entre 2018 e 2019 no Distrito Federal.....	44
Figura 14 - Variação temporal das concentrações dos íons NO ₃ ⁻ e SO ₄ ²⁻ (ng/m ³) no MP ₁₀ coletado na estação da Fercal entre 2018 e 2019 no Distrito Federal.	46
Figura 15 - Variação temporal das concentrações dos íons NO ₃ ⁻ e SO ₄ ²⁻ (ng/m ³) no MP ₁₀ coletado na estação da Rodoviária entre 2018 e 2019 no Distrito Federal.	47
Figura 16 - Variação temporal das concentrações dos íons NO ₃ ⁻ e SO ₄ ²⁻ (ng/m ³) no MP ₁₀ coletado na estação do Zoológico entre 2018 e 2019 no Distrito Federal.....	50
Figura 17 - Variação temporal das concentrações de umidade relativa (UR), sulfato (SO ₄ ²⁻) e nitrato (NO ₃ ⁻) (ng/m ³) em amostras MP ₁₀ durante janeiro de 2018 e outubro de 2019 no Distrito Federal.	48

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Características dos locais das estações de qualidade do ar, período de amostragem e quantidade de amostras de MP ₁₀ coletadas.....	23
Tabela 2 – Valores de concentração de cada elemento químico no branco e LD em mg/L	26
Tabela 3 - Resultados do teste de Mann-Whitney (teste U MW), número de amostras (n) e significância assintótica (teste bicaudal).	30
Tabela 4 - Valores da concentração média de MP ₁₀ no Zoológico, Fercal e Rodoviária durante os períodos seco e chuvoso.....	31
Tabela 5 - Resultados do Teste de Kruskal Wallis (teste KW), nível de significância (p) entre a Amostra 1 e Amostra 2.	32
Tabela 6 - Padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA nº491/2018 para concentração de MP.	34
Tabela 7 - Concentração média, desvio padrão (SD), valores máximos (Máx) e mínimos (Mín) dos elementos químicos obtidos no material particulados atmosférico (MP ₁₀) nas estações da Fercal, Rodoviária e Zoológico, no Distrito Federal no período de seca.....	36
Tabela 8 – Concentração média, desvio padrão (SD), valores máximos (Máx) e mínimos (Mín) dos elementos químicos obtidos no material particulados atmosférico (MP ₁₀) nas estações da Fercal, Rodoviária e Zoológico, no Distrito Federal no período de chuva.....	37
Tabela 9 - Correlação de Spearman (r_s) entre os elementos e íons e os parâmetros meteorológicos (precipitação - PPT. temperatura - T. umidade relativa - UR).	52

ÍNDICE DE SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AGV - Amostrador de grandes volumes

CETESB - Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

CODEPLAN-DF - Companhia de Planejamento do Distrito Federal

DF - Distrito Federal

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

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IBRAM - Instituto Brasília Ambiental

ICP-MS - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado)

ICP-AES - Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado

INMET - Instituto Nacional de Meteorologia MP Material Particulado

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

LD - Limite de detecção

MP - Material Particulado

MP₁₀ - Material Particulado com diâmetro menor que 10 µm

MP_{2,5} - Material Particulado com diâmetro menor que 2,5 µm

NMHC - Hidrocarboneto não-metano

OMS - Organização Mundial de Saúde

PTS - Particulado total suspenso

SP - São Paulo

UnB - Universidade de Brasília

1 Introdução e Objetivo

1.1 Introdução

A atmosfera é essencial na manutenção da vida dos seres vivos, pois participa ativamente na mobilização dos macronutrientes por meio de processos de transformação, transporte e deposição na superfície. O ar atmosférico é composto principalmente por gases, entre eles, o nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2), argônio (Ar), por componentes minoritários, como o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4), o ozônio (O_3), e também pelo material particulado (MP). Na fase particulada, encontram-se N, S e outros elementos na forma de NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ (Finlanyson-Pitts & Pitts 2000).

Os processos físico-químicos naturais que ocorrem na atmosfera vêm sendo alterados por atividades de origem antrópica. Os principais poluentes atmosféricos gasosos como O_3 , SO_2 , NO_x e CO (Alves et al., 2014) e o aumento de material particulado em diferentes frações (MP_{10} , $MP_{2,5}$) oriundo de atividades industrial, veicular, poluentes secundários e queima de biomassa são os principais responsáveis pela diminuição da qualidade do ar (Ferreira, 2016). Esses poluentes podem ser divididos em dois grupos conforme suas fontes: os primários, que são os poluentes diretamente emitidos na atmosfera pelo vento, processos de combustão ou atividades antropogênicas, e os secundários que são produtos de reações e transformações dos poluentes primários entre si, ou com componentes naturalmente encontrados na atmosfera (NAING; LEE, 2020).

A presença desses poluentes atmosféricos torna-se uma preocupação constante na sociedade relacionadas à saúde da população. A quantidade e o tipo de material particulado podem interferir na composição química da atmosfera, na modificação da reflexão da radiação solar, no processo de formação das nuvens e no comportamento de processos de precipitação (Ward 2009; Finlanyson-Pitts & Pitts 2000), sendo que as superfícies dessas partículas podem atuar ativamente nos processos de transformações químicas atmosféricas *in-situ*. Dessa forma, apresentam potencial para conduzir uma variedade de reações heterogêneas envolvendo gases atmosféricos e podem, por exemplo, interagir com O_3 , SO_2 , NO_x e HNO_3 , e influenciar consideravelmente a química troposférica. Além disso, pode ocasionar a acidificação

das águas da chuva e da poeira, contaminando os corpos d'água, seus biomas, o solo e as plantas, levando à redução da capacidade fotossintética (MassDEP, 2011).

Diante disso, a partir da composição das partículas pode-se estimar os diferentes tipos de fontes de MP o que é importante para a elaboração de políticas públicas voltadas para saúde humana e preservação do meio ambiente. Em grandes centros urbanos, a poluição atmosférica é, em alguns casos, uma das formas de poluição mais perceptíveis devido a sua associação com a frota veicular das cidades (Mendonça, 2013; Perez et al., 2014; Vieira-Filho et al., 2016) embora existam outras fontes de contaminação.

No Distrito Federal (DF), o monitoramento da qualidade do ar é realizado pelo Instituto Brasília Ambiental (IBRAM, 2021) com base na quantidade de partículas totais em suspensão (PTS) e na fração MP₁₀. No entanto, nenhum parâmetro físico-químico é determinado. Usando um modelo espacial de multicritério, três regiões principais foram identificadas no DF para o monitoramento da qualidade do ar, sendo elas: região de alta densidade populacional, hospitais (com pacientes com doenças respiratórias e circulatórias) e região de alta concentração de escolas e crianças (Réquia et al., 2015a). Réquia et al. (2015b) sugeriu que 68,9% do CO, 93,6% do CH₄ e 57,9% do CO₂ eram de veículos leves, enquanto os veículos pesados seriam responsáveis por 92,9% das emissões de NMHC, 90,7% de NO_x e 97,4% de material particulado. Ferreira (2016) encontrou alta concentração de Ca²⁺ e Mg²⁺ em MP_{2,5} e MP₁₀ relacionados à indústria de cimento, sendo que a principal fonte de partículas grossas está na região da Fercal. Morais (2016) determinou concentrações mais elevadas do PTS no DF variando de 71,78 a 802,63 µg/m³, enquanto as concentrações de mercúrio total variaram de 0,0466 a 0,1761 µg/m³. Por outro lado, Silva (2019) registrou uma baixa concentração de mercúrio total (de 0,030 a 0,181 ng/m³) nas frações PTS e MP₁₀, e a emissão de Hg esteve associada à queima de combustíveis fósseis, tanto na frota automotiva quanto na indústria de cimento. Nessas frações, os elementos Si, Ca, Ba, Al e K foram recorrentes, indicando fontes de silicato, aluminossilicato e carbonato, características da litologia local.

A caracterização do MP atmosférico pode gerar informações essenciais para identificação das fontes de poluição atmosférica, motivo pelo qual este trabalho de conclusão de curso fez parte do projeto de pesquisa intitulado “Caracterização geoquímica de gases e partículas no material particulado atmosférico do Distrito Federal: um abordagem espaço-temporal” (projeto FAPDF nº 0193.001370/2016),

como forma de ampliar o conhecimento na área, consolidar as informações geradas até o momento e subsidiar possíveis ações voltadas ao controle da poluição e ao monitoramento adequado do ambiente.

1.2 Objetivo

Determinar a concentração dos íons (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) e elementos (Al, Ba, Cu, P, Zn) solúveis em água no material particulado atmosférico < 10 μm de diâmetro (MP_{10}) coletados em três pontos do Distrito Federal pelo IBRAM (Fercal, Rodoviária e Zoológico) durante os meses de janeiro de 2018 a setembro de 2019. Para tanto, foram realizados os seguintes objetivos específicos:

- i) triagem dos filtros para diferenciar as partículas totais em suspensão (PTS) do MP_{10} ,
- ii) verificar quais amostras de MP_{10} tinham as informações de campo completas (tais como, peso inicial e final do filtro e vazão de amostragem),
- iii) realizar o procedimento de extração dos íons solúveis com água sob agitação (Allen et al., 2002b; Huang et al., 2004; Souza et al., 2014; Vieira-Filho et al., 2016),
- iv) interpretar os resultados em termos de diferenciação de distribuição espacial e temporal dos íons solúveis detectáveis.

2 Revisão Bibliográfica

O material particulado é formado por partículas sólidas ou líquidas dispersas na atmosfera com dimensões que variam de 0,002 μm a 100 μm . A circulação de partículas na atmosfera está relacionada com o seu tamanho, as partículas de menor tamanho (< 0,01 μm) são majoritariamente removidas por meio da formação de agregados de maior dimensão, processo denominado de coagulação, enquanto que as partículas de maior tamanho (> 50 μm) assentam rapidamente pela ação da força da gravidade em um processo denominado deposição seca (Brito et al., 2018).

O MP é classificado pelo seu diâmetro aerodinâmico (WHO, 2003). As frações grossas compreendem as partículas totais em suspensão (PTS) cujos diâmetros são menores que 50 μm e o material particulado com até 10 μm (MP_{10}), também conhecido como inaláveis pois são depositados nas vias aéreas superiores e estão associadas

a efeitos agudos na saúde, como asma e infecções das vias superiores (Deng et al., 2018), enquanto que as partículas finas possuem diâmetro menor que $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{MP}_{2,5}$), também conhecidas como partículas inaláveis finas, uma vez que possuem a capacidade de penetração no sistema respiratório, podendo atingir os alvéolos pulmonares (CETESB, 2012).

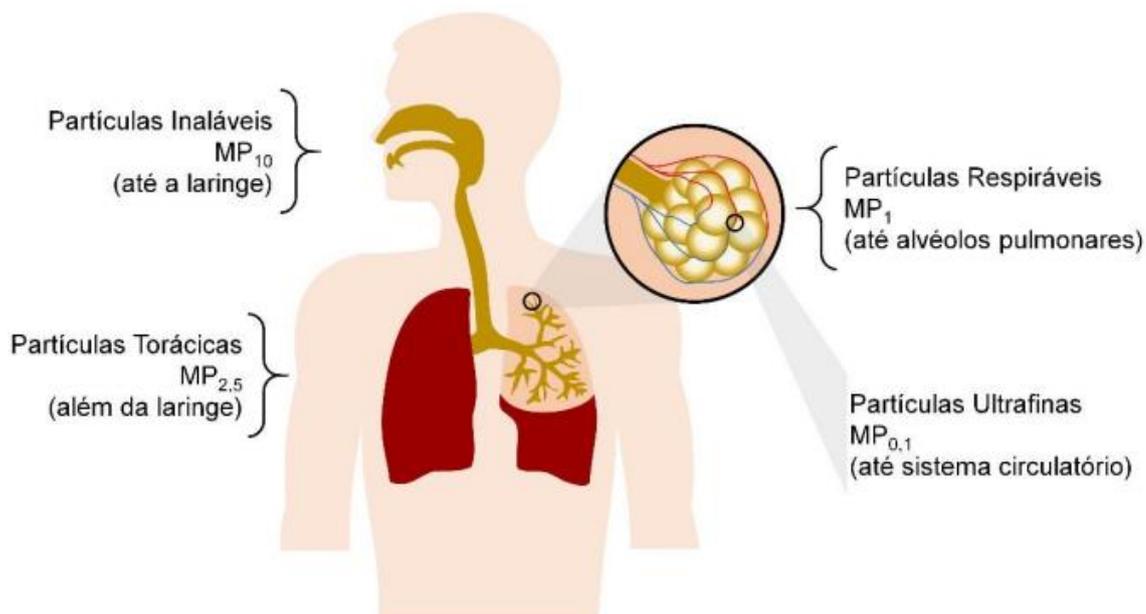


Figura 1 - Regiões de deposição para partículas atmosféricas no sistema respiratório de acordo com o diâmetro aerodinâmico (Brito et al., 2018).

A composição química e o tamanho do material particulado são atributos de interesse relacionado à estudos de qualidade do ar, uma vez que, a partir destes é possível estimar as possíveis fontes de emissões em uma determinada área. O tamanho e a composição do MP variam em função do tipo de fonte emissora. Por exemplo, pesquisas mostram que os íons Mg^{2+} e Ca^{2+} são associados com a suspensão de solo local (Allen et al., 2004; Souza et al., 2014; S. Achilleos et al., 2016); K^+ é um importante marcador de queima de biomassa (Miguel e Allen, 1995; Squizzato et al., 2016; Wang et al., 2005); NO_3^- e SO_4^{2-} são geralmente relacionadas às emissões de fontes veiculares (Allen et al., 2010; Querol et al., 2001; Wang et al., 2015).

A composição, o processo de dispersão e as fontes de material particulado são estudadas em vários países como no Brasil (Daniel Alves et al., 2015), na China (Yao et al., 2002), na Espanha (Querol et al., 2004), no México (González et al., 2018). Além disso, alterações na composição e concentração são comumente relacionadas à diferentes estações do ano e a variáveis meteorológicas. Souza (2014) mostrou que

as condições meteorológicas influenciaram os níveis de concentração de sulfato e nitrato em partículas grossas em São Paulo, o sulfato, derivado do sal marinho, é transportado pelo vento, e o nitrato tem sua concentração aumentada nos períodos de seca e baixa temperatura.

No Brasil, as principais fontes de emissões de MP são a queima de combustíveis fósseis e a queima de biomassa (Oliveira et al., 2011). Além disso, a Amazônia brasileira é responsável por cerca de 70% da queima de biomassa no Brasil, que ocorre predominantemente na estação seca (entre julho e outubro), com MP_{2,5} composto predominantemente de carbono negro (*black carbon BC*), sulfato (SO₄²⁻), nitrato (NO₃⁻), amônio (NH₄⁺), potássio (K⁺), cloreto (Cl⁻) e metais (Yamasoe et al., 2000). Durante a estação chuvosa, altas concentrações de elementos biogênicos no MP₁₀ foram observadas na região amazônica. Na Região Sudeste do Brasil, uma área fortemente impactada por atividades agrícolas como a queima da cana-de-açúcar, uma composição semelhante também foi relatada (Held et al., 2012). No Brasil Central, onde a queima natural e antropogênica da vegetação do Cerrado é bem marcada durante a estação seca (Oliveira et al., 2021; Pivello 2011), há uma carência de estudos que abordem especificamente as características físicas e químicas do MP.

Ademais, as características físico-químicas dos MP derivados das atividades industriais e das emissões dos veículos automotores concentram-se na Região Sudeste do Brasil, principalmente nas regiões metropolitanas de São Paulo e Rio de Janeiro (Miranda et al., 2012; Oliveira et al., 2011). Por exemplo, estudos em São Paulo relataram que 21% da massa total do MP apresentava compostos iônicos, onde os principais íons foram SO₄²⁻, NO₃⁻ e NH₄⁺ (Brito et al., 2013; Martins et al., 2006; Perez et al., 2014; Vieira-Filho et al., 2016). Em Volta Redonda, Rio de Janeiro, o MP₁₀ apresentou altas concentrações (em ng/m³) de Pb (180), Cu (580) e Zn (4,3 µg/m³) (Gioda et al., 2004). Na cidade de Curitiba, região sul do Brasil, o MP atmosférico foi diferenciado em cinco classes em função da maior ocorrência nas concentrações de um determinado elemento químico: aluminossilicato, óxido de Ca-Mg, rico em C, mistura de carbonato orgânico e Ca-Mg orgânico (Godoi et al., 2008). No entanto, alguns estudos da região nordeste do Brasil, por exemplo, Salvador, Bahia, mostraram a influência das emissões veiculares e da poeira na composição química do MP₁₀. Essas amostras coletadas em 2010 apresentaram altos valores médios (em ng/m³) dos metais: Ca (2759), Fe (2101), Mg (947), Ba (165), bem como Pb (7,33), V (5,68),

Ni (4,53), Hg (4,52) e Sn (4,41) (Mendonça, 2013). Na área urbana de Manaus, Norte do Brasil, Silva (2020) registrou no MP_{2,5} coletados em 2018 as maiores concentrações médias anuais (em µg/m³) de Fe (1,26), Ca (0,35), Cr (0,15), e Al (0,14) que ocorreram principalmente na estação seca e foram associados a fontes veiculares e industriais.

3 Fundamentação teórica das análises químicas

3.1 Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado - (ICP-AES)

A espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) é uma técnica analítica multielementar empregada na determinação quantitativa de mais de 70 elementos, a fonte de radiofrequência, ou plasma acoplado indutivamente (ICP, do inglês inductively coupled plasma), fornece sensibilidade e menor efeito de interferências, podendo detectar concentrações elementares de partes por milhão a partes por bilhão. A fonte de plasma consiste em três tubos de quartzo concêntricos através dos quais passam fluxos de gás argônio a uma vazão total variando entre 11 e 17 L/min. No topo desse tubo fica uma bobina de indução alimentada por um gerador de radiofrequência capaz de produzir cerca de 2 kW de energia a 27 MHz ou 40 MHz. A ionização da corrente de argônio é iniciada por uma centelha produzida por uma bobina de Tesla (Skoog et al., 2006). No plasma de argônio, os íons de argônio e elétrons são as espécies condutoras principais capazes de absorver energia suficiente para manter a temperatura em um nível no qual ionizações adicionais sustentam o plasma, temperaturas tão altas como 10.000 K são obtidas devido a um aquecimento ôhmico causado pela interação destes íons e elétrons com o campo magnético flutuante produzido pela bobina.

A introdução da amostra no atomizador ou plasma se dá por nebulização na qual a amostra é convertida em uma névoa de gotas finamente divididas (aerossol) por um jato de argônio comprimido, convertendo-a em átomos e íons em fase gasosa (Holler et al., 2002).

A propriedade dos átomos e íons monoatômicos em estado gasoso de emitir radiações características nas regiões ultravioleta ou visível quando termicamente excitados é o fundamento da espectroscopia de emissão, e a caracterização do

comprimento de onda de uma radiação permite identificar o elemento emissor, enquanto a intensidade permite determinar a concentração do elemento. Esta radiação emitida é separada em seus comprimentos de onda constituintes por um dispositivo isolador de comprimentos de onda, e por fim é convertida em sinais elétricos (Ohweiler, 1970; Holler et al., 2002).

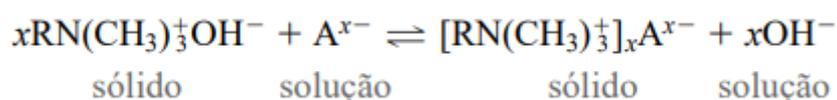
Vários autores utilizam da técnica de ICP/AES para determinação metálica no MP atmosférico. Por exemplo, Souza (2015) quantificou as concentrações de Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Pb e Zn no MP₁₀ e PTS na cidade de Limeira - SP e observou que a principal fonte das PTS foi a ressuspensão do solo, enquanto para o MP₁₀, os metais foram provenientes da ressuspensão do solo e da movimentação do fluxo veicular. Gonzáles (2018) quantificou os metais As, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, conforme o procedimento US EPA (Método IO-3.4 1999), nas frações de PTS e MP_{2,5} da Área Metropolitana de Monterrey, no México. Este autor observou que os metais Fe, Zn e Cu foram os elementos mais abundantes nessas frações durante os períodos de seca e chuva. Mateus (2013) obteve resultados concordantes de concentração para 20 elementos analisados (Al, Ca, Cr, Cu, Cd, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Si, Sb, Ti, V e Zn) utilizando as técnicas de ICP-AES e ICP-MS (espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado) em partículas atmosféricas de áreas industriais e rurais de Rio de Janeiro, Brasil. As técnicas ICP-MS e AES mostraram boa concordância para o material de referência certificado (NIST SRM 1648a). A principal vantagem do ICP-MS em relação ao ICP AES, é que o primeiro é capaz de quantificar concentrações mais baixas como por exemplo parte por trilhão.

3.2 Cromatografia iônica

A cromatografia é um método que permite a separação de componentes muito semelhantes de misturas complexas. A amostra é transportada por uma fase móvel, que pode ser um gás, um líquido ou um fluido supercrítico. Essa fase móvel é forçada a passar através de uma fase estacionária imiscível fixa, colocada na coluna ou em uma superfície sólida. As duas fases são escolhidas de modo que os componentes da amostra se distribuam entre as fases em vários graus. Ao final do processo espera-se que cada componente deixe a coluna em tempos diferentes (Holler et al., 2002).

O princípio de separação na cromatografia iônica baseia-se em mecanismos de troca iônica, um processo pelo qual os íons presos em um sólido poroso, natural ou sintético, insolúvel e inerte, são trocados por íons de mesmo sinal presentes em uma solução que é levada ao contato com o sólido. Os trocadores aniônicos, apresentam grupos iônicos positivos ligados a matriz e, portanto, trocam ânions podendo ser do tipo base forte que possuem grupos amínicos quaternários [$\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$], enquanto os do tipo base fraca contêm aminas secundárias ou terciárias.

A troca de ânion é ilustrada pelo equilíbrio:



Em que A^{x-} representa um ânion e R, a parte da molécula da resina que contém um grupo básico forte. Neste caso o analito, carregado negativamente substitui o grupo OH^- presente na matriz da coluna (Skoog et al., 2006).

Os diferentes íons da amostra eluem completamente na coluna de separação em diferentes períodos de tempo, de acordo com as interações com os sítios ativos da coluna conforme a lei de ação das massas no equilíbrio apresentado. Experimentalmente, o grau que um íon é absorvido preferencialmente em relação a um outro íon depende da carga, um íon polivalente fica preso mais fortemente do que espécies monocarregadas. Entretanto, íons com a mesma carga, porém com diferentes tamanhos em solução, apresentam afinidades diferentes, sendo que a afinidade diminui com o aumento do raio do íon hidratado. Para ânions, a afinidade para uma resina de base forte decresce na ordem: $\text{SO}_4^{2-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_2^- > \text{CH}_3\text{CO}_2^- > \text{OH}^- > \text{F}^-$, podendo variar com a concentração, temperatura e fase móvel.

A troca catiônica possui princípio semelhante à troca aniônica. No entanto, geralmente são usadas colunas contendo resinas com grupos ácidos, na fase estacionária.

Após a separação e antes da detecção há uma célula supressora que é responsável por aumentar a sensibilidade do detector fazendo com que somente os íons da amostra sejam encaminhados para detecção, e suprimindo os íons do eluente. Ela é empacotada com uma segunda resina de troca iônica, na separação aniônica é utilizada a forma ácida de uma resina de troca catiônica, que efetivamente converte

os íons dos solventes a espécies moleculares de ionização limitada. Para a detecção e determinação quantitativa dos íons em solução a condutância elétrica é utilizada e é feita por uma célula de condutividade, que monitora e mede a condutância elétrica dos íons da amostra, produzindo um sinal baseado em uma propriedade física ou química do analito (Holler et al., 2002).

4. Material e método

4.1. Amostragem

As coletas das amostras foram realizadas pelo IBRAM nas estações de monitoramento da qualidade do ar. Nessas estações existem amostradores de grandes volumes (AGV) (*high-vol sampler*, fluxo de $1,13 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}/24\text{h}$), um para Partículas Totais em Suspensão (PTS) e outro para Partículas de até $10 \mu\text{m}$ (MP_{10}), que fazem a passagem forçada de ar, passando por um filtro de fibra de vidro, através de uma bomba. As vazões de amostragem são variáveis e cada amostragem tem seu registro de volume de ar total amostrado através de um medidor de fluxo, como é representado na Figura 2 (Dias, 2016). Para a amostragem das frações menores que $10 \mu\text{m}$ (MP_{10}) o equipamento apresenta ainda uma cabeça armadilha que é dotada de um conjunto de boqueiras que aceleram o ar de coleta para dentro de uma câmara de impactação, onde partículas maiores que $10 \mu\text{m}$ ficam retidas numa camada oleosa. A fração de ar com partículas de MP_{10} é carregada para fora da câmara e dirigida para o filtro de coleta, onde ficam retidas. Para a avaliação das concentrações de material particulado inalável (MP_{10}) foi seguida a metodologia da ABNT NBR 13412:1995 - determinação da concentração de partículas inaláveis pelo método do amostrador de grande volume acoplado a um separador inercial de partículas. Como os equipamentos são manuais, o período de amostragem corresponde a 24 horas entre às 0h e às 23h59 fixados por meio de programador. Depois de coletados, os filtros passam por processo de retirada de umidade, ficando por pelo menos 24 horas em estufa à 30°C . Sendo realizada a pesagem do filtro em balança analítica antes da amostragem e depois da secagem.

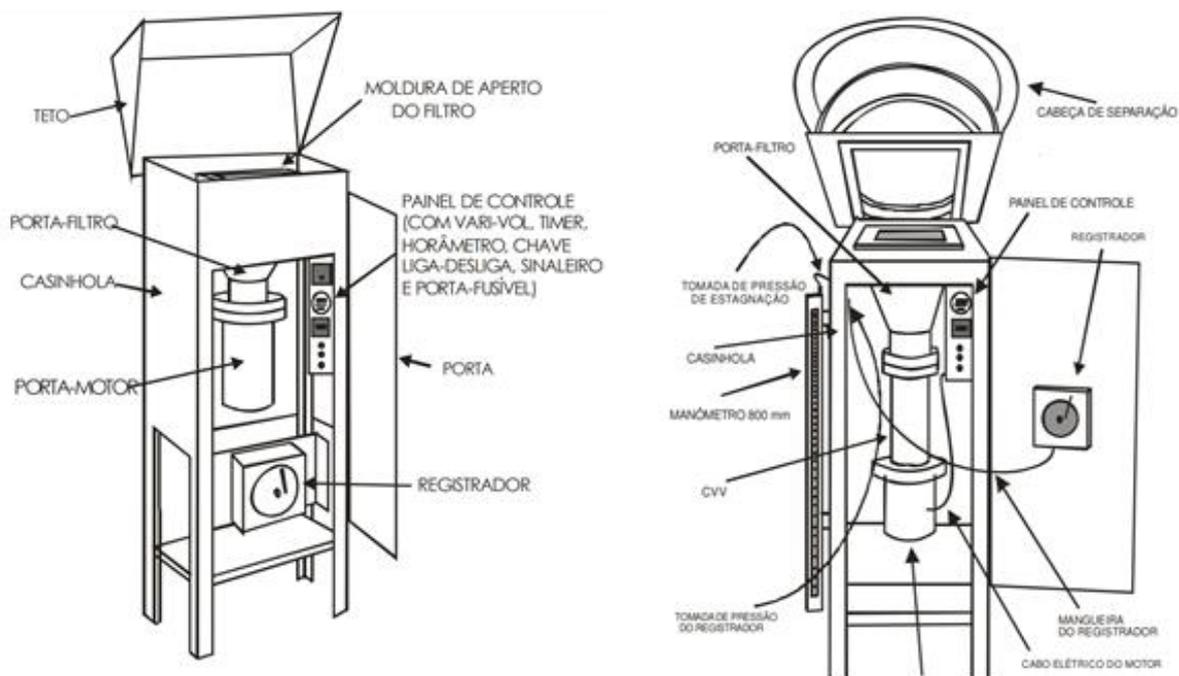


Figura 2 - Representação de amostradores de grandes volumes. PTS à esquerda, e MP₁₀, à direita. Fonte: Dias, 2016.

As amostras foram coletadas entre os meses de janeiro de 2018 até setembro de 2019 em 3 localidades do Distrito Federal: Rodoviária, Fercal e Zoológico. A Figura 3 apresenta imagens dos amostradores de cada região.



Rodoviária

Zoológico

Fercal

Figura 3 - Fotos das três estações de monitoramento onde foram feitas as coletas. Disponível em: <<http://www.ibram.df.gov.br/conheca-os-locais-de-monitoramento-da-qualidade-do-ar/>> Acesso em maio de 2020.

Os filtros coletados passaram por uma triagem para diferenciar os PTS do MP₁₀, adquirir informações sobre as massas iniciais e finais e a concentração de material particulado. Essas informações foram retiradas do site do IBRAM sobre monitoramento da qualidade do ar (IBRAM, 2021).

4.2. Área de estudo

O Distrito Federal (DF) está localizado na região central do Brasil, e possui aproximadamente 2.570.160 habitantes em uma área de 5.802 km² com cerca de 96% da população vivendo na área urbana (444,66 hab/km²) (IBGE, 2021). O setor de serviços representa 94,3% da economia, enquanto a indústria representa 5,4% e os processos agrícolas respondem por 0,3% da estrutura produtiva (CODEPLAN, 2021). Segundo dados climáticos do INMET (2021), o DF apresenta períodos de seca e chuvas bem definidos (Figura 4). A estação chuvosa é definida de outubro a abril, atingindo seu pico durante o verão austral (dezembro a fevereiro), quando ocorre 43% da precipitação total anual. A estação seca é definida de maio a setembro e culmina durante o inverno austral (junho a agosto) e corresponde a 2,4% da precipitação total anual (Gan et al., 2004). Além disso, nove regimes climáticos foram identificados e associados a padrões de grande escala (da Anunciação et al., 2014), a maioria deles com o Sistema de Monções da América do Sul - SAMS (Marengo et al., 2012). O DF está localizado no Cerrado brasileiro (Oliveira et al., 2015) e foi recentemente substituído por lavouras agrícolas com alto índice de desmatamento (48,89% do desmatamento de 2002 a 2011) (IBAMA / MMA / INPE, 2015). A topografia mostra relevo plano e clima tropical com inverno seco, segundo a classificação de Köppen (Alvares et al., 2013). A precipitação total anual é de 1477,4 mm e a temperatura média anual é de ~ 21 ° C (INMET, 2021).

Instituto Nacional de Meteorologia – INMET

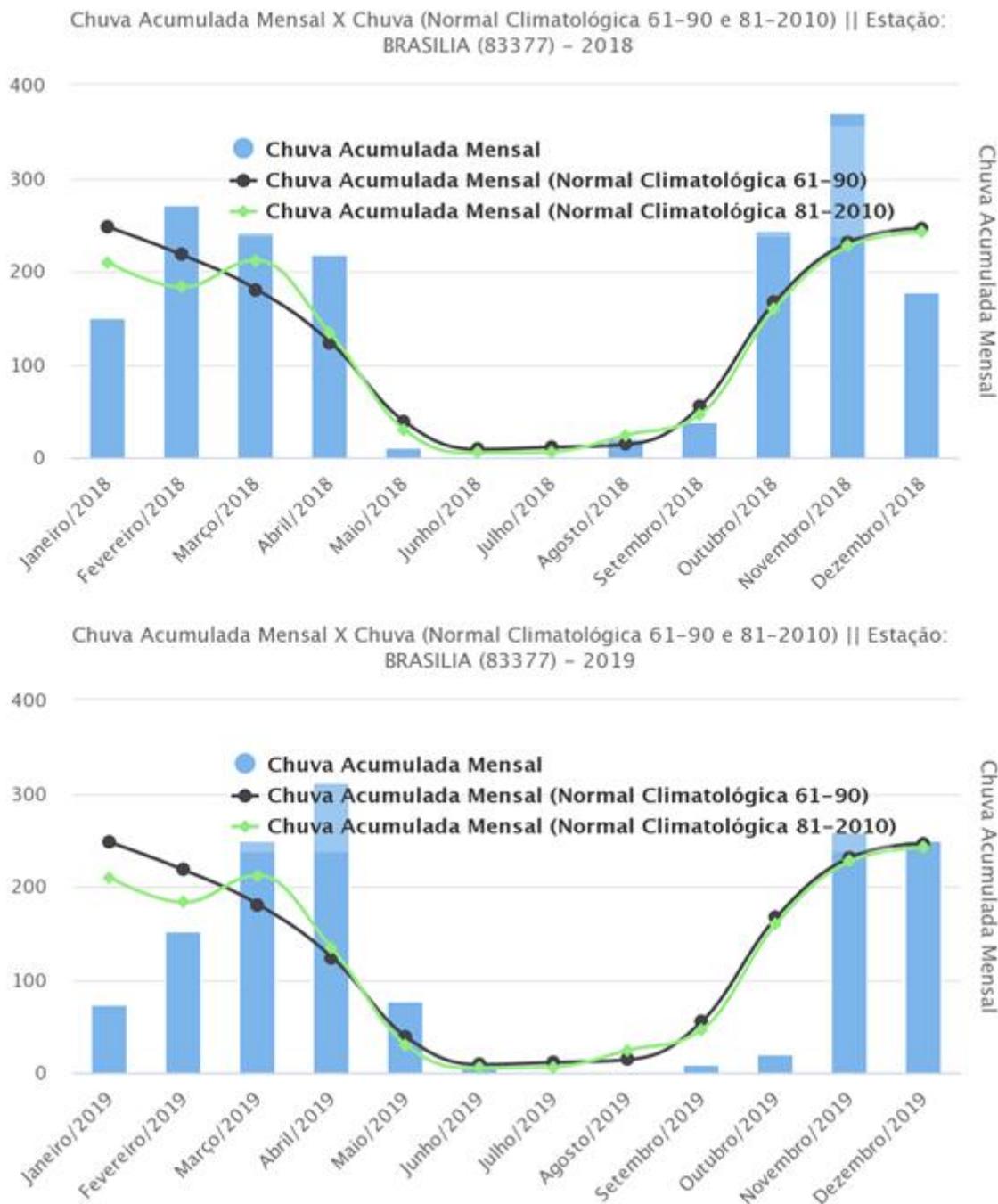


Figura 4 - Precipitação mensal acumulada em Brasília (DF) nos anos de 2018 e 2019 respectivamente e na média do período entre 1961 à 1990 e 1981 à 2010 registrado pelas Normais Climatológicas (INMET).

As áreas de amostragem do MP₁₀ se localizam em Brasília, no Distrito Federal (Figura 5).

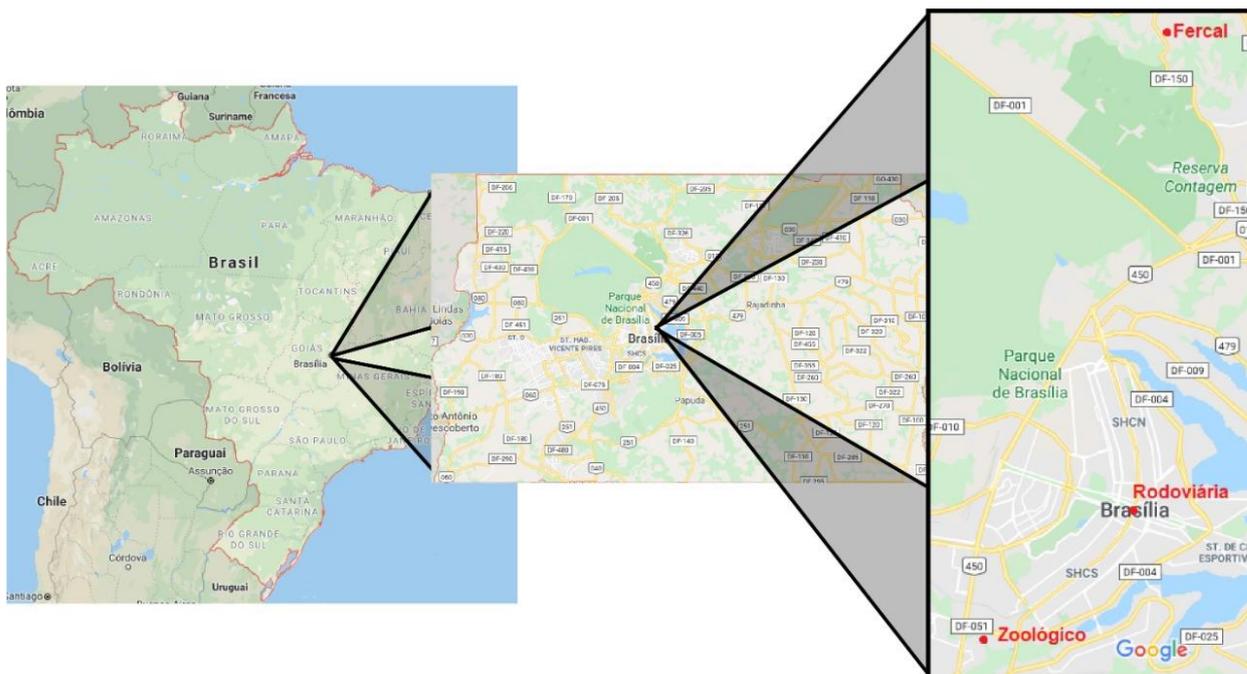


Figura 5 – Locais de coletas do material particulado atmosférico (MP₁₀). (Adaptado de Google Maps)

Na tabela 1 está descrito as principais características, de cada região onde estão as estações de qualidade do ar do IBRAM, o período de amostragem e a quantidade de amostras de MP₁₀ coletadas.

Tabela 1 - Características dos locais das estações de qualidade do ar, período de amostragem e quantidade de amostras de MP₁₀ coletadas.

Local ¹	Características	Período de amostragem	Quantidade de amostras de MP ₁₀ coletadas
Rodoviária	Localizada na plataforma superior da Rodoviária de Brasília, na região central de Brasília encontra-se em um local onde a circulação de veículos leves e pesados é intenso durante todo o ano devido à proximidade do eixo monumental e o fluxo de ônibus que estacionam para buscar passageiros.;	Junho de 2018 até Setembro de 2019	Foram coletadas 36 amostras de MP ₁₀ , sendo 19 no período chuvoso ² e 17 no período seco ³
Fercal	A estação de coleta do material pelo IBRAM está localizada na praça central da comunidade do Engenho Velho na região administrativa da Fercal. A região tem a característica relevante de ser a única do Distrito Federal a ter atividade minerária, duas fábricas de produção de cimento, além de outras atividades poluidoras como usinas asfálticas e pedreira. Essas indústrias utilizam combustíveis derivados do petróleo para geração de energia, na forma de queima de coque e óleos, há também uma dessas fábricas (Votorantin) que coprocessa pneus para aquecimento dos fornos;	Março de 2018 até Julho de 2019	Foram coletadas 32 amostras de MP ₁₀ , sendo 23 no período chuvoso ² e 9 no período seco ³
Zoológico	Localiza-se dentro da Fundação Jardim Zoológico, funciona de terça-feira a domingo e feriados, de 8h30 às 17h, possui uma área de 139,7 hectares com a maioria preenchida por plantações e vegetação, é permitida a entrada de carros e fica às margens da EPGU.	Janeiro de 2018 até Junho de 2019	Foram coletadas 56 amostras de MP ₁₀ , sendo 44 no período chuvoso ² e 12 no período seco ³

As coletas foram realizadas pelo Instituto Ambiental de Brasília (IBRAM - Distrito Federal) que coordena o Programa de Monitoramento da Qualidade do Ar do Distrito Federal (IBRAM 2021), ² período chuvoso – janeiro a abril de 2018, outubro de 2018 a maio 2019 e novembro a dezembro de 2019, ³ período seco - maio a setembro de 2018 e junho até outubro de 2019

4.3 Dados meteorológicos do Instituto Nacional de Meteorologia do Brasil (INMET)

No Distrito Federal existem cinco estações climatológicas automáticas e uma convencional (Figura 6). Os dados dessas estações são coletados pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) e disponibilizados no site (<https://portal.inmet.gov.br/>). Nesse trabalho, foram utilizados os dados meteorológicos diários do INMET para os anos de 2018 e 2019. Precipitação, temperatura e umidade relativa do ar foram recuperadas da estação meteorológica 83377 - Brasília (15,79° S, 47,93°W, 1161,42 m) para associar aos dados de massa e composição química do MP₁₀. Além disso, foram usados os valores climatológicos normais de 1981 a 2010 apenas para precipitação (Figura 4).



Figura 6 - Localização das seis estações meteorológicas do INMET (Brazlândia, Gama, Brasília (Automática e Convencional), Águas Emendadas e Paranoá) no DF.

4.4 Extração e quantificação dos íons e elementos químicos

Em laboratório, os filtros foram cortados com uma tesoura de teflon em 4 partes de mesmo tamanho (1,5x2cm). Para evitar algum tipo de contaminação esse

procedimento foi realizado em sala limpa (no laboratório de Geocronologia do IG/UnB), utilizou-se um molde de vidro coberto com papel filme e entre uma amostra e outra o molde foi limpo com álcool. Depois de cortadas, as amostras foram colocadas em sacos *ziplock* e identificadas. As alíquotas foram pesadas nos tubos de extração (tubos Falcon de 15 mL) os quais foram previamente pesados e tarados numa balança analítica HR-202i. As amostras foram extraídas com 15 mL de água ultrapura sob agitação ultrassônica (Cole-Parmer 8893) por 1 h (Allen et al., 2002b; Huang et al., 2004; Souza et al., 2014; Vieira-Filho et al., 2016), seguido de filtração de sistema de seringa, com membranas de acetato de celulose com 0,45 µm de porosidade. Os filtrados foram acondicionados em outros tubos Falcon de 15 mL. Esse procedimento foi realizado no laboratório AQQUA do IQ/UnB. Os ânions foram determinados por cromatógrafo de íons (Dionex ICS 90) e os cátions e demais elementos químicos foram quantificados por ICPAES (Agilent 5100). Esses equipamentos fazem parte do laboratório de geoquímica do IG/UnB. De acordo com o procedimento de extração utilizado o qual representa a química aquosa atmosférica, os íons e elementos solúveis em água estão mais relacionados ao carbono e aos aerossóis carbonáceos que são facilmente dissolvidos em água e que apresentam menor dependência do efeito do pH do que nas partículas de aluminossilicato (Desboeufs et al., 2005). Para controle de eventuais contaminantes provenientes do processo de corte do filtro, ou ainda do processo de extração, membranas de filtro, sem material particulado, passaram pelo mesmo procedimento das amostras. Essas amostras são denominadas de amostra branca.

Para o cálculo do limite de detecção (LD) dos íons e metais pelos equipamentos utilizados, utilizou-se a seguinte equação (1), seguindo orientações de validação do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO, 2007):

$$LD = 3,3 Sa / b \quad (1)$$

em que Sa é o desvio padrão do intercepto da curva analítica de cada analito e b a sua inclinação.

As curvas foram feitas a partir de padrões externos, lidos antes das análises amostras, e de modo que as concentrações dos analitos nas amostras se encontrasse mais próximas do centro da faixa linear, região com menor erro. As curvas dos

elementos e íons obtidos por ICP-AES podem ser encontradas no Anexos II e os íons obtidos por cromatografia iônica no Anexo III.

A Tabela 2 apresenta os valores de concentração de cada elemento químico no branco, os valores de LD, obtidas a partir das curvas analíticas montadas e a equação das curvas analíticas de cada analito.

Tabela 2 – Valores de concentração de cada elemento químico no branco e LD em mg/L

Elemento químico quantificado no ICPAES	Concentração do elemento químico no branco (mg/L)	Limite de detecção (LD) (mg/L)	Curva analítica
Al	ND	0,202850691	$y = 1512,1x + 142,99$
Ba	0,06431	0,01738187	$y = 453794x + 369,91$
Ca	ND	0,24114129	$y = 4858,9x + 258,58$
Cu	ND	0,02003101	$y = 51669x + 846,44$
K	0,43212	0,11761685	$y = 2137,6x + 149,52$
Mg	ND	0,06339228	$y = 284155x + 4074,3$
Na	8,43095	0,07646931	$y = 15535x + 1591,9$
P	ND	0,0339814	$y = 1027,8x + 10,992$
Zn	ND	0,05739935	$y = 43623x + 554,57$
Ânions quantificado por cromatografia iônica			
Cl ⁻	6,66	1,98967	$y = 0,1891x - 0,042$
NO ₃ ⁻	ND	1,038272	$y = 0,1096x - 0,0173$
SO ₄ ²⁻	ND	2,85386	$y = 0,1368x - 0,041$

ND = não detectável - Apresentou valores menor que o Limite de Detecção.

5 Tratamento estatístico

Para os testes estatísticos utilizou-se o programa SPSS Statistics Versão 20. Inicialmente realizou-se a estatística descritiva dos resultados das variáveis analisadas (Anexo I). Para verificar se as variáveis atendiam a um comportamento normal, utilizou-se o seguinte calculo assimetria/sd da assimetria. Caso este cálculo se aproxime do valor 1 significa baixo desvio da normalidade, e acima de 1 pode-se inferir em uma distribuição fora do comportamento normal. Distribuição normal refere-se a uma curva em forma de sino, unimodal e simétrica onde os dados estão

distribuídos simetricamente em volta da média, além disso, a média, mediana e moda dos dados possuem o mesmo valor. De acordo com o Anexo I, observou-se que a maioria das variáveis analisadas apresentaram valores de assimetria/sd da assimetria maior que 1,5 caracterizando uma distribuição não normal para cada estação amostrada. Assim, utilizou-se de testes não paramétricos para verificar as seguintes condições: i) variação temporal durante os períodos seco e chuvoso (Wilcoxon, teste MW U) e ii) distribuição espacial das variáveis entre as estações amostradas (teste Kruskal Wallis, teste KW). A correlação de Spearman foi usada para avaliar a correlação entre as espécies químicas e as variáveis meteorológicas.

O teste de Mann-Whitney (U de Mann-Whitney) é um procedimento estatístico não paramétrico equivalente ao teste paramétrico t (Student) e que serve para comparar duas amostras que são independentes, ou não relacionadas. As duas amostras são combinadas e organizadas de forma ordenada. A estratégia é determinar se os valores das duas amostras são misturados aleatoriamente na classificação ordenada ou se elas são agrupadas em extremidades opostas quando combinadas. Caso sejam misturados aleatoriamente significaria que as duas amostras não são diferentes, enquanto um conjunto de valores de uma amostra indicaria uma diferença entre eles (Matthews, 2014). Neste estudo, para analisar a variação temporal da concentração em massa do MP₁₀ e das espécies químicas nas amostras, durante os períodos seco e chuvoso, foi aplicado o teste de Mann-Whitney. A significância desse teste foi calculada utilizando um método assintótico que é preciso com amostras grandes e utilizou-se um teste bilateral pois não se pode prever a direção e a natureza do relacionamento entre as variáveis. O valor da significância do teste fornece a probabilidade bilateral de que a magnitude do teste estatístico seja um resultado casual. Nesse trabalho, utilizou-se o nível de significância $p < 0,05$ para inferir que as amostras são significamente diferentes durante o período de seca e chuva e $p > 0,05$ para inferir que as amostras são significamente iguais nesses períodos.

Para avaliar a variação espacial das concentrações de íons e elementos químicos quantificados no MP₁₀ nas estações da Rodoviária, Fercal e Zoológico do DF utilizou-se do teste Kruskal-Wallis. A análise de variância de um fator de Kruskal-Wallis é um teste extremamente útil para decidir se k amostras independentes provêm de populações diferentes. Valores amostrais quase sempre diferem um pouco, e a questão é verificar se as diferenças entre as amostras significam diferenças entre as

populações ou se elas representam meramente o tipo de variações que seriam esperadas entre amostras aleatórias de uma mesma população. A técnica de Kruskal-Wallis testa a hipótese nula de que as k amostras provêm da mesma população ou de populações idênticas com a mesma mediana. Isto é, se a hipótese alternativa é verdadeira, pelo menos um par de grupos tem medianas diferentes. Sob a hipótese nula, o teste admite que as variáveis sob estudo têm a mesma distribuição. Nesse trabalho, utilizou-se a comparação em pares entre os grupos de amostragem (amostra 1 - amostra 2). Os pares verificados foram amostras i) do Zoológico e Fercal, ii) da Rodoviária e Fercal, iii) do Zoológico e Rodoviária. Utilizou-se o nível de significância $p < 0,05$ para inferir que as amostras são significativamente diferentes entre os pontos coletados e $p > 0,05$ para inferir que as amostras são significativamente iguais entre os pontos coletados (Siegel e Castellan, 2017).

Uma correlação é uma medida do relacionamento linear entre variáveis e estas podem estar relacionadas de várias maneiras: (1) elas podem estar positivamente relacionadas, ou seja, quando uma variável aumenta, a outra aumenta proporcionalmente; (2) elas podem não estar relacionadas de forma alguma; ou (3) elas podem estar negativamente relacionadas, se uma variável aumenta, a outra diminui por um valor proporcional (Field, 2011). O teste de Spearman trabalha classificando os dados em primeiro lugar e então aplicando a equação de Pearson aos dados ordenados. Quando você tem categorias como essas que podem ser ordenadas de uma maneira significativa, os dados são denominados de ordinais. Este teste requer que ambas as variáveis sejam medidas pelo menos em uma escala ordinal, de modo que os objetos ou indivíduos em estudo possam ser dispostos em postos em duas séries ordenadas ou quando as variáveis numéricas em análise não têm distribuição normal (Siegel e Castellan, 2017). Nesse trabalho, a correlação de Spearman foi usada para avaliar a correlação entre as espécies químicas e variáveis meteorológicas.

6 Resultados e Discussões

6.1 Variação espaço-temporal da concentração em massa do material particulado

Neste trabalho, as concentrações do MP₁₀ foram obtidas através do Programa de Monitoramento da Qualidade do Ar do Distrito Federal do IBRAM (IBRAM, 2021). Este programa é regulamentado pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 491/2018 que estabelece padrões de qualidade do ar a serem adotados sequencialmente em 4 etapas e que são parte estratégica do Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR). A primeira etapa, entrou em vigor em 19 de dezembro de 2018 e compreende determinados valores para os Padrões de Qualidade do Ar Intermediários PI-1 (Tabela 6). As demais etapas consideram os Planos de Controle de Emissões Atmosféricas e os Relatórios de Avaliação da Qualidade do Ar, elaborados pelos órgãos estaduais e distrital de meio ambiente, que compreendem aos padrões intermediários 2 e 3 designados como PI-2 e PI-3, respectivamente, e também o padrão final (PF) que são valores guias definidos pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 2005).

Para os anos de 2018 e 2019, as maiores concentrações médias de MP₁₀ foram registradas na Rodoviária ($52,86 \pm 23,70 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $n = 36$) e Fercal ($51,95 \pm 23,68 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $n = 32$), enquanto as amostras do Zoológico apresentaram o menor valor médio ($17,53 \pm 10,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $n = 56$). Nestes anos, a variação do MP₁₀ foi significativamente diferente entre os períodos seco e chuvoso (Tabela 3 $p < 0,05$, $n = 124$, teste MW U), com as maiores concentrações médias de MP₁₀ registradas no período de seca (Tabela 4). A influência sazonal na variação da concentração do material particulado atmosférico do DF também foi registrada por Ferreira (2016) na estação Rodoviária nos anos de 2015 e 2016. Comparando os valores das concentrações de material particulado atmosférico no Distrito Federal, observa-se que nos anos de 2018 e 2019 os valores de MP₁₀ foram maiores do que as concentrações encontradas por este autor, que registrou concentrações de PTS (somatório das frações MP > 2,5 μm e MP < 2,5 μm) variando de 6,1 a 22,93 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, material grosso (MP > 2,5 μm) variando de 4,76 a 20,01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e material fino (MP = 2,5 μm) variando de 0,91 a 2,92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Essa diferença pode estar associada ao processo de amostragem, pois Ferreira (2016) utilizou filtros sequenciais com menor vazão que permitiu a separação do material em

função do diâmetro médio das partículas, obtendo-se ao fim, uma fração de MP_{2,5} e outra de MP maior que 2,5 µm de diâmetro (MP>2,5). Entretanto, o PTS na estação da Rodoviária variou entre 35,13 e 185,19 µg/m³, tendo uma média de 117 ± 35 µg/m³ durante os meses de agosto de 2014 e julho de 2015 (Morais, 2016). Essa variação da concentração do PTS é mais condizente com os valores encontrados nesse estudo (amostragem em 2018 e 2019) na fração MP₁₀, embora haja uma diferença em valores absolutos pois estamos relatando a concentração de material particulado em frações diferentes (PTS e MP₁₀).

Tabela 3 - Resultados do teste de Mann-Whitney (teste U MW), número de amostras (n) e significância assintótica (teste bicaudal).

Espécies química	n	Teste U MW	teste bicaudal
MP ₁₀ ^a	124	577	0.000
Ca ²⁺	125	576	0.000
Mg ²⁺	125	553	0.001
Na ⁺	125	595	0.000
K ⁺	124	457	0.000
Cl ⁻	95	428	0.001
NO ₃ ⁻	112	325	0.000
SO ₄ ²⁻	117	510	0.000
Al	51	159	0.002
Ba	124	513	0.002
Cu	122	717	0.000
P	125	573	0.000
Zn	55	162	0.001

^a Concentração de MP₁₀ (µg/m³)
nível de significância $p = 0.01$

Tabela 4 - Valores da concentração média de MP₁₀ no Zoológico, Fercal e Rodoviária durante os períodos seco e chuvoso.

Ponto de coleta para os anos de 2018 e 2019	Concentração média de MP ₁₀ (µg/m ³)	
	no período de seca	no período de chuva
Zoológico	30,98 ± 9,33 (n = 12)	13,86 ± 6,53 (n = 44)
Fercal	74,05 ± 20,93 (n = 9)	43,30 ± 18,78 (n = 23)
Rodoviária	65,02 ± 22,69 (n = 17)	41,98 ± 19,23 (n = 19)

n corresponde ao número de amostras coletadas e utilizados nos cálculos das médias.

Para avaliar a variação espacial do MP₁₀ entre as amostras coletadas nas três estações utilizou-se do teste KW e observou-se que as amostras coletadas no Zoológico apresentaram distribuição estatística diferente quando comparadas com as amostras coletadas na Rodoviária e Fercal (por teste KW, Tabela 5 p <0,05). Entretanto, observou-se variação não significativa do MP₁₀ entre as amostras da Fercal e Rodoviária (Tabela 5 p = 0,956).

Tabela 5 - Resultados do Teste de Kruskal Wallis (teste KW), nível de significância (p) entre a Amostra 1 e Amostra 2.

Comparações em pares de estação						
Amostra 1-Amostra 2						
Espécies químicas	Zoo-Fercal		Zoo-Rodoviária		Fercal-Rodoviária	
	teste KW	p	teste KW	p	teste KW	p
MP ₁₀ ^a	53	0.000	54.000	0.000	-0.477	0.956
Ca ²⁺	53.247	0.000	42.896	0.000	10.351	0.245
Mg ²⁺	47.643	0.000	41.463	0.000	6.179	0.483
Na ⁺	46.684	0.000	43.020	0.000	3.664	0.675
K ⁺	45.085	0.000	39.491	0.000	5.593	0.518
Cl ⁻	41.273	0.000	27.992	0.000	13.281	0.116
NO ₃ ⁻	31.128	0.000	24.300	0.001	6.828	0.423
SO ₄ ²⁻	46.726	0.000	31.141	0.000	16.585	0.053
Al	20.831	0.000	9.765	0.049	11.067	0.031
Ba	43.909	0.000	40.694	0.000	3.215	0.711
P	45.409	0.000	46.917	0.000	-1.508	0.863

^a Concentração de MP₁₀ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
nível de significância $p = 0.05$

Em relação às condições climáticas, a Figura 4 mostra uma precipitação total na estação chuvosa de 1677,2 e 1331,6 mm em 2018 e 2019, respectivamente. Além disso, a precipitação total foi de 70,8 e 91,7 mm em 2018 e 2019 de maio a setembro (estação seca), respectivamente. Na comparação com o padrão climatológico de precipitação normal (1981 a 2010), o período chuvoso apresentou superávit de 22% em 2018 e déficit de 3% em 2019. Em contrapartida, o período mais seco apresentou déficits de 37% em 2018 e 13% em 2019. Assim, o período de amostragem apresentou condições mais secas durante a estação seca no DF. Valores máximos de MP₁₀ foram registrados durante o período seco, principalmente na estação Fercal (109,18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em 06/07/2018) e na Rodoviária (124,04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em 09/06/2018) (Figura

7), quando a precipitação total mensal foi inferior a 50 mm (de maio a setembro de 2018 e de junho a outubro de 2019). Esses valores sugerem uma concentração de poluentes no MP₁₀ devido às condições climáticas. A ausência de chuva é um impeditivo de remoção de partículas via processos *rainout* e *washout*. No primeiro as partículas se agregam a gotas de nuvens formando núcleos de condensação e no segundo as partículas são capturadas pela precipitação (Brito et al., 2018).

Na Figura 7 observa-se uma queda significativa nas concentrações de MP₁₀ em dias chuvosos que foi relacionada como resultado da influência do índice de umidade relativa média diária (UR), especialmente em dias com uma UR alta (> 75%), conforme observado na literatura (Li et al., 2018; He et al., 2019; Franzin et al., 2020).

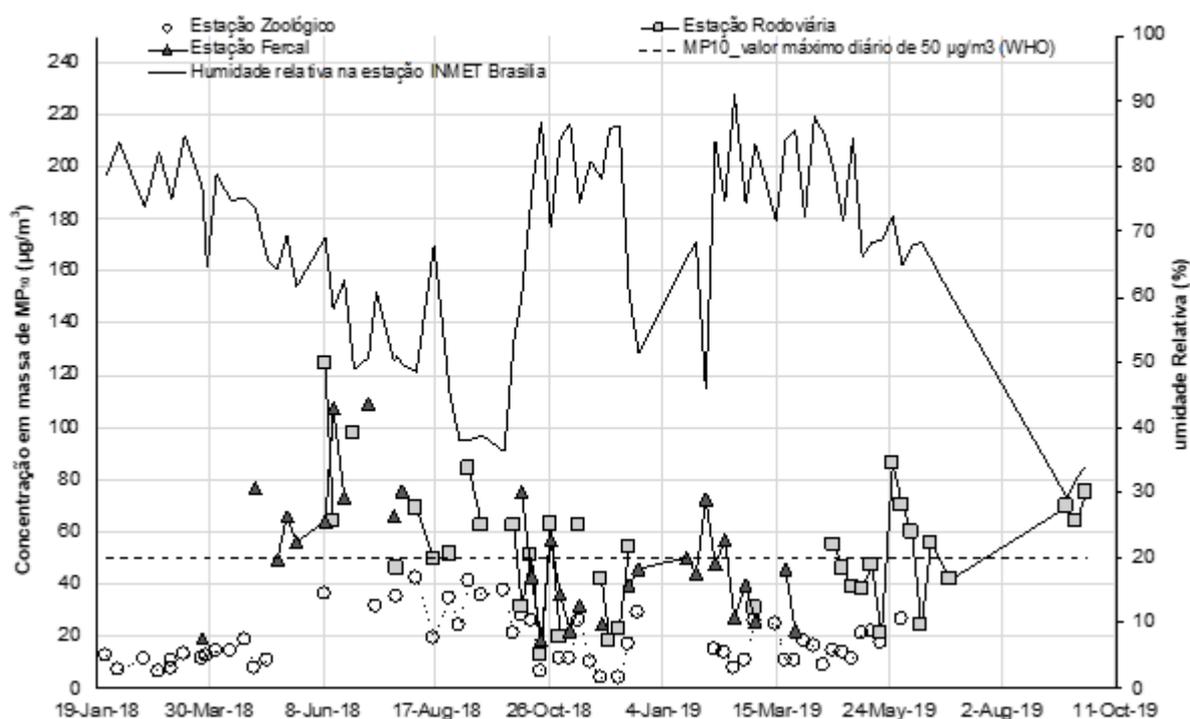


Figura 7 - Variação espaço-temporal das concentrações de MP₁₀ e umidade relativa diária entre janeiro de 2018 e outubro de 2019 nas estações de qualidade do ar do Zoológico, Rodoviária e Fercal (IBRAM 2021) do Distrito Federal, Brasil.

Além disso, 8 e 6 amostras das 32 de MP₁₀ coletadas na estação Fercal durante a estação seca e chuvosa, respectivamente, excederam os valores máximos diários de 50 µg/m³ (Figura7) recomendados pela OMS (WHO, 2005) e pela Resolução Brasileira (CONAMA nº 491/2018). O mesmo comportamento foi observado na estação Rodoviária, onde 13 e 7 amostras das 36 de MP₁₀ coletadas durante a estação seca e chuvosa, respectivamente, ultrapassaram os 50 µg/m³. Os resultados

obtidos no Zoológico estiveram todos baixo do PF de 24horas (<50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Considerando as estações Fercal e Rodoviária, nove amostras excederam 75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, e três amostras apresentaram valores superiores a 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o limite de 24 horas definido pelo CONAMA nº 491/2018 (Tabela 6).

Na Tabela 6 observa-se os padrões de qualidade do ar preconizados pelo CONAMA em um período de 24 horas e anual.

Tabela 6 - Padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA nº491/2018 para concentração de MP.

Poluente Atmosférico	Período de Referência	PI-1	PI-2	PI-3	PF
		$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Material Particulado – MP₁₀	24 horas	120	100	75	50
	Anual	40	35	30	20

6.2 Variação dos íons e elementos solúveis no MP₁₀ em diferentes estações

A variação dos íons e elementos químicos solúveis foi significativamente diferente entre os períodos seco e chuvoso (Tabela 3 p <0,05 teste MW) nos anos amostrados assim como foi observado para o MP₁₀. As maiores concentrações médias foram registradas durante o período seco em todas as estações (Tabela 4), exceto a média alta de concentração do Zn que foi observada durante a estação chuvosa (Tabela 8, $109,4 \pm 129,2 \text{ pg}/\text{m}^3$, n = 8) na estação Rodoviária. Considerando a distribuição espacial de íons e elementos, observou-se que não houve diferença significativa na distribuição de Zn (p = 0,959) e Cu (p = 0,100) do MP₁₀ coletados em todas as estações amostradas. Entretanto, para os demais elementos e íons analisados observou-se que as amostras de MP₁₀ coletadas no Zoológico são significativamente diferentes das amostras coletadas nas estações Rodoviária e Fercal (Tabela 5 p <0,05 teste KW). Embora não observou diferença significativa na distribuição de íons e elementos químicos entre as amostras coletadas na Fercal e Rodoviária (Tabela 5 p > 0,05), exceto a distribuição de Al (Tabela 5, p = 0,031).

Em relação à variação iônica, as menores concentrações médias foram os íons de Cl⁻, K⁺ e Mg²⁺ registrados em todas as estações durante os períodos de seca e chuva (Tabela 7). No entanto, os maiores valores obtidos foram os íons Ca²⁺, SO₄²⁻ e

Na⁺ observados na Fercal e na Rodoviária, principalmente durante a estação seca. Na estação do Zoológico, as amostras foram marcadas por uma alta concentração média de NO₃⁻ e SO₄²⁻, principalmente durante a estação seca. Ferreira (2016) também encontrou altas concentrações de Ca²⁺, SO₄²⁻ e NO₃⁻ no DF durante a estação seca (maio a outubro) em 2015 e 2016, com a concentração da fração grossa de Ca²⁺ variando de 468,82 a 1633,52 ng/m³ nas amostras da Fercal.

Como foi analisado principalmente elementos associados ao carbono total e metais das partículas carbonáticas, os elementos solúveis em água apresentaram baixas concentrações (pg/m³). As partículas carbonáticas adsorvem impurezas de sais e, portanto, são muito solúveis, com uma dissolução pouco dependente do pH (Desboeufs et al., 2005). Nas estações Fercal e Rodoviária, o MP₁₀ é composto basicamente por Al e Ba. Na estação do Zoológico, Al e Zn são mais recorrentes do que Ba, Cu e P (Tabela 7). Silva (2019) utilizou a análise de fluorescência de raios X por energia dispersiva nas amostras de MP₁₀ e PTS coletadas em 2016 e 2017 no DF. Ele obteve predominância de Si, Al e Ba com valores máximos em torno de 59%, 13% e 16%, respectivamente, e os resultados de K e Zn ficaram abaixo de 9%. Porém, elevados valores de Ca (máximo de 29%) foram registrados na fração PTS, mas nas amostras de MP₁₀, este elemento apresentou valores abaixo de 8%.

Tabela 7 - Concentração média, desvio padrão (SD), valores máximos (Máx) e mínimos (Mín) dos elementos químicos obtidos no material particulados atmosférico (MP₁₀) nas estações da Fercal, Rodoviária e Zoológico, no Distrito Federal no período de seca.

Material Particulado Atmosférico (MP ₁₀) coletado no período de seca no Distrito Federal															
Íons/elementos	Estação Fercal					Estação Rodoviária					Estação Zoológico				
	Média	SD	Máx	Mín	n	Média	SD	Máx	Mín	n	Média	SD	Máx	Mín	n
Concentração ng/m ³															
Ca ²⁺	46,8	41,7	136,88	11,49	9	15,08	17,1	71,03	3,39	17	5,70	4,53	15,31	0,29	12
Mg ²⁺	2,3	2,06	7,01	0,40	9	1,06	0,87	3,92	0,29	17	0,55	0,45	1,35	0,04	12
Na ⁺	15,1	11,9	40,37	2,48	9	8,60	4,19	15,57	2,41	17	5,35	3,43	10,68	0,48	12
K ⁺	6,1	6,24	18,76	1,01	9	2,17	1,8	6,94	0,41	17	1,56	1,37	3,85	0,09	11
Cl ⁻	10,7	8,63	28,00	1,25	9	4,06	4,61	16,80	0,29	11	1,33	0,91	3,11	0,53	7
NO ₃ ⁻	11,7	9,33	32,55	1,18	9	7,85	4,67	14,90	1,60	14	8,71	6,99	22,47	0,36	12
SO ₄ ²⁻	41,9	35,8	126,39	9,24	9	9,42	6,53	25,01	2,45	15	8,98	7,81	23,81	1,02	12
pg/m ³															
Al	835,6	652	2177,88	149,21	8	188,92	114	489,06	89,84	12	211,30	159	474,45	12,85	8
Ba	472,6	283	1010,05	107,07	9	241,68	110	445,46	68,69	17	145,91	75,6	262,94	16,75	12
Zn	116,1	81,3	204,53	44,46	3	89,97	71,8	236,79	28,61	9	206,68	249	823,87	18,85	11
Cu	110,6	124	418,65	12,40	9	46,77	39	171,31	9,03	17	130,92	134	487,18	16,32	12
P	107,1	88,1	314,18	4,34	9	109,73	46,6	196,66	32,30	7	61,89	47,1	165,19	2,33	12

Os valores das concentrações dos íons/elementos químicos correspondem à valores subtraídos do valor obtido na amostra branca (Tabelas 6 e 7).

Tabela 8 – Concentração média, desvio padrão (SD), valores máximos (Máx) e mínimos (Mín) dos elementos químicos obtidos no material particulados atmosférico (MP₁₀) nas estações da Fercal, Rodoviária e Zoológico, no Distrito Federal no período de chuva.

Material Particulado Atmosférico (MP ₁₀) coletado no período de chuva no Distrito Federal															
Íons/elementos Concentração ng/m ³	Estação Fercal					Estação Rodoviária					Estação Zoológico				
	Média	SD	Máx	Mín	n	Média	SD	Máx	Mín	n	Média	SD	Máx	Mín	n
Ca ²⁺	10,15	9,7	31,00	0,41	24	6,26	7,24	23,86	0,09	19	0,69	1,82	12,00	0,00	45
Mg ²⁺	0,72	0,71	2,30	0,04	24	0,49	0,54	1,77	0,01	19	0,08	0,23	1,55	0,00	45
Na ⁺	6,31	5,01	19,06	0,96	24	5,19	4,21	12,23	0,31	19	0,99	0,99	3,69	0,06	44
K ⁺	1,33	1,45	4,81	0,09	24	1,11	1,48	5,15	0,02	19	0,12	0,17	0,72	0,00	44
Cl ⁻	4,16	5,22	25,63	0,49	23	1,63	2,03	4,13	0,06	5	0,35	0,34	1,35	0,01	40
NO ₃ ⁻	5,35	5,79	22,04	0,23	20	3,78	5,88	20,99	0,09	15	0,81	1	5,01	0,02	42
SO ₄ ²⁻	12,10	12,4	47,43	0,54	24	5,27	6,22	22,81	0,11	15	0,91	1,06	4,62	0,03	42
pg/m ³															
Al	259,48	212	591,50	19,13	7	149,72	104	326,55	18,29	7	28,75	26,1	74,83	3,11	9
Ba	162,04	158	536,29	9,84	24	126,02	139	272,91	15,34	3	20,96	24,3	90,82	0,32	43
Zn	51,60	64,4	97,15	6,04	2	109,38	129	386,27	5,35	8	31,88	50,3	197,29	0,68	22
Cu	31,32	45	200,07	3,81	22	25,73	28,5	115,04	0,53	18	30,73	41,3	224,82	0,41	44
P	77,00	68	251,28	13,78	24	62,02	60,4	240,69	2,92	19	8,69	8,92	39,37	0,47	44

7 Influência do solo na emissão de íons e elementos químicos

Segundo Contini (2012), baseado em sua origem, os elementos inorgânicos majoritários ou traços que compõem o material particulado podem ser diferenciados em emissão natural (Na, Mg, K, Ca, Si, Al) e antropogênica (V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Pd).

As classes mineralógicas mais comuns no solo são os silicatos, seguido dos aluminatos, aluminossilicatos (partículas com altas concentrações de Al, Si, K e Fe) e carbonatos. Juntos Si, Al e O representam, em massa, 82% dos elementos presentes na crosta terrestre (Mason, 1971), e por isso são comumente associados a ressuspensão de poeira de solo ou estrada (Quijano, et al., 2019; Daniel et al., 2015; Franzin et al., 2019).

Outros elementos como Mg, Al, Ca, Fe e Na também são geralmente associados a crosta terrestre e poeira ressuspensa, de estrada ou solo, pelo vento e tráfego humano e veicular (S. Achilleos et al., 2016; Masri et al., 2015; Chithra and Nagendra, 2013). Logo, as altas concentrações de Al na Fercal, seguido pelo Zoológico e Rodoviária sugerem influência do solo. As suas maiores concentrações na região da Fercal podem estar relacionadas ao local pouco pavimentado e muitas vezes com pavimentação precária, diferente das outras regiões, pela proximidade do equipamento com a estrada DF-150 e pela presença de duas indústrias cimenteiras que usam como matéria prima para a produção de cimento minerais e elementos provenientes da crosta terrestre. Já em comparação com a Rodoviária, o Zoológico apresenta uma área verde com menor quantidade de vias pavimentadas.

O Ba, segundo Biondi (2011), pode estar associado a crosta terrestre e a indústria cimenteira uma vez ele é um metal alcalino terroso de ocorrência natural no solo, é constituinte de carbonatos, sulfatos e silicatos e ocorre como substituto isomórfico de elementos como K^+ e Ca^{2+} , um dos principais elementos de interesse nos minérios extraídos e usados em plantas cimenteiras e pode indicar fontes de emissão de MP_{10} .

O Cl^- , além de ser comumente usado como marcador de queima de biomassa junto com o K^+ , também pode ser de fonte mineral e crosta terrestre (Franzin et al., 2019).

8 Íons e elementos químicos como marcadores antropogênicos de fontes

8.1 Produção cimenteira

A região da Fercal apresentou, em sua maioria, as maiores concentrações dos analitos, tanto no período de seca quanto no período de chuva, além da influência do solo, isso também pode estar associada à presença de duas indústrias cimenteiras na região. O cimento industrial tem sua composição comum definida por sulfato de cálcio (CaSO_4 nas formas hidratado ou anidro) e principalmente clínquer, uma mistura precisamente especificada de matérias-primas contendo elementos, geralmente expressos como óxidos (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3), com ocorrência de minerais como a belita (Ca_2SiO_4), alita (Ca_3SiO_5) e pequenas quantidades de outros materiais contendo alumínio e ferro (Rego et al., 2021).

Elementos provenientes da ressuspensão de areia, como Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} e Ca^{2+} são comumente emitidos pela produção cimenteira que utilizam de vários componentes provenientes da crosta terrestre (Ferreira, 2016), estes passam por vários processos de operações unitárias onde muitas vezes geram resíduos que circulam no meio ambiente e na atmosfera.

O sulfato é um íon marcador da indústria cimenteira como produto de reações químicas (Gupta et al., 2012; Viana et al., 2008; Wang et al., 2015, 2005), e também um subproduto mais presente na combustão de óleos pesados, podendo ser emitido através de processos antropogênicos, como atividades industriais que exigem altas temperaturas e que são responsáveis também pela emissão de partículas com traços de Al (Quijano, et al., 2019; Ferreira, 2016) como é o caso de indústrias cimenteiras que comumente utilizam fornos rotativos para a queima de resíduos alcançando temperaturas de 1400 °C, sugerindo a maior concentração desses analitos na região quando comparadas as outras. O P, segundo Franklin et al., (2011), também é um indicador de emissões industriais.

Como outra forma de avaliar a influência das cimenteiras nas partículas do Distrito Federal, estabeleceu-se uma razão entre os íons Mg^{2+} e Ca^{2+} , pois esses também são associados na literatura com a suspensão de solo local pelo vento (Souza et al., 2014; S. Achilleos et al., 2016; B. Jancsek-Turóczi et al., 2013; Masri et al., 2015; Chithra and Nagendra, 2013).

As razões $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ calculadas para o MP_{10} em cada local para cada período são apresentadas na figura 8.

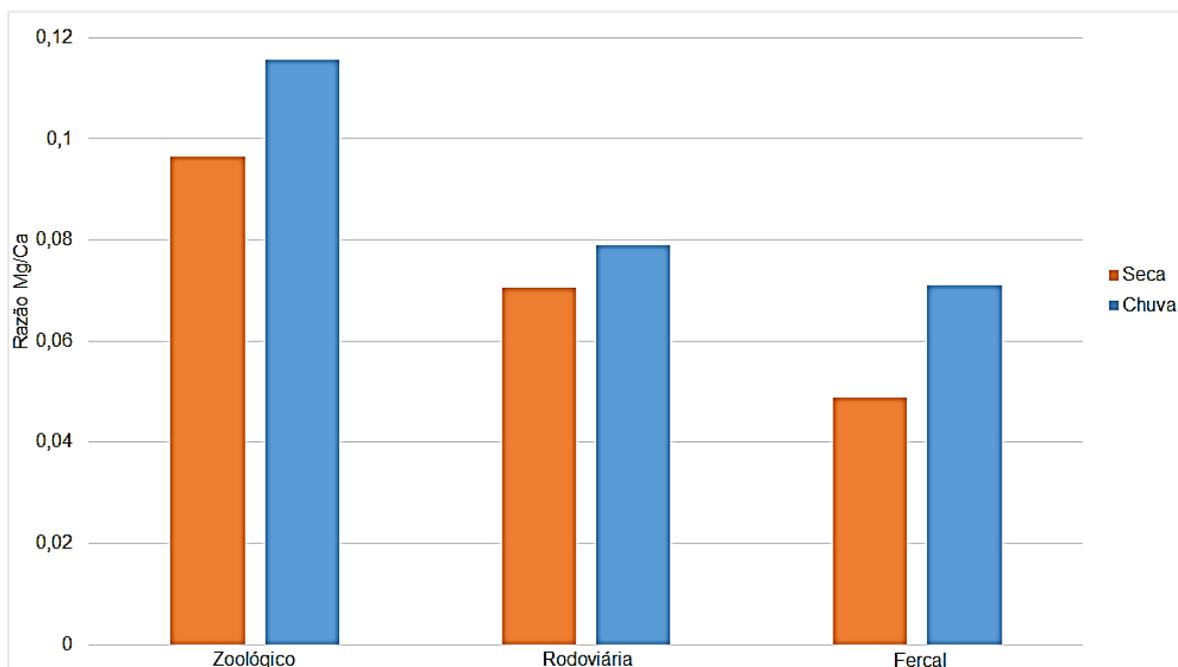


Figura 8 – Variação da razão Mg^{2+} / Ca^{2+} nas amostras de MP_{10} coletadas no Zoológico, Rodoviária e Fercal no período de seca e chuva entre 2018 e 2019 no Distrito Federal.

De acordo com a Figura 8 observa-se que as razões Mg^{2+} / Ca^{2+} foram maiores no período de chuva do que no período de seca. Isso ocorreu devido a diminuição significativa das concentrações de Ca^{2+} em relação às concentrações do Mg^{2+} no período chuvoso. Entre os períodos de seca e chuva observou-se as seguintes diminuições da concentração de Ca^{2+} : de 3 vezes na Rodoviária, 5 vezes na Fercal e 9 vezes no Zoológico. Já as concentrações de Mg^{2+} apresentaram uma diminuição de 2 vezes na Rodoviária, 3 vezes na Fercal e 7 vezes no Zoológico. Observa-se a influência da chuva na diluição das concentrações de Mg^{2+} e principalmente Ca^{2+} em todas as estações. A menor razão na Fercal provavelmente se dá pelo aporte de cálcio que reduz a razão Mg/Ca . No trabalho de Ferreira (2016) o material particulado fino, as razões Mg^{2+} / Ca^{2+} foram maiores no período de chuva, e a Fercal também apresentou as menores razões, assim como observado neste trabalho.

8.2 Indicadores de queimada

O íon K^+ no MP_{10} pode ser originado de plantas uma vez que é um dos constituintes da clorofila (Quijano, et al., 2019) e sua variação no material particulado atmosférico é um importante marcador de queima de biomassa (Miguel e Allen, 1995; Squizzato et al., 2016; Wang et al., 2005) e no cerrado essa queima também se

relaciona com a variação do íon Cl^- (Miguel e Allen, 1995; Yamasoe et al., 2000). Li et al. (2003) relatou, em seu trabalho na África, que mais partículas de KCl ocorrem em queimadas recentes, já em queimadas mais antigas, partículas de K_2SO_4 e KNO_3 são mais presentes. Durante o transporte, a oxidação fotoquímica e as reações de fase aquosa entre as partículas de KCl e SO_2 podem formar K_2SO_4 particulado e liberar HCl gasoso. A formação do KNO_3 provavelmente resultou da reação do KCl com o HNO_3 gasoso que se formou através da reação fotoquímica do NO_x emitido pelos incêndios.

Yamasoe et al. (2000) observou uma alta abundância de sais de potássio em incêndios em vegetação na Bacia Amazônica e relatou que K^+ , Cl^- e SO_4^{2-} foram as espécies dominantes nas partículas de aerossol nas plumas destes incêndios.

O Na^+ costuma estar associado a fontes locais como poeira do solo ou lenha para pizzarias e churrascarias (Vieira-Filho et al., 2013), e junto do Cl^- são marcadores associados ao spray marinho (Brito et al, 2018; Franklin et al., 2011), no entanto, essa fonte é remota no DF uma vez que está a mais de 1000 km da zona costeira e a uma altitude de mais de 1000 metros.

Através do Programa de Queimadas do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) obteve-se o número de focos ativos de queimadas no Distrito Federal nos meses dos anos de 2018 e 2019, quando foram coletadas as amostras deste trabalho. A Figura 9 apresenta esses números, os valores de mínimo, máximo e média que levam em consideração os valores desde 1998. É possível observar que os focos de queimada no DF ocorreram nos períodos de seca, sendo de maio até setembro para 2018 e de junho até outubro para 2019, meses em que houve pouca ou nenhuma precipitação acumulada.

Ano	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Mai	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro	Total
2018	-	-	-	-	2	1	29	15	41	-	-	-	88
2019	4	1	-	-	-	6	30	29	116	27	-	-	213
Máximo*	4	5	2	8	22	78	100	197	204	51	6	2	613
Média*	2	2	1	3	7	14	38	63	59	16	2	1	197
Mínimo*	1	1	1	1	1	1	4	9	3	1	1	1	45

Figura 9 - Número do total de focos ativos no Distrito Federal nos anos de 2018 e 2019, detectados pelo satélite de referência em cada mês. Disponível em: <http://queimadas.dgi.inpe.br/queimadas/portal-static/estatisticas_estados/> Acesso em maio de 2020.

A influência dessas queimadas no material particulado das regiões estudadas pode ser observada através da variação de concentrações dos íons marcadores de queima de biomassa. No Zoológico existe uma tendência de aumento desses íons nos meses de foco de queimadas, de maio a setembro de 2018 atingindo picos máximos em julho para K^+ (3,85 ng/m^3) e agosto para Cl^- (3,11 ng/m^3) (Figura 10). Essas concentrações, principalmente as de K^+ , diminuem em períodos de chuva. No começo de junho de 2019 as concentrações destes íons aumentam, atingindo os maiores picos de concentração para 2019, 0,71 ng/m^3 para K^+ e 1,67 ng/m^3 para Cl^- , visto que não houve coleta nos meses seguintes.

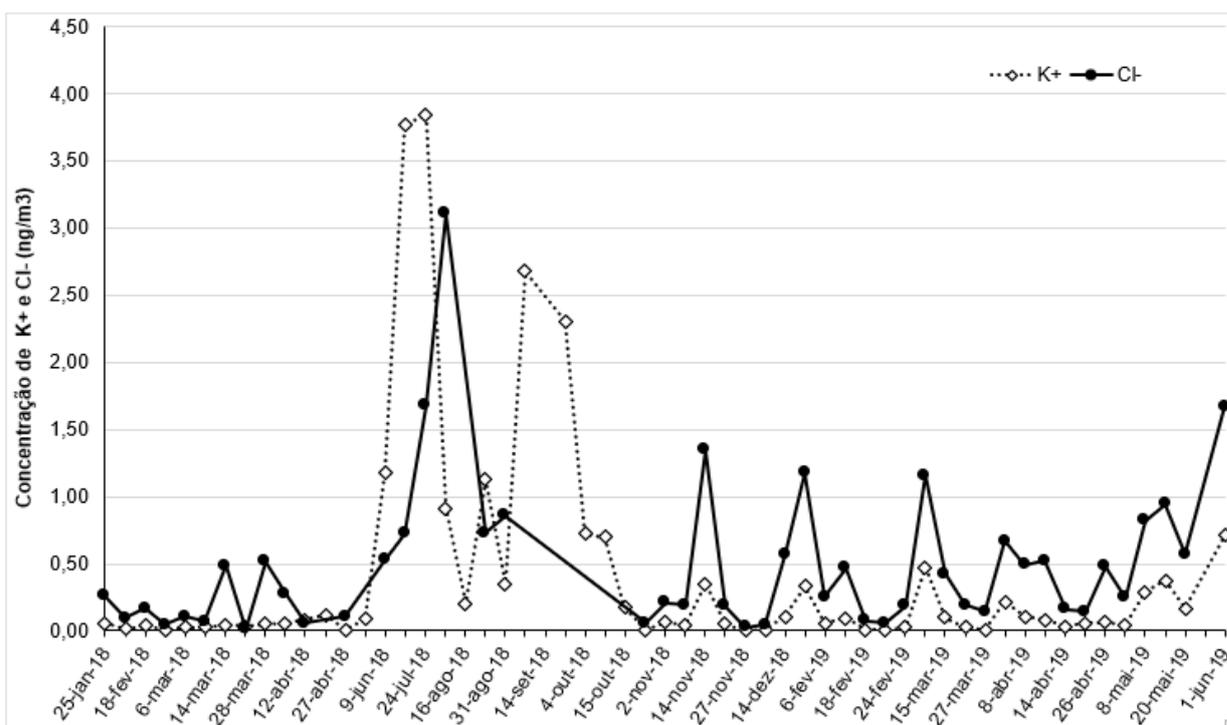


Figura 10 – Variação temporal das concentrações dos íons K^+ e Cl^- (ng/m^3) no MP_{10} coletado na estação do Zoológico entre 2018 e 2019 no Distrito Federal.

Já na região da Fercal, observou-se uma variação conjunta das concentrações de Cl^- e K^+ (Figura 11) com os maiores valores registrado nesta estação com concentrações máximas de Cl^- (28,0 ng/m^3) em junho de 2018 e de K^+ (18,8 ng/m^3) em julho de 2018 quando foi registrado déficits de 37% em relação ao período seco da normal climatológica descrito acima em 2018. Como não houve amostragem pelo IBRAM nos meses de agosto e setembro de 2018, meses com pico de queimadas, não foi possível observar a variação destes íons, entretanto há uma ascensão destes

nos meses de janeiro e fevereiro de 2019, justamente os meses em que foram identificados focos de queimadas nesse ano.

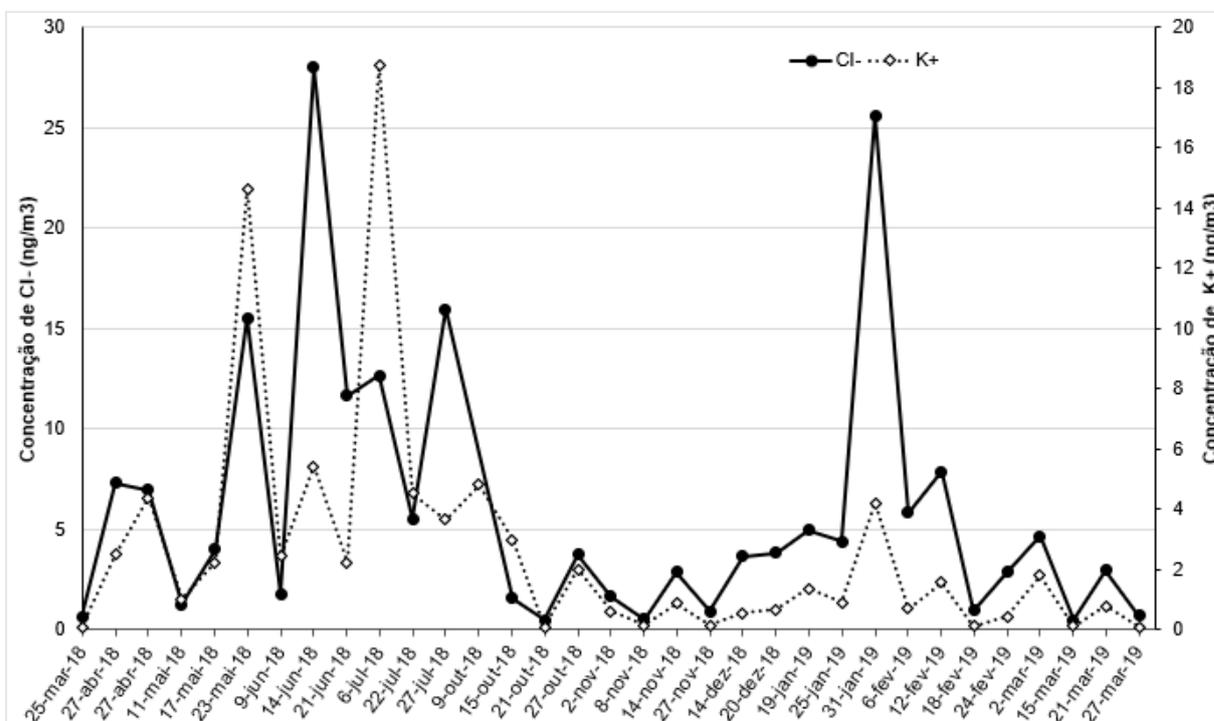


Figura 11 - Variação temporal das concentrações dos íons K⁺ e Cl⁻ (ng/m³) no MP₁₀ coletado na estação da Fercal entre 2018 e 2019 no Distrito Federal.

Na Rodoviária, pela baixa quantificação de Cl⁻, não foi possível observar uma variação conjunta com o íon K⁺, entretanto pelo gráfico da Figura 12 é possível observar variação significativa da concentração do íon K⁺ nos meses em que foram detectados focos de queimadas. Além disso, as concentrações desses íons atingem valores máximos maiores (Cl⁻ 16,80 ng/m³ e K⁺ 6,94 ng/m³ em junho de 2018) do que os valores máximos observados na estação do Zoológico no período de seca.

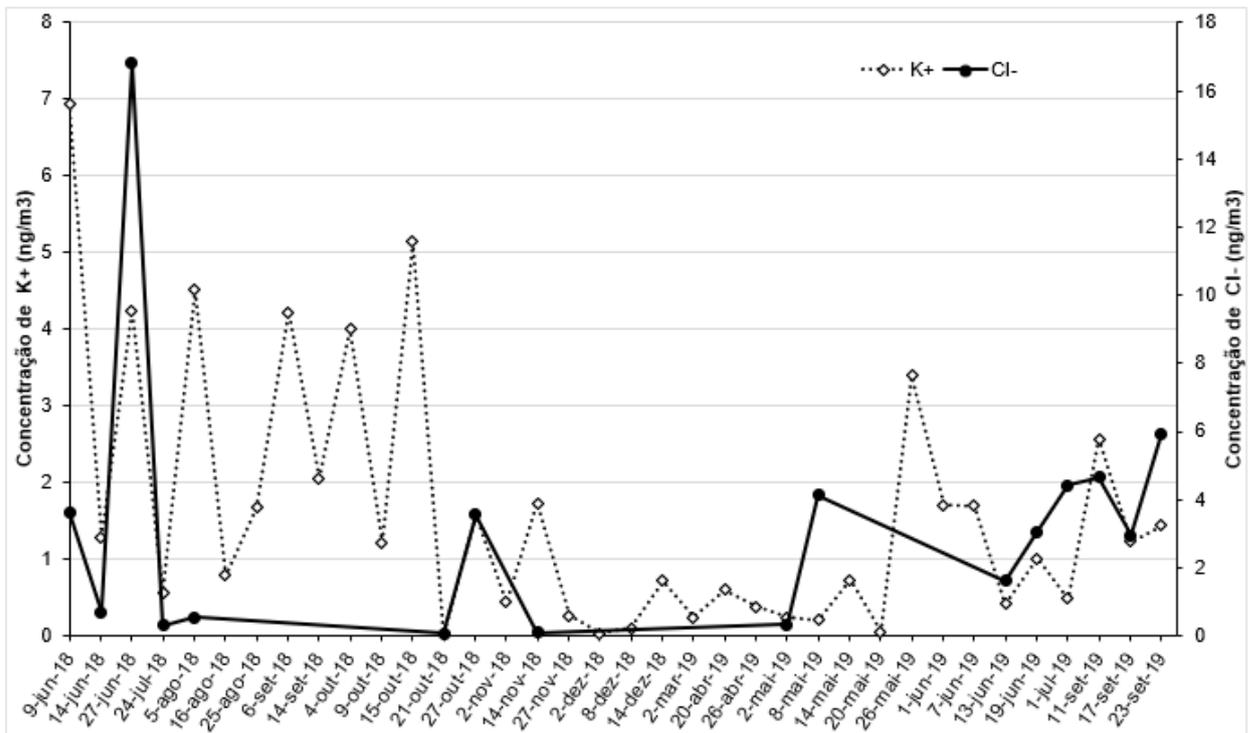


Figura 12 - Variação temporal das concentrações dos íons K⁺ e Cl⁻ (ng/m³) no MP₁₀ coletado na estação da Rodoviária entre 2018 e 2019 no Distrito Federal.

A Figura 13 a seguir apresenta uma razão entre as concentrações médias de K⁺ na seca/K⁺ na chuva para cada região. Valor desta razão acima de 1 indica maior concentração de K⁺ no período de seca e isso foi observado para todas as regiões amostradas neste trabalho, entretanto, um valor alto de 13 foi registrado na região do Zoológico.

Razão K⁺ seca/ K⁺ chuva

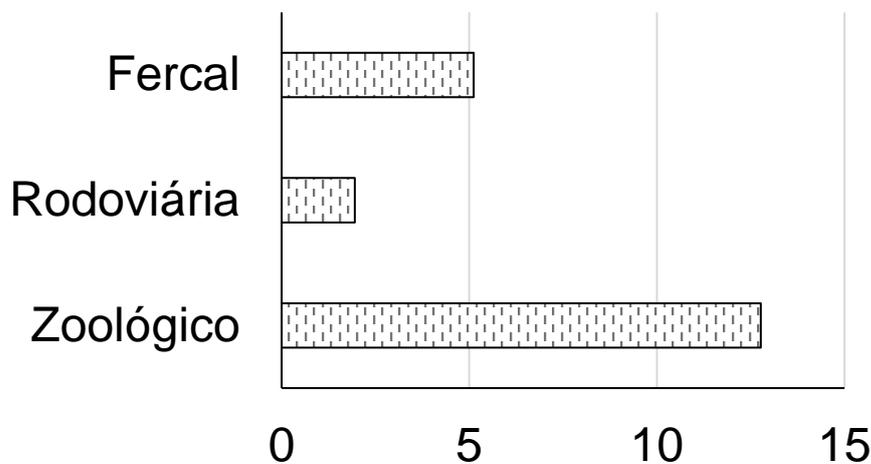


Figura 13 – Variação da razão K⁺ seca/ K⁺ chuva nas amostras de MP₁₀ coletadas no Zoológico, Rodoviária e Fercal entre 2018 e 2019 no Distrito Federal.

A Rodoviária é uma área mais urbanizada localizada no centro do Distrito Federal, onde há menos vegetação e, talvez, menor circulação de vento e por isso apresentou o menor valor desta razão. Por outro lado, as altas razões encontradas no Zoológico e na Fercal podem ser um indicativo de que essas duas regiões sofrem maior influência das queimadas do Cerrado.

8.3 Influência da frota automotiva

Em áreas influenciadas pelo tráfego de veículos, é provável que o desgaste dos freios seja a principal fonte de Ba na atmosfera, uma vez que é empregado sob a forma de sais na composição de pastilhas de freio e junto do Cu também é associado a emissões veiculares pelo desgaste de freios e pneus. Além disso, a espécie Ba é associada às emissões de escapamento veicular, pois o sulfato de bário (BaSO_4) é usado no combustível para suprimir a produção de fumaça e a abrasão do motor de veículos movidos a diesel (Hung-Lung e Yao-Sheng, 2009; Pant e Harrison, 2013; Mendonça 2013). Portanto, as altas concentrações de Ba na Fercal (valor médio $246,73 \text{ pg/m}^3$), seguido da Rodoviária (valor médio $180,64 \text{ pg/m}^3$) e Zoológico (valor médio $48,22 \text{ pg/m}^3$) sugerem aportes do solo e de emissões veiculares.

O Zn e Cu são de origem antropogênica, o Zn é um componente comum de óleo, ademais veículos a motor podem emitir estes metais devido ao atrito e desgaste de freios e motores a diesel, além de processos industriais (Contini, 2012; S. Achilleos et al., 2016; Quijano, et al., 2019; Masri et al., 2015; Daniel et al., 2015; E. Manoli et al., 2002). De acordo com a Tabela 6, as maiores médias de Cu e Zn foram registradas no período de seca no MP_{10} do Zoológico, seguido pela Fercal e depois Rodoviária, entretanto no período de chuva a concentração destes elementos no Zoológico e na Fercal diminuem bastante, enquanto que a de Zn aumenta na Rodoviária e a de Cu tem uma menor diminuição. Se formos analisar pela média geral, levando em consideração ambos os períodos amostrados temos um valor médio de Zn de $99,10 \text{ pg/m}^3$ na Rodoviária seguida por $90,29 \text{ pg/m}^3$ na Fercal e $90,14 \text{ pg/m}^3$ no Zoológico, indicando a maior influência de veículos a motores na estação da Rodoviária.

Atualmente o Distrito Federal conta com uma frota automotiva de 1.900.313 (DENATRAN, 2020) e fontes veiculares são geralmente relacionadas às emissões de

íons NO_3^- e SO_4^{2-} os quais podem ser registrados no material particulado atmosférico (Allen et al., 2010; Almeida et al., 2005; Querol et al., 2001; Wang et al., 2015).

Nos anos de 2018 e 2019, os maiores valores dos íons de NO_3^- (variando de 0,23 a 32,55 ng/m^3) e SO_4^{2-} (variando de 0,54 a 126,39 ng/m^3) foram registrados no MP_{10} da Fercal (Figura 14), apresentando esses íons a mesma tendência.

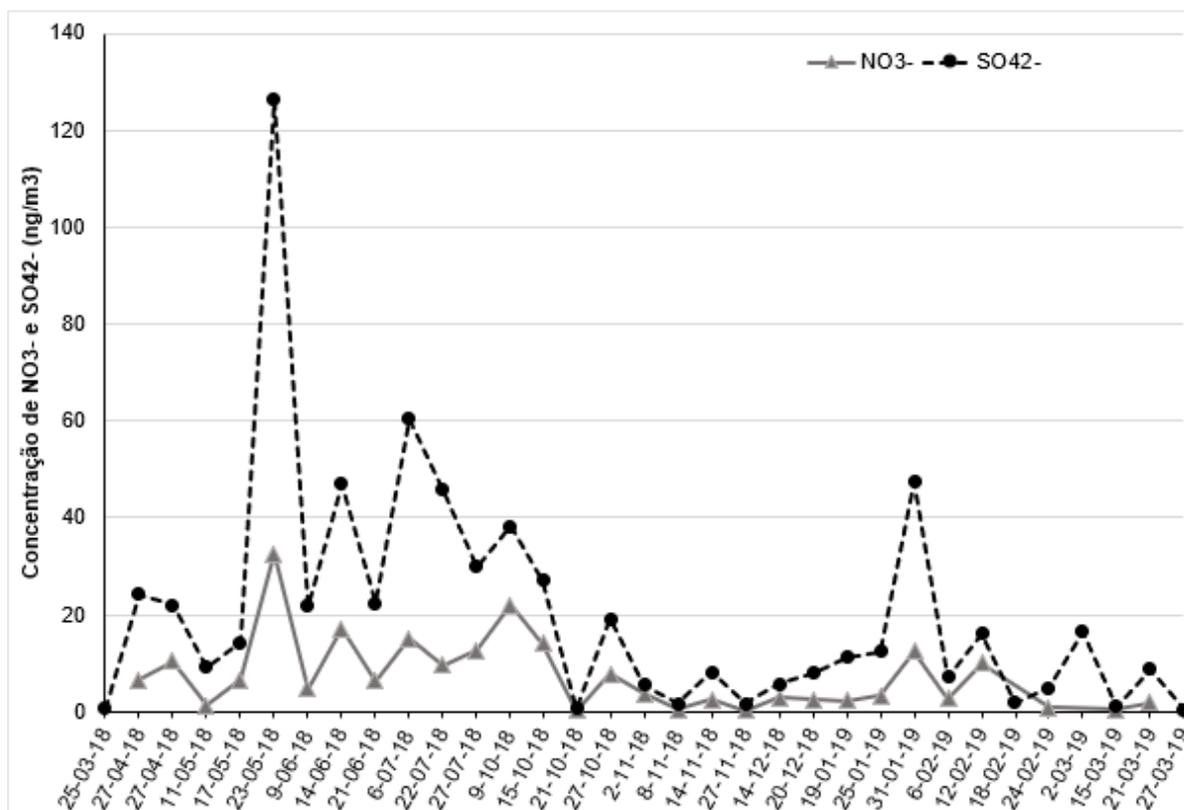


Figura 14 - Variação temporal das concentrações dos íons NO_3^- e SO_4^{2-} (ng/m^3) no MP_{10} coletado na estação da Fercal entre 2018 e 2019 no Distrito Federal.

Os menores valores dos íons de NO_3^- e SO_4^{2-} foram registrados na Rodoviária e Zoológico (Figura 15 e 16, respectivamente). Na Rodoviária, o fluxo de veículos é constante durante quase todo o ano e devido a isso registrou-se concentrações máximas de 25,01 ng/m^3 para SO_4^{2-} em junho 2018 e 20,99 ng/m^3 para NO_3^- em outubro 2018. Entretanto, nota-se uma diminuição nas concentrações desses íons entre os meses de novembro de 2018 a março de 2019, correspondente ao período de férias escolares e coletivas quando o fluxo de veículo diminui nessa região, nos meses de janeiro e fevereiro de 2019 não foram feitas coletas, mas a partir de março as concentrações vão aumentando com a volta do período letivo, demonstrando assim uma possível relação entre a queima de combustíveis de fontes móveis e a emissão de partículas no ar.

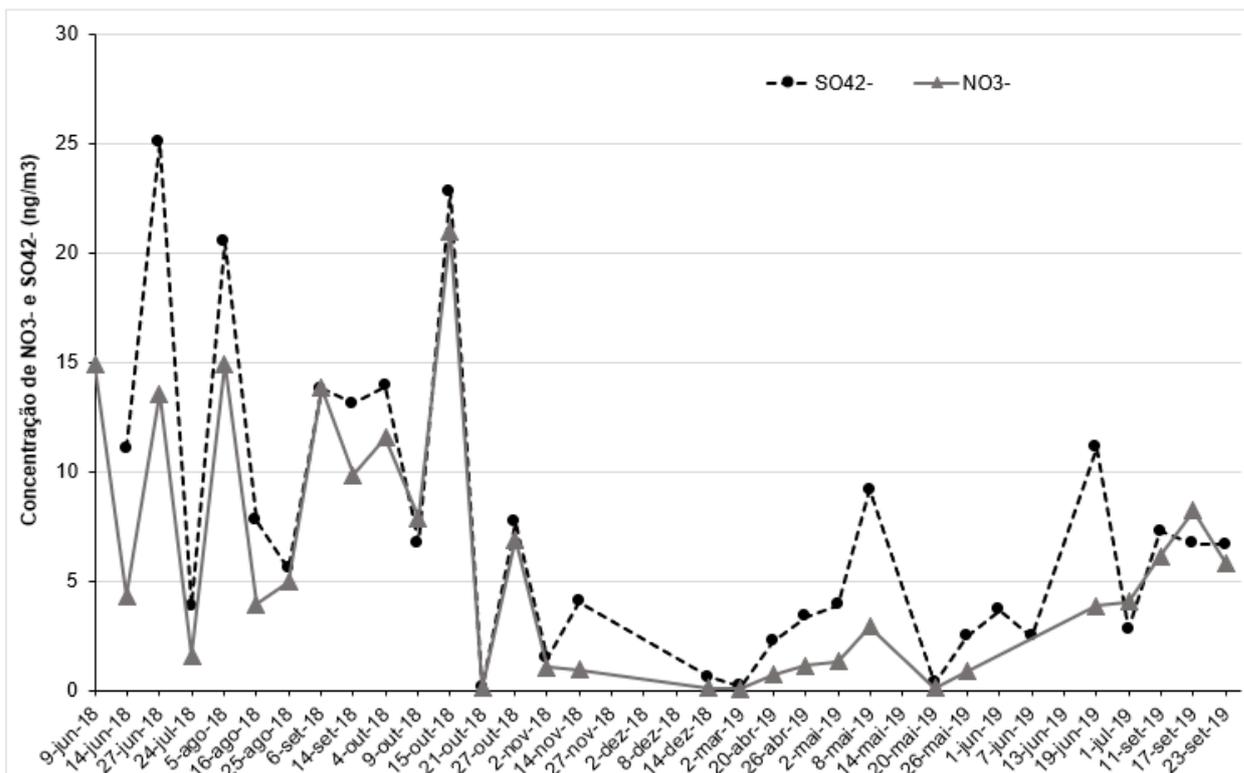


Figura 15 - Variação temporal das concentrações dos íons NO_3^- e SO_4^{2-} (ng/m^3) no MP_{10} coletado na estação da Rodoviária entre 2018 e 2019 no Distrito Federal.

Como visto anteriormente as concentrações de SO_4^{2-} e NO_3^- na Fercal são maiores que nas outras regiões, mesmo a Rodoviária tendo um maior fluxo veicular, isso se dá devido ao aporte destes íons proveniente de outras fontes como a crosta terrestre e a indústria cimenteira, principalmente de SO_4^{2-} como pode-se observar na Figura 14 os maiores valores de concentração.

No Zoológico, ainda que o ponto de coleta esteja na parte interna, paralela à essa estação tem a DF-051 ou Estrada Parque Guar (EPGU) que também tem fluxo intenso. E de acordo com a Figura 16 observa-se maiores valores dos íons NO_3^- e SO_4^{2-} entre os meses de junho a outubro de 2018.

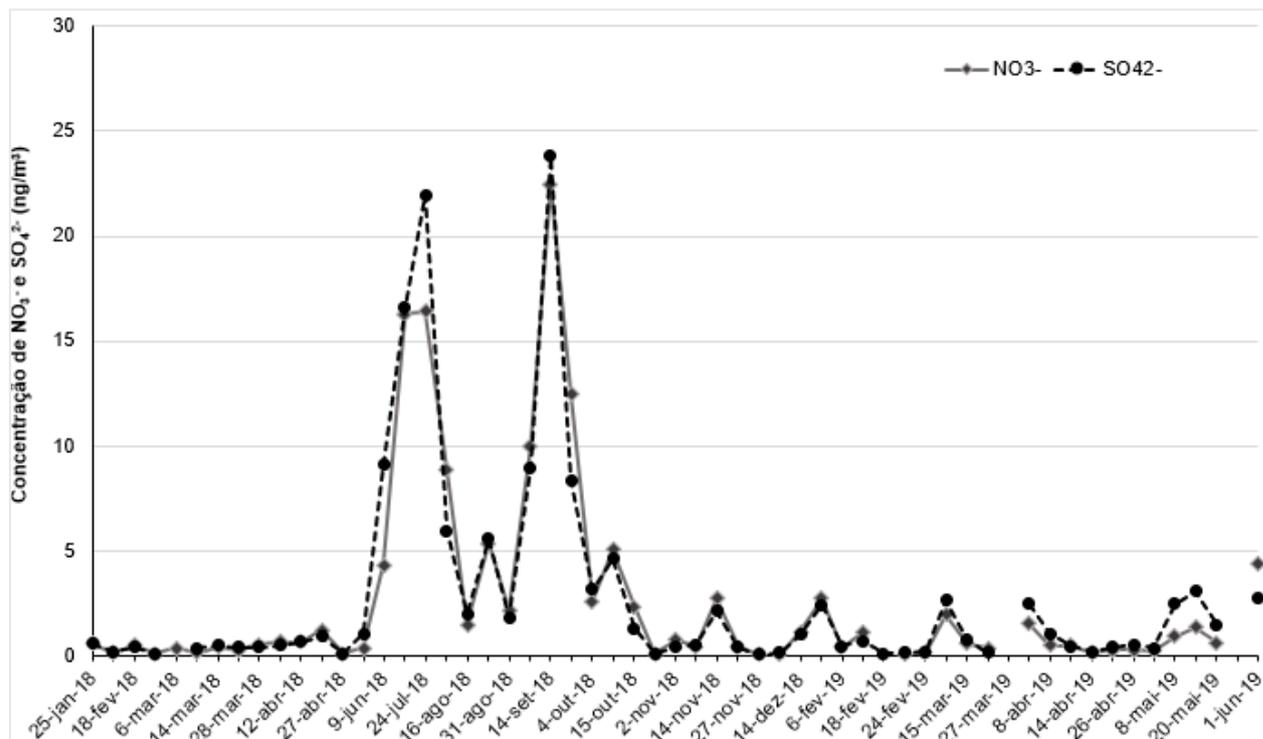


Figura 16 - Variação temporal das concentrações dos íons NO₃⁻ e SO₄²⁻ (ng/m³) no MP₁₀ coletado na estação do Zoológico entre 2018 e 2019 no Distrito Federal.

Entre os meses de junho e final de setembro/começo de outubro ocorrem as férias escolares de meio de ano e diferente das férias de final de ano, a população tende a ficar pela cidade e acabam procurando formas de lazer como visitas ao Zoológico, o que aumenta consideravelmente o fluxo de veículos na região durante esse período e sugere maiores concentrações destes íons.

A razão em massa NO₃⁻/SO₄²⁻ é comumente usada para indicar as contribuições relativas ao material particulado de fontes móveis versus fontes estacionárias (Huang et al., 2016; J. Cao et al., 2009; Wang et al., 2015), para verificar a influências desses tipos de fonte no MP₁₀ do DF realizou-se o cálculo para cada ponto de amostragem em cada época. Por esse critério, razões com valores menores demonstram prevalência de fontes estacionárias, enquanto que valores maiores implicam maior influência de fontes móveis.

Pelos valores da Tabelas 5 e 6, é possível ver que em todos os pontos, a média de concentração de SO₄²⁻ foi maior que NO₃⁻, diferentemente do que foi encontrado por Ferreira (2016) que obteve para a fração grossa valores de NO₃⁻ maiores que de SO₄²⁻, tanto no período de seca quanto no período de chuva, com exceção da Fercal,

demonstrando que para essa região as fontes estacionárias contribuem mais, enquanto que para as outras regiões há maior contribuição de fontes móveis. Neste trabalho as menores razões foram obtidas para a região da Fercal, sendo 0,28 e 0,44, para o período de seca e de chuva respectivamente, destacando a influência das indústrias cimenteiras na região. Para as outras regiões esse valor é maior, uma vez que estão mais distantes dessas indústrias, na Rodoviária os resultados são 0,83 e 0,71 e para o Zoológico 0,97 e 0,90, nos períodos de seca e de chuva respectivamente.

A formação de nitrato e sulfato em partículas grossas é uma importante forma de remoção dos principais gases poluentes (NO_x e SO_2) (Kai et al., 2007). A maior concentração de sulfato pode ser explicada pela oxidação de SO_2 em SO_4^{2-} através de uma reação fotoquímica que é fortemente influenciada pela radiação solar e altas temperaturas, principalmente no período de seca (Sun et al., 2004; Wang et al., 2005; Zhang et al., 2013a, 2013b; Quan et al., 2008) além de que é emitido durante os processos de combustão industrial, combustão de combustível fóssil, queima de carvão e emissões veiculares (Han et al. 2008). Já o NO_3^- é produzido pela oxidação de óxidos de nitrogênio que vêm principalmente da exaustão de veículos, indústrias de fertilizantes, processos de combustão industrial e atividades agrícolas (Wang et al., 2006) e sua concentração varia bastante, uma vez que a partição entre as fases gasosa e particulada é fortemente afetada pela temperatura e umidade relativa (UR); em baixa UR e alta temperatura, como é o caso do clima do Distrito Federal, é favorável a dissociação do gás NH_4NO_3 em HNO_3 e NH_3 e portanto o nitrato pode estar presente no MP_{10} pela reação do HNO_3 e partículas da crosta terrestre, como o NaCl (Russell et al., 1983; Liu et al., 2008; S. Achilleos et al., 2016).

A relação entre umidade relativa e os íons SO_4^{2-} e NO_3^- é apresentada na Figura 17 abaixo, através dela é possível confirmar que durante alta umidade relativa há uma diminuição nas concentrações destes íons e um provável aumento de grandes quantidades de poluentes químicos da fase gasosa (SO_2 e NO_x).

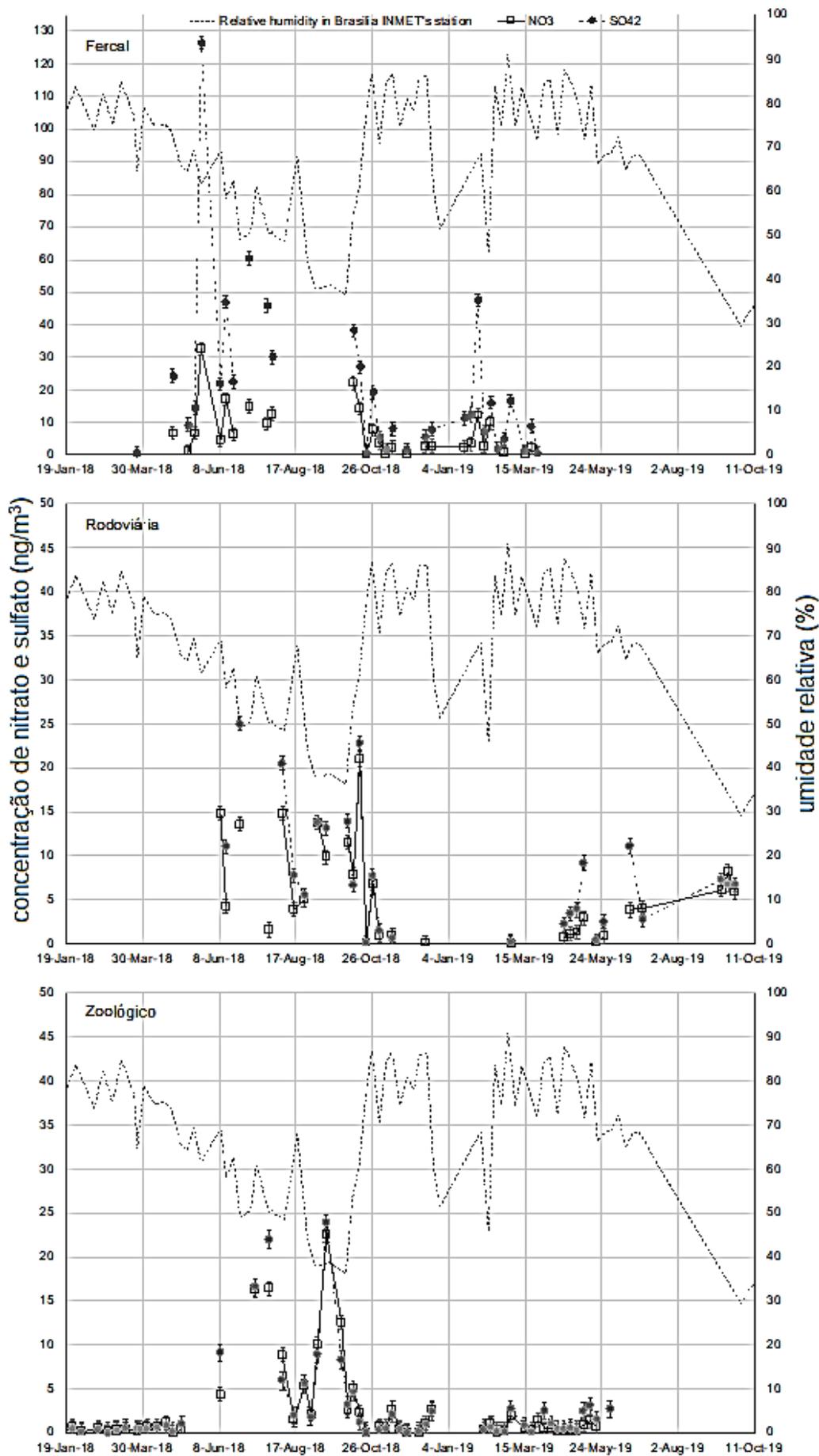


Figura 167 - Variação temporal das concentrações de umidade relativa (UR), sulfato (SO₄²⁻) e nitrato (NO₃⁻) (ng/m³) em amostras MP₁₀ durante janeiro de 2018 e outubro de 2019 no Distrito Federal.

9 Correlação de Spearman

A correlação de Spearman foi usada para avaliar a relação de força e direção das espécies químicas e variáveis meteorológicas. Os valores negativos indicam que se uma variável aumenta, a outra diminui. E os valores positivos indicam uma relação direta proporcional. O valor da significância para esse coeficiente de correlação foi feito para os níveis de 0,05 e 0,01; portanto, pode ser concluído que existe um relacionamento significativo para valores menores do que estes. A tabela 9 apresenta os resultados desta correlação.

Tabela 9 - Correlação de Spearman (r_s) entre os elementos e íons e os parâmetros meteorológicos (precipitação - PPT, temperatura - T, umidade relativa - UR).

		MP ₁₀	Al	Ba	Cu	P	Zn	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PPT	T	UR
MP ₁₀	Correlação	1.00															
	p																
	N	124															
Al	Correlação	.795**	1.00														
	p	0.00															
	N	51	51														
Ba	Correlação	.953**	.860**	1.00													
	p	0.00	0.00														
	N	123	51	124													
Cu	Correlação	.554**	.586**	.694**	1.00												
	p	0.00	0.00	0.00													
	N	121	50	121	122												
P	Correlação	.883**	.634**	.893**	.611**	1.00											
	p	0.00	0.00	0.00	0.00												
	N	124	51	124	122	125											
Zn	Correlação	.676**	.482**	.785**	.747**	.775**	1.00										
	p	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00											
	N	55	31	55	55	55	55										
Ca ²⁺	Correlação	.946**	.860**	.966**	.641**	.906**	.781**	1.00									
	p	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00										
	N	124	51	124	122	125	55	126									
Mg ²⁺	Correlação	.936**	.846**	.972**	.686**	.935**	.806**	.982**	1.00								
	p	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00									
	N	124	51	124	122	125	55	126	126								
Na ⁺	Correlação	.933**	.755**	.958**	.650**	.932**	.748**	.941**	.966**	1.00							
	p	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00								
	N	124	51	124	122	125	55	125	125	125							
K ⁺	Correlação	.922**	.855**	.968**	.726**	.919**	.864**	.972**	.982**	.952**	1.00						
	p	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00							
	N	123	50	123	121	124	54	124	124	124	124						
Cl ⁻	Correlação	.866**	.685**	.854**	.537**	.800**	.691**	.874**	.867**	.888**	.862**	1.00					
	p	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00						
	N	94	33	94	93	95	35	95	95	95	95	95					
NO ₃ ⁻	Correlação	.800**	.747**	.879**	.753**	.825**	.850**	.871**	.895**	.863**	.918**	.852**	1.00				
	p	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00					
	N	111	48	112	110	112	53	112	112	112	111	88	112				
SO ₄ ²⁻	Correlação	.864**	.804**	.915**	.674**	.854**	.848**	.943**	.936**	.893**	.943**	.886**	.930**	1.00			
	p	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
	N	116	50	117	115	117	54	117	117	117	116	91	110	117			
PPT	Correlação	-.417**	-.278*	-.461**	-.412**	-.376**	-.525**	-.410**	-.444**	-.435**	-.448**	-.391**	-.410**	-.395**	1.00		

	p	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
	N	124	51	124	122	125	55	126	126	125	124	95	112	117	126		
T	Correlação	0.08	-0.20	0.10	.201*	0.13	.303*	0.04	0.08	0.15	0.09	0.04	0.16	0.10	-0.15	1.00	
	p	0.35	0.17	0.25	0.03	0.14	0.02	0.67	0.39	0.09	0.33	0.71	0.09	0.27	0.09		
	N	124	51	124	122	125	55	126	126	125	124	95	112	117	126	126	
UR	Correlação	-.607**	-.317*	-.674**	-.568**	-.559**	-.659**	-.604**	-.646**	-.627**	-.663**	-.603**	-.679**	-.617**	.739**	-.304**	1.00
	p	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	N	124	51	123	121	124	55	124	124	124	123	94	111	116	124	124	124

** . A correlação é significativa no nível 0,01 (bicaudal).

* . A correlação é significativa no nível 0,05 (bicaudal)

De acordo com a Tabela 9 observa-se correlação de Spearman negativa de MP_{10} com precipitação diária ($r_s = -0,417$, $p < 0,01$, $n = 124$) e umidade relativa ($r_s = -0,607$, $p < 0,01$, $n = 124$) confirmando a influência do índice de umidade relativa média diária (UR), especialmente em dias com uma UR alta ($> 75\%$), na queda das concentrações de MP_{10} em dias chuvosos, uma vez que eventos de chuva podem remover partículas atmosféricas por meio de processos de rainout e washout, citados anteriormente. Elementos e íons também apresentaram correlação negativa com precipitação diária ($-0,525 \leq r_s \leq -0,278$, $p < 0,01$) e umidade relativa ($-0,679 \leq r_s \leq -0,317$, $p < 0,01$). Além disso, a correlação de Spearman negativa entre a UR e o NO_3^- ($r_s = -0,679$, $p = 0,00$) e SO_4^{2-} ($r_s = -0,617$, $p = 0,00$) e a falta de correlação desses íons com a temperatura indicam a mesma fonte de nitrato e sulfato, provenientes principalmente de exaustões veiculares ou industriais, pois a mesma distribuição temporal desses íons foi registrada em todas as estações com valores máximos registrados na estação seca quando a UR estava abaixo de 70% (Figura 16). A formação secundária de sulfato e nitrato é atribuída principalmente à transformação aquosa heterogênea aumentada de SO_2 e NO_x sob alta umidade relativa (UR).

As altas correlações entre os elementos Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} e Ba ($0,915 \leq r_s \leq 0,982$, $p < 0,01$) corroboram com emissão destes elementos pela ressuspensão de solo e pela indústria cimenteira que utilizam de vários componentes provenientes da crosta terrestre (Ferreira, 2016). Estes elementos também estão correlacionados com o Cl^- , porém com menores valores ($0,854 \leq r_s \leq 0,888$, $p < 0,01$) indicando aporte da crosta terrestre. No mesmo nível estão as correlações de Al com Ba, K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} variando de 0,846 a 0,860 a um nível de 0,01 indicando emissão natural vinda do solo.

Correlações de K^+ , com SO_4^{2-} ($r_s = 0,943$, $p < 0,01$), NO_3^- ($r_s = 0,918$, $p < 0,01$) e Cl^- ($r_s = 0,862$, $p < 0,01$) indicam emissão da queima de biomassa, principalmente por incêndios mais antigos, onde as partículas de K_2SO_4 e KNO_3 são mais presentes (Li et al., 2003).

Marcadores de emissão veicular também estão fortemente correlacionados ($r_s = 0,930$, $p < 0,01$) para NO_3^- e SO_4^{2-} .

Por fim, a maior correlação de Cu foi com o NO_3^- ($r_s = 0,753$, $p < 0,01$), seguindo por Zn ($r_s = 0,747$, $p < 0,01$) sugerindo fontes antropogênicas emitidos por veículos pesados devido à presença de espécies metálicas, emitidas por motores movidos a

diesel, com compostos de nitrogênio oxidado, anteriormente emitido para a atmosfera como NO_x (Srimuruganandam e Shiva Nagendra, 2012).

10 Conclusão e perspectivas

A caracterização química do MP₁₀ é uma ferramenta essencial para desvendar os processos atmosféricos, como a identificação das principais fontes de poluição atmosférica e seus possíveis desfechos. Avaliamos o MP₁₀ no Distrito Federal, em três locais: estações da Fercal, Rodoviária e Zoológico, em 2018 e 2019. As amostras coletadas nas estações Fercal e Rodoviária foram semelhantes nas concentrações de MP₁₀ com resultados que ultrapassaram os valores máximos diários de 50 µg/m³ recomendados pela OMS (WHO, 2005) e pela Resolução Brasileira (CONAMA nº 491/2018). Para a Rodoviária das 36 amostras, 16 ficaram entre 50–75 µg/m³ classificadas como Padrão Intermediário PI-3, 3 ficaram entre 75-100 µg/m³ como Padrão Intermediário PI-2 e apenas uma amostra, do dia 09/06/2018, teve uma concentração de 124,04 µg/m³ acima do Padrão Intermediário PI-1 de 120 µg/m³. Já para a Fercal, das 32 amostras, 9 ficaram entre 50–75 µg/m³, 3 ficaram no Padrão Intermediário PI-3 de 75 µg/m³ e 2 no Padrão Intermediário PI-2 de 100 µg/m³. As concentrações de MP₁₀ do Zoológico, 56 amostras, se mostraram todas abaixo dos limites estabelecidos.

Efeitos da sazonalidade também foram observados e apresentaram variações significativas nas concentrações de MP₁₀ e dos íons e elementos estudados. As amostras apresentaram Ca²⁺, Na⁺, SO₄²⁻ e NO₃⁻ como íons majoritários com as maiores concentrações registradas no período de seca variando de 5,35 a 46,8 ng/m³, e 0,69 a 12,10 ng/m³ no período de chuva. Os elementos solúveis, apesar de apresentarem menores concentrações (pg/m³) tiveram a marcante presença de Al e Ba na Fercal e Rodoviária, e Al e Zn no Zoológico. Variáveis meteorológicas como umidade relativa e precipitação também influenciaram nestas concentrações, de maneira geral quando aumentaram, há uma redução do material particulado.

A caracterização dos MP₁₀ possibilitou observar, através da variação conjunta de cloreto e potássio, e correlações de K⁺ com NO₃⁻ e SO₄²⁻, contribuições de queima de biomassa para o material particulado, e a razão K⁺ seca/K⁺ chuva, a influência desta queima em cada região, sendo mais significativa no Zoológico e Fercal. A

variação conjunta de nitrato e sulfato apresentou possíveis contribuições de combustão de combustíveis, com a razão em massa de $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ destacando a influência de fontes móveis e estacionárias em cada região, tendo a Fercal a menor razão. E por fim a influência da ressuspensão de poeira de estradas e solo na emissão de elementos como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , Al, Ba e Cl.

Tendo em vista a influência de algumas fontes no material particulado e a influência disto na qualidade do ar, a caracterização do MP_{10} nas áreas industriais e urbanas é um fator-chave na elaboração de estratégias de controle da poluição do ar.

Portanto, perspectivas surgem no intuito de continuar a caracterização do material particulado, incluindo também frações menores ($\text{MP}_{2,5}$) para observar influências na variação da concentração e composição.

Além disso, os resultados obtidos neste trabalho contribuíram para a submissão do artigo intitulado “ Assessment of Atmospheric Particulate Matter (PM10) in Central Brazil: chemical and morphological aspects” na revista Atmospheric Pollution Research com a contribuição de outros autores e dados levantados durante o projeto.

11 Referências

Allen, A.G., Cardoso, A. a., Wiatr, A.G., MacHado, C.M.D., Paterlini, W.C., Baker, J., 2010. **Influence of intensive agriculture on dry deposition of aerosol nutrients.** J. Braz. Chem. Soc. 21, 87–97.

Allen, A. G., Cardoso, A. A., & Da Rocha, G. O. (2004). **Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil.** *Atmospheric Environment*, 38(30), 5025–5038.

Allen, A.G., Oppenheimer, C., Ferm, M., Baxter, P.J., Horrocks, L.A., Galle, B., McGonigle, A.J.S., Duffell, H.J., 2002b. **Primary sulfate aerosol and associated emissions from Masaya Volcano, Nicaragua.** J. Geophys. Res. 107.

Almeida, S.M., Pio, C. a., Freitas, M.C., Reis, M. a., Trancoso, M. a., 2005. **Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast.** *Atmos. Environ.* 39, 3127–3138.

Alvares, C.A., Stape, J.L., Sentelhas, P.C., Gonçalves, J.D.M., Sparovek, G., 2013. **Köppen's climate classification map for Brazil.** *Meteorologische Zeitschrift*, 22(6), 711-728.

Alves, E.M.P., 2014. **Monitoramento da Qualidade do Ar no Brasil.** Instituto Saúde e Sustentabilidade, São Paulo, p. 100.

B. Jancsek-Turóczi, András Hoffer, Ilona Nyírő-Kósa, András Gelencsér, 2013. **Sampling and characterization of resuspended and respirable road dust.** *Journal of Aerosol Science* 65, 69–76.

Biondi, C. M., Clístenes Williams Araújo do Nascimento e Adelazil de Brito Fabricio Neta, 2011. **TEORES NATURAIS DE BÁRIO EM SOLOS DE REFERÊNCIA DO ESTADO DE PERNAMBUCO.** *R. Bras. Ci. Solo*, 35:1819-1826.

Brito, G. F. S.; Sodré, F. F.; Almeida, F. V. **O Impacto do Material Particulado na Qualidade do Ar.** *REVISTA VIRTUAL DE QUÍMICA*, v. 10, p. 1335-1354, 2018. CETESB. **Poluentes | Qualidade do Ar. Sp.gov.br.**

Brito, J., Rizzo, L.V., Herckes, P., Vasconcellos, P.C., Caumo, S.E.S., Fornaro, A., Ynoue, R.Y., Artaxo, P., Andrade, M.F., 2013. **Physical–chemical characterization of the particulate matter inside two road tunnels in the São Paulo Metropolitan Area.** *Atmos Chem Phys.*, 13:12199-12213.

CETESB. Inventário de emissões das fontes estacionárias do estado de São Paulo. São Paulo, 2012.

Chithra, S.M. Shiva Nagendra, 2013. **Chemical and morphological characteristics of indoor and outdoor particulate matter in an urban environment.** Atmospheric Environment 77, 579–587.

CODEPLAN (Companhia de Planejamento do Distrito Federal), 2021. http://infodf.codeplan.df.gov.br/?page_id=254.

Conama, 2018. Resolução CONAMA no 491, de 19 de novembro de 2018.

Contini, D., Franco Belosi, Andrea Gambaro, Daniela Cesari, Angela Maria Stortini, Maria Chiara Bove, 2012. **Comparison of PM10 concentrations and metal content in three different sites of the Venice Lagoon: An analysis of possible aerosol sources.** Journal of Environmental Sciences, 24(11) 1954–1965.

da Anunciação, Y.M.T., Walde, D.H.G., da Rocha, R.P., 2014. **Observed summer weather regimes and associated extreme precipitation over Distrito Federal, west-central Brazil.** Environ. Earth Sciences, 72(12), 4835-4848.

Daniel Alves, et al. Morfologia e composição do material particulado atmosférico da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos (RS) analisados por microscopia eletrônica de varredura. **Geochimica Brasiliensis**, v. 29, n. 2, p. 45–57, 2015.

Daniel, D., Daniela Montanari Migliavaca Osório, Marco Antônio Siqueira Rodrigues, Sabrina Schuck, 2015. **Morfologia e composição do material particulado atmosférico da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos (RS) analisados por microscopia eletrônica de varredura.** Geochimica Brasiliensis 29(2): 45 – 57.

Deng, Q. et al. Particle deposition in the human lung: Health implications of particulate matter from different sources. **Environmental Research**, 2018.

Desboeufs, K.V., Sofikitis, A., Losno, R., Colin, J.L., Ausset, P., 2005. **Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter.** Chemosphere 58, 195-203.

DIAS, J. W. C. D.; AGV PTS (Amostrador de Grandes Volumes para Partículas Totais em Suspensão) Manual de Operação. ENERGÉTICA – Rio de Janeiro, 2016.

E. Manoli, D. Voutsas, C. Samara, 2002. **Chemical characterization and source identification/ apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece.** Atmospheric Environment 36, 949–961.

Ferreira, V. H. C., 2016. **Identificação das fontes de material particulado atmosférico fino e grosso no Distrito Federal empregando marcadores iônicos solúveis em água.** 106f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

Field, A., 2011. **Descobrendo a estatística usando o SPSS.** Aletheia, n. 35–36, p. 202–205.

Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N. Jr. **Chemistry of the upper and lower atmosphere**. 2000, California: Academic Press, 969 p.

Franklin Velarde Rosasco, Rauda Lúcia Mariani, Maria Paulete Pereira Martins, Ênio Bueno Pereira, 2011. **Caracterização morfológica de partículas na atmosfera de São José dos Campos –SP, utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV)**. *Geochimica Brasiliensis*, Ouro Preto, 25(1) 25 – 33.

Franzin, B.T., Filipe C. Guizzellini, Diego V. de Babos, Ossamu Hojo, Iêda Ap. Pastre, Mary R.R. Marchi, Fernando L. Fertonani, Cristina M.R.R. Oliveira, 2019. **Characterization of atmospheric aerosol (PM₁₀ and PM_{2.5}) from a medium sized city in Sao Paulo state, Brazil**. *Journal of Environmental Sciences* 89 (2020) 238–251.

Franzin, B.T., Guizzellini, F.C., de Babos, D.V., Hojo, O., Pastre, I.A., Marchi, M.R.R., Fertonani, F.L., Oliveira, C.M.R.R., 2020. **Characterization of atmospheric aerosol (PM₁₀ and PM_{2.5}) from a medium sized city in São Paulo state, Brazil**. *J. Environ Sci. (China)* 89, 238–251.

Gan, M.A., Kousky, V.E., Ropelewski, C.F., 2004. **The South America monsoon circulation and its relationship to rainfall over west-central Brazil**. *Journal of climate*, 17(1), 47-66.

Gioda A., Sales J.A., Cavalcanti P.M.S., Maia M.F., Maia L.F.P. G., Francisco R. Aquino Neto F.R.A., 2004. **Evaluation of air quality in Volta Redonda, the main metallurgical industrial city in Brazil**. *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (6).

Godoi, R.H.M., Braga, D.M., Makarovska, Y., Alfoldy, B., Carvalho-Filho, M.A.S., Grieken, R.V., Godo, A.F.L., 2008. **Inhale particulate matter from lime industries: Chemical composition and deposition in human respiratory tract**. *Atmosph Environ* 42 (30) 7027-33.

González, L. T. et al. **Seasonal variation and chemical composition of particulate matter: A study by XPS, ICP-AES and sequential microanalysis using Raman with SEM/EDS**. *Journal of Environmental Sciences (China)*, v. 74, p. 32–49, 1 dez. 2018.

Gupta, R.K., Majumdar, D., Trivedi, J. V., Bhanarkar, A.D., 2012. **Particulate matter and elemental emissions from a cement kiln**. *Fuel Process. Technol.* 104, 343–351.

Han, Y.J., Kim, T.S., Kim, H., 2008. **Ionic constituents and source analysis of PM 2.5 in three Korean cities**. *Atmos. Environ.* 42 (19), 4735–4746.

He, Y., Gu, Z., Lu, W., Zhang, L., Okuda, T., Fujioka, K., Luo H., Yu C.W., 2019. **Atmospheric humidity and particle charging state on agglomeration of aerosol particles**. *Atmos. Environ.* 197, 141e149.

Held, G., Allen, A.G., Lopes, F.J.S., Gomes A.M., Cardoso A.A., Landulfo E., 2012. **Review of Aerosol Observations by Lidar and Chemical Analysis in the State of São Paulo, Brazil**. In: **Atmospheric Aerosols – Regional Characteristics - Chemistry and Physics**. In Tech; 2012.

Hung-Lung, C., Yao-Sheng, H., 2009. **Particulate matter emissions from on-road vehicles in a freeway tunnel study**. Atmos. Environ. 43, 4014-22.

HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**, 5ªed., Porto Alegre: Bookman, 2002.

Huang, Z., Harrison, R.M., Allen, A.G., James, J.D., Tilling, R.M., Yin, J., 2004. **Field intercomparison of filter pack and impactor sampling for aerosol nitrate, ammonium, and sulphate at coastal and inland sites**. Atmos. Res. 71, 215–232.

Huang, X., Liu, Z., Zhang, J., Wen, T., Ji, D., Wang, Y., 2016. **Seasonal variation and secondary formation of size-segregated aerosol water-soluble inorganic ions during pollution episodes in Beijing**. Atmos. Res. 168, 70–79.

IBAMA/MMA/INPE. (2015) Monitoramento do desmatamento nos biomas Brasileiros por satélite. Cerrado Ministério do Meio Ambiente, Brasília, Brazil. <<https://antigo.mma.gov.br/publicacoes/biomas/category/62-cerrado.html?download=1138:monitoramento-do-desmatamento-dos-biomas-brasileiros-por-sat%C3%A9lite-cerrado-cerrado-2010-2011>> Acessado em 23/08/2021

IBGE (Conselho Nacional do Meio Ambiente), 2021. <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/df/brasil/panorama>> Acessado em 20/06/2021

IBRAM (Instituto Brasília Ambiental), 2021. <<http://www.ibram.df.gov.br/programa-de-monitoramento-da-qualidade-do-ar-do-df/>> Acessado em 11/08/2020

INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), 2021. <<https://queimadas.dgi.inpe.br/queimadas/portal>> Acessado em 12/08/2020

INMET. NORMAIS CLIMATOLÓGICAS DO BRASIL 1981-2010. <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/normaisclimatologicas> (Acessado em 12.09.2021).

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – INMETRO, 2007. Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. BRASIL.

J. Cao, Zhenxing Shen, Judith C. Chow, Guowei Qi, John G. Watson., 2009. **Seasonal variations and sources of mass and chemical composition for PM10 aerosol in Hangzhou, China**. Particuology 7, 161–168.

Kai, Z., Yuesi, W., Tianxue, W., Yousef, M. and Frank, M. (2007). **Properties of Nitrate, Sulfate and Ammonium in Typical Polluted Atmospheric Aerosols (PM10) in Beijing**. Atmos. Environ. 41: 67–77.

Li, J. et al. Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 2. Compositions and aging of inorganic particles. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 108, n. 13, p. 1–12, 2003.

Li, Z., Smith, K.A., Cappa, C.D., 2018. **Influence of relative humidity on the**

heterogeneous oxidation of secondary organic aerosol. Atmos. Chem. Phys. 18, 14585e14608.

Liu, S., Hu, M., Slanina, S.S., He, L.Y., Niu, Y.W., Brüegemann, E., Gnauk, T., Herrmann, H., 2008. **Size distribution and source analysis of ionic compositions of aerosols in polluted periods at Xinken in Pearl River Delta (PRD) of China.** Atmos. Environ. 42 (25), 6284–6295.

Marengo, J.A., Liebmann, B., Grimm, A.M., Misra, V., Silva Dias, P.D., Cavalcanti, I. F. A., Alves, L.M., 2012. **Recent developments on the South American monsoon system.** International Journal of Climatology, 32 (1), 1-21.

Martins, L.D., Andrade, M.F., Freitas, E.D., Pretto, A., Gatti, L.V., Albuquerque E.L., Tomaz, E., Guardani, M.L., Martins, HR.B., Junior, O.M.A., 2006. **Emission Factors for Gas-Powered Vehicles Traveling Through Road Tunnels in São Paulo, Brazil.** Environ Sci Technol., 40(21):6722-6729.

Mason, B.H. Princípios de geoquímica. Polígono Editora e Edusp, São Paulo, 1971. 403p.

MassDEP, 2011. Massachusetts Department of Environmental Protection. Disponível em: http://www.mass.gov/dep/air/aq/env_effects.htm

Mateus, V. L. et al. Study of the chemical composition of particulate matter from the Rio de Janeiro metropolitan region, Brazil, by inductively coupled plasma-mass spectrometry and optical emission spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 86, p. 131–136, 2013.

Matthews, J. A. non-parametric statistics. In: **Encyclopedia of Environmental Change**, 2014. [s.l: s.n.].

Masri, S., Choong-Min Kang and Petros Koutrakis, 2015. **Composition and sources of fine and coarse particles collected during 2002–2010 in Boston, MA.** Journal of the Air & Waste Management Association, 65(3):287–297.

Mendonça, R. B. S., 2013. **Estudos de Espécies Metálicas Associadas ao MP10 e MP2,5 oriundos de Emissões Veiculares.** Ph.D. Thesis, Postgraduate Program in Chemistry at Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brazil, 148 pages.

Miguel, A.H., Allen, A.G., 1995. **Biomass Burning in the Amazon: Characterization of the Ionic Component of Aerosols generated from Flaming and Smouldering Rainforest and Savannah.** Environ. Sci. Technol. 29, 486–493.

Miranda, R. M., Maria de Fatima Andrade, Anna Worobiec, Rene Van Grieken, 2002. **Characterisation of aerosol particles in the Sao Paulo Metropolitan Area.** Atmospheric Environment 36, 345–352.

Morais, L. M. **Determinação de mercúrio total no material particulado atmosférico do Distrito Federal, Brasil.** 2016. 74f. Dissertação de Mestrado

(PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS QUÍMICA E BIOLÓGICA) - Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

Naing, N. N.; LEE, H. K. **Microextraction and analysis of contaminants adsorbed on atmospheric fine particulate matter: A review.** Journal of Chromatography A, v. 1627, 2020.

Ohweiler, Otto Alcides. **Química analítica quantitativa.** Vol 3. 2ªed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1970.

Oliveira, B.F.A., Ignotti, E., Hancon, S. S., 2011. **A systematic review of the physical and chemical characteristics of pollutants from biomass burning and combustion of fossil fuels and effects in Brazil.** Cad. Saúde Publica, Rio de Janeiro, 27 (9): 1678-1698.

Oliveira, P.T.S., Wendland, E., Nearing, M.A., Scott, R.L., Rosolem, R., Da Rocha, H.R., 2015. **The water balance components of undisturbed tropical woodlands in the Brazilian cerrado.** Hydrology and Earth System Sciences, 19(6), 2899-2910.

Oliveira, U., Soares-Filho, B., de Souza Costa, W.L., Gomes, L., Bustamante, M., Miranda, H., 2021. **Modeling fuel loads dynamics and fire spread probability in the Brazilian Cerrado.** For. Ecol. Manage. 482, 118889.

Pant, P., Harrison, R.M., 2013. **Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: a review.** Atmos. Environ. 77, 78–97

Pérez-Martínez, P.J., Miranda, R.M., Nogueira, T., Guardani, M.L., Fornaro, A., Ynoue, R.Y., Andrade, M.F., 2014. **Emission factors of air pollutants from vehicles measured inside road tunnels in São Paulo: case study comparison.** Int J Environ Sci Technol.;11(8):2155-2168.

Pivello, V. R., 2011. **The Use of Fire in the Cerrado and Amazonian Rainforests of Brazil: Past and Present.** Fire Ecology 7 (1): 24-39.

Quan, J.N., Zhang, X.S., Zhang, Q., Guo, J.H., Vogt, R.D., 2008. **Importance of sulfate emission to sulfur deposition at urban and rural sites in China.** Atmos. Res. 89, 283–288.

Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N., Massagué, G., Puig, O., 2001. **PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain.** Atmos. Environ. 35, 6407–6419.

Querol, X. et al. Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in Spain. **Journal of Aerosol Science**, v. 35, n. 9, p. 1151–1172, set. 2004.

Quijano, Vinícius L. Mateus, Tatiana D. Saint'Pierre, I.S. Bott, Adriana Gioda, 2019. **Exploratory and comparative analysis of the morphology and chemical composition of PM2.5 from regions with different socioeconomic characteristics.** Microchemical Journal 147, 507–515.

REGO, A. C. A.; CARDOSO, F. A.; PILEGGI, R. G. Ternary system Portland cement-calcium aluminate cement-calcium sulfate applied to self-leveling mortar: a literature review. **Cerâmica**, v. 67, n. 381, p. 65–82, 10 fev. 2021.

Réquia, W. J. J., Roig, H. L., Koutrakis, P. **A Spatial multicriteria model for determination air pollution at sample locations**. Journal of the Air & Waste Management Association 2015a, 65:2, 232–243.

Réquia, W. J. J., Koutrakis, P., Roig, H. L. **Spatial distribution of vehicle emission inventories in the Federal District, Brazil**. Atmospheric Environment 2015b, 112, 32–39.

Russell, A.G., McRae, G.J., Cass, G.R., 1983. **Mathematical modeling of the formation and transport of ammonium nitrate aerosol**. Atmos. Environ. 17 (5), 949–964.

S. Achilleos, J. M. Wolfson, S. T. Ferguson, Choong-Min Kang, D. G. Hadjimitsis, M. Hadjicharalambous, C. Achilleos, A. Christodoulou, A. Nisanzi, C. Papoutsas, K. Themistocleous, S. Athanasatos, S. Perdikou, P. Koutrakis, 2016. **Spatial variability of fine and coarse particle composition and sources in Cyprus**. Atmospheric Research 169, 255–270.

Siegel, S. & Castellan, Jr, N.J. **Estatística Não Paramétrica para as Ciências do Comportamento**. 2ª ed. São Paulo: Artmed- Bookman, 2017.

Silva, N. V., 2019. **Análise exploratória da variação de mercúrio e outros elementos no material particulado associados à atividade cimenteira na região do DF**. 60f. Monografia submetida ao curso de graduação em Química Tecnológica - Universidade de Brasília, Brasília, 2019.

Silva, S.N, 2020. **Análise de Metais no Material Particulado Atmosférico Fino (MP2,5) na Área Urbana da Cidade de Manaus**. Master's Dissertation of the Post-Graduate Program in Climate and Environment of the National Institute for Research of the Amazon, Universidade Estadual do Amazonas, 60 pages.

Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler F.J.; Crouch, S.R., **Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª edição Norte-Americana**, Thomson Learning, São Paulo, 2006.

Srimuruganandam B. and Shiva Nagendra S.M., 2012. **Source characterization of PM10 and PM2.5 mass using a chemical mass balance model at urban roadside**. Scien. Total Environment 433, 8-19.

Souza, D.Z., Vasconcellos, P.C., Lee, H., Aurela, M., Saarnio, K., Teinilä, K., Hillamo, R., 2014. **Composition of PM2.5 and PM10 collected at Urban Sites in Brazil**. Aerosol Air Qual. Res. 14, 168–176.

Souza, E. D. E. **Caracterização de material particulado atmosférico na cidade de Limeira - sp**. 2015.

Squizzato, S., Masiol, M., Agostini, C., Visin, F., Formenton, G., Harrison, R.M., Rampazzo, G., 2016. **Factors, origin and sources affecting PM1 concentrations and composition at an urban background site.** *Atmos. Res.* 180, 262–273.

Sun, Y.L., Zhuang, G.S., Wang, Y., Han, L.H., Guo, J.H., Dan, M., Zhang, W.J., Wang, Z.F., Hao, Z.P., 2004. **The air-borne particulate pollution in Beijing-concentration, composition, distribution and sources.** *Atmos. Environ.* 38 (35), 5991–6004.

Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., et al., 2008. **Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results.** *J. Aerosol Sci.* 39, 827e849.

Vieira-Filho, M.S., Pedrotti, J.J., Fornaro, A., 2013. **Contribution of long and mid-range transport on the sodium and potassium concentrations in rainwater samples, São Paulo megacity, Brazil.** *Atmos. Environ.* 79, 299–307.

Vieira-Filho, M., Pedrotti, J.J., Fornaro, A., 2016. **Water-soluble ions species of size-resolved aerosols: Implications for the atmospheric acidity in São Paulo megacity, Brazil.** *Atmos. Res.* 181, 281– 287.

Wang, Y., Zhuang, G., Tang, A., Yuan, H., Sun, Y., Chen, S., Zheng, A., 2005. **The ion chemistry and the source of PM2.5 aerosol in Beijing.** *Atmos. Environ.* 39, 3771–3784.

Wang, Y., Zhuang, G., Zhang, X., Huang, K., Xu, C., Tang, A., Chen, J., An, Z., 2006. **The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM 2.5 and TSP aerosol in Shanghai.** *Atmos. Environ.* 40 (16), 2935–2952.

Wang, P., Cao, J. ji, Shen, Z. xing, Han, Y. ming, Lee, S. cheng, Huang, Y., Zhu, C. shu, Wang, Q. yuan, Xu, H. mei, Huang, R. jin, 2015. **Spatial and seasonal variations of PM2.5 mass and species during 2010 in Xi'an, China.** *Sci. Total Environ.* 508, 477–487.

Ward, P. L., 2009. **Sulfur dioxide initiates global climate change in four ways.** *Thin Solid Films*, v. 517, n. 11, p. 3188-3203.

WHO (2003). **Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide.** Report on a WHO working group, Bonn (Germany), January 2003.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: Global update 2005.** [s.l: s.n.].

Xiaohong Yao, Chak K. Chan, Ming Fang, Steven Cadle, Tai Chan, Patricia Mulawa, Kebin He, Boming Ye., 2002. **The water-soluble ionic composition of PM2.5 in Shanghai and Beijing, China.** *Atmos. Environ.* 36, 4223–4234.

Yamasoe, M. a., Artaxo, P., Miguel, A.H., Allen, A.G., 2000. **Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: Water-soluble species and trace elements.** Atmos.

Yao, X. et al. The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 26, p. 4223–4234, set. 2002.

Zhang, R., Jing, J., Tao, J., Hsu, S.C., Wang, G., Cao, J., Lee, C.S.L., Zhu, L., Chen, Z., Zhao, Y., Shen, Z., 2013a. **Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing: seasonal perspective.** Atmos. Chem. Phys. 13 (14), 7053–7074.

Zhang, Y.M., Sun, J.Y., Zhang, X.Y., Shen, X.J., Wang, T.T., Qin, M.K., 2013b. **Seasonal characterization of components and size distributions for submicron aerosols in Beijing.** Sci. China Earth Sci. 56, 890–900 (in Chinese).

ANEXO I - Estatística descritiva das variáveis químicas no MP₁₀ do DF entre os anos de 2018 e 2019. Teste de normalidade feito pela razão de assimetria/ sd assimetria (Field, 2011).

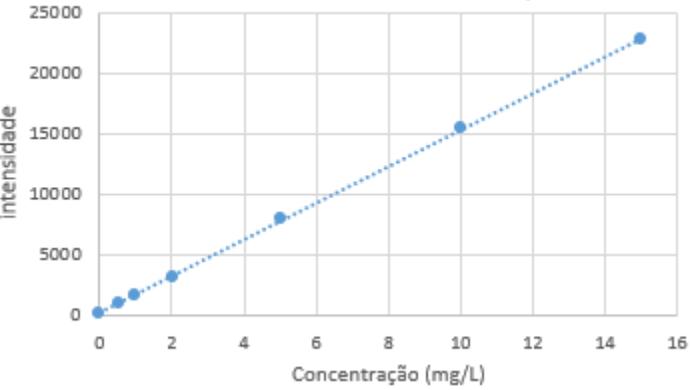
Estatística descritiva das variáveis químicas no MP ₁₀ do DF entre os anos de 2018 e 2019																					
	MP ₁₀			Al			Ba			Cu			P			Zn					
	Fercal	Rodo	Zoo	Fercal	Rodo	Zoo	Fercal	Rodo	Zoo	Fercal	Rodo	Zoo	Fercal	Rodo	Zoo	Fercal	Rodo	Zoo	Fercal	Rodo	Zoo
N	32	36	56	15	19	17	33	36	55	31	35	56	33	36	56	5	17	33			
Mínimo	18,57	12,27	3,70	19,13	18,29	3,11	9,84	2,47	0,32	3,81	0,53	0,41	4,34	2,92	0,47	6,04	5,35	0,68			
Máximo	109,18	124,04	42,09	2177,88	489,06	474,45	1010,05	445,46	262,94	418,65	171,31	487,18	314,18	240,69	165,19	204,53	386,27	823,87			
Média	51,95	52,86	17,53	566,77	174,45	114,66	246,73	180,64	48,22	54,33	35,95	52,20	85,22	84,55	20,09	90,29	99,10	90,15			
sd (média)	23,68	23,70	10,05	566,15	109,19	142,23	240,04	125,20	65,87	82,91	35,17	81,49	73,82	58,74	31,47	74,79	99,90	167,51			
Variância	560	561	101	320523	11922	20228	57618	15674	4339	6874	1236	6639	5449	3450	990	5593	9979	28058			
Assimetria	0,62	0,65	0,85	1,86	1,38	1,54	1,45	0,29	1,77	3,23	2,11	3,37	1,43	0,60	2,84	0,79	1,82	3,18			
sd (assimetria)	0,41	0,39	0,32	0,58	0,52	0,55	0,41	0,39	0,32	0,42	0,40	0,32	0,41	0,39	0,32	0,91	0,55	0,41			
Curtose	0,12	1,13	-0,25	4,03	2,77	1,50	2,21	-0,93	2,32	12,43	5,75	14,55	2,00	-0,02	9,09	0,99	3,25	11,51			
sd (curtose)	0,81	0,77	0,63	1,12	1,01	1,06	0,80	0,77	0,63	0,82	0,78	0,63	0,80	0,77	0,63	2,00	1,06	0,80			
assimetria/ sd assimetria	1,50	1,65	2,67	3,20	2,64	2,79	3,55	0,73	5,49	7,67	5,31	10,58	3,48	1,53	8,89	0,87	3,30	7,76			
	Ca ²⁺			K ⁺			Mg ²⁺			Na ⁺			Cl ⁻			NO ₃ ⁻			SO ₄ ²⁻		
	Fercal	Rodo	Zoo	Fercal	Rodo	Zoo	Fercal	Rodo	Zoo	Fercal	Rodo	Zoo	Fercal	Rodo	Zoo	Fercal	Rodo	Zoo	Fercal	Rodo	Zoo
N	33	36	57	33	36	55	33	36	57	33	36	56	32	16	47	29	29	54	33	30	54
Mínimo	0,41	0,09	0,00	0,09	0,02	0,00	0,04	0,01	0,00	0,96	0,31	0,06	0,49	0,06	0,01	0,23	0,09	0,02	0,54	0,11	0,03
Máximo	136,88	71,03	15,31	18,76	6,94	3,85	7,01	3,92	1,55	40,37	15,57	10,68	28,00	16,80	3,11	32,55	20,99	22,47	126,39	25,01	23,81
Média	20,15	10,43	1,74	2,63	1,61	0,41	1,15	0,76	0,18	8,71	6,80	1,93	6,00	3,30	0,50	7,33	5,75	2,57	20,24	7,35	2,70
sd (média)	27,87	13,42	3,30	3,99	1,70	0,84	1,39	0,76	0,35	8,33	4,49	2,52	6,89	4,08	0,58	7,52	5,63	4,68	24,77	6,62	5,00
Variância	776,61	180,08	10,89	15,89	2,89	0,71	1,93	0,58	0,12	69,43	20,12	6,37	47,53	16,61	0,33	56,58	31,69	21,87	613,50	43,76	25,02
Assimetria	2,88	3,17	2,62	3,04	1,48	3,10	2,66	2,27	2,79	2,07	0,23	2,04	2,00	2,61	2,52	1,67	1,05	2,76	2,75	1,28	3,07
sd (assimetria)	0,41	0,39	0,32	0,41	0,39	0,32	0,41	0,39	0,32	0,41	0,39	0,32	0,41	0,56	0,35	0,43	0,43	0,33	0,41	0,43	0,33
Curtose	9,68	12,16	6,56	9,98	1,70	9,47	9,30	7,55	7,31	5,57	-1,21	3,67	3,82	8,49	8,50	3,34	0,39	7,61	9,96	1,17	9,62
sd (curtose)	0,80	0,77	0,62	0,80	0,77	0,63	0,80	0,77	0,62	0,80	0,77	0,63	0,81	1,09	0,68	0,85	0,85	0,64	0,80	0,83	0,64
assimetria/sd assimetria	7,05	8,06	8,28	7,44	3,77	9,61	6,49	5,78	8,82	5,07	0,59	6,39	4,82	4,63	7,26	3,85	2,42	8,50	6,72	3,00	9,43

ANEXO II – Curvas analíticas dos elementos e íons obtidos por ICP-AES

Al

$$y = 1512,1x + 142,99$$

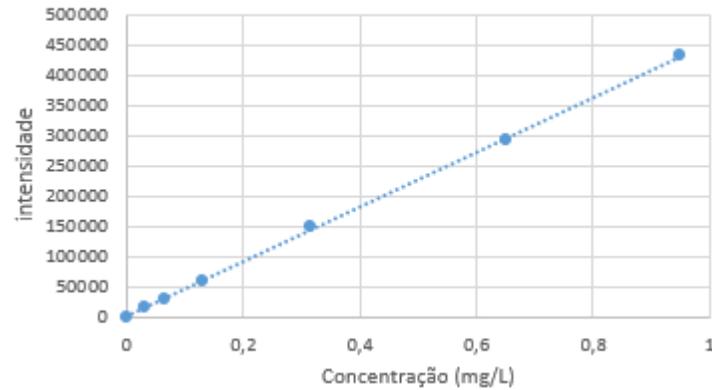
$$R^2 = 0,9999$$



Ba

$$y = 453794x + 369,91$$

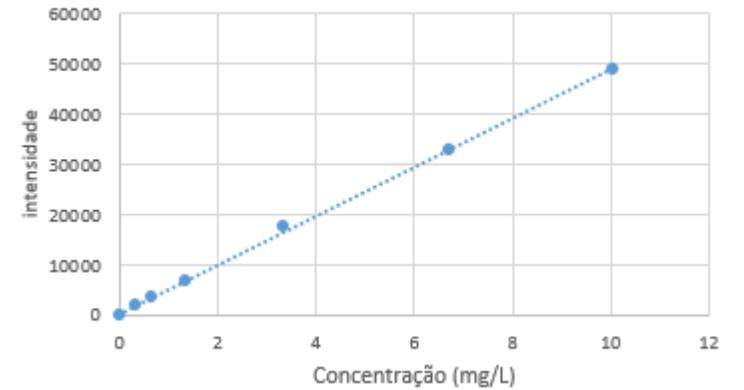
$$R^2 = 0,9998$$



Ca

$$y = 4858,9x + 258,58$$

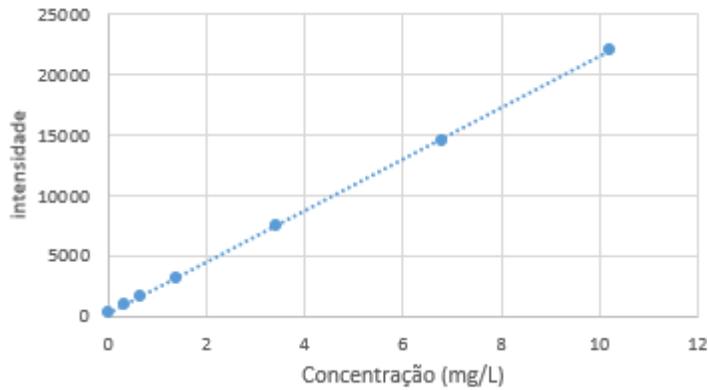
$$R^2 = 0,9996$$



K

$$y = 2137,6x + 149,52$$

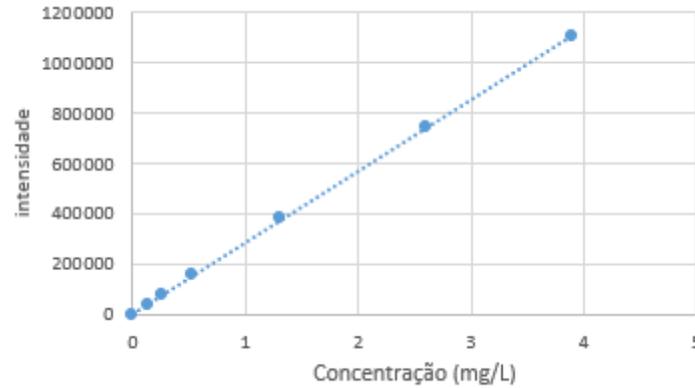
$$R^2 = 0,9999$$



Mg

$$y = 284155x + 4074,3$$

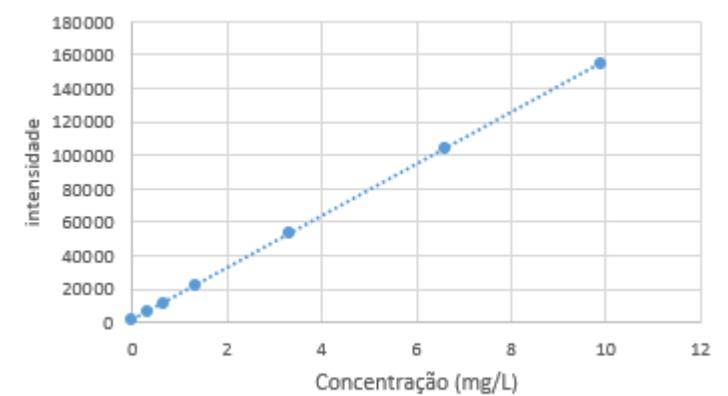
$$R^2 = 0,9998$$

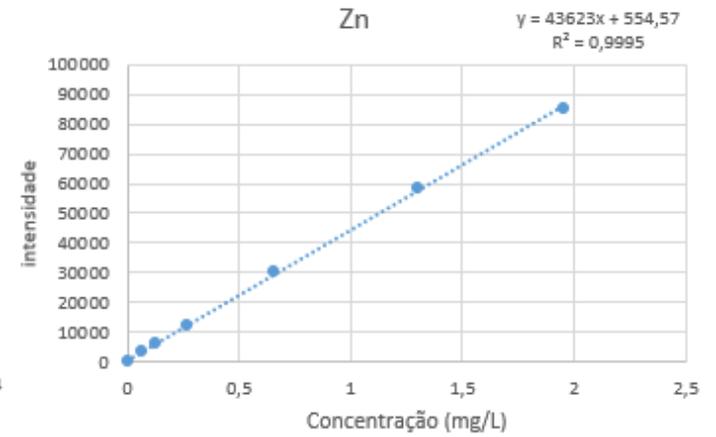
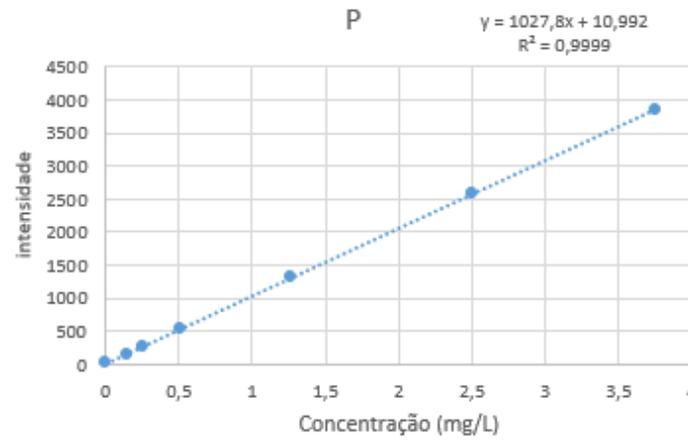
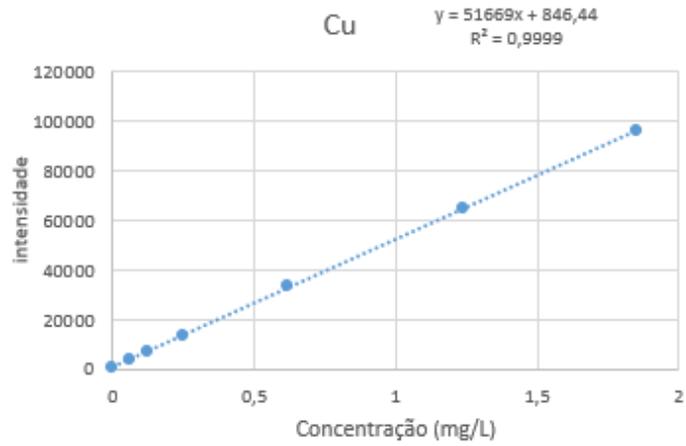


Na

$$y = 15535x + 1591,9$$

$$R^2 = 1$$





ANEXO III – Curvas analíticas dos íons obtidos por cromatografia iônica

