



UnB

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Identificação das fontes de material particulado atmosférico fino e grosso no Distrito Federal empregando marcadores iônicos solúveis em água

Victor Hugo Cavalcanti Ferreira

Orientador: Prof. Dr. Fernando Fabríz Sodré

Brasília, DF

2016

VICTOR HUGO CAVALCANTI FERREIRA

Identificação das fontes de material particulado atmosférico fino e grosso no Distrito Federal empregando marcadores iônicos solúveis em água.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Fabriz Sodré

Brasília, DF

2016

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Victor Hugo Cavalcanti Ferreira**, matrícula nº **14/0194487**, intitulada “**Identificação das fontes de material particulado atmosférico fino e grosso no Distrito Federal empregando marcadores iônicos solúveis em água**”, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 14 de dezembro de 2016.

Prof. Dr. Fernando Fabríz Sodré
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof.^a Dra. Sonia Naomi Nomi
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof.^a Dra. Poliana Dutra Maia
Membro Titular (FUP/UnB)

Prof.^a Dra. Valéria Regina Bellotto
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 14 de dezembro de 2016.

*“See first, think later, then test. But always see first.
Otherwise you will only see what you were expecting.”*

(Douglas Adams)

*“Veja primeiro, pense depois, então teste. Mas sempre
veja primeiro. Do contrário verá apenas o que esperava.”*

(Douglas Adams, tradução nossa)

Agradecimentos

A minha família que sempre me apoiou durante todo esse tempo.

Ao Prof. Fernando Sodré, pela orientação deste projeto, por tudo que ele conseguiu fornecer para a realização da pesquisa, em equipamentos, consumíveis, conhecimento, calma e amizade.

Ao Prof. Alexandre Fonseca, pela grande ajuda na montagem da caixa utilizada para realizar as coletas, sem a qual o trabalho seria impossível.

Ao Prof. Jez pelo uso do Matlab e do PLS Toolbox e ajuda com a parte de análise multivariada.

Às professoras Fernanda, Ana Cristi, Valéria e Sônia que sempre estiveram disponíveis para tirar dúvidas e ajudar no que podiam.

A Profa. Poliana e ao Campus UnB Planaltina, pela disponibilização do local para coletas em Planaltina.

Ao Instituto Brasília Ambiental (IBRAM-DF) por ceder uma parte do espaço que dispunham para que pudesse realizar minhas coletas em seus pontos, na Fercal e na Rodoviária, e pela presteza de seus funcionários, em especial a Lourdes, que sempre estiveram dispostos a me ajudar.

Ao 2º e ao 15º Grupamentos de Bombeiros Militares do Distrito Federal e seus respectivos comandantes Maj. Rafael Barbosa Sodré e Maj. Paulo Fernando Leal de Holanda Cavalcanti, pela possibilidade de usar seu espaço físico para fazer minhas amostragens. A todos os oficiais destes dois grupamentos que sempre foram bastante solícitos e prestativos.

A CAESB, ao Laboratório de Controle de Qualidade de Brasília (DP/ PGO/PGOQ/ PGOQF), a Karina e a Cinthia pelas primeiras análises cromatográficas realizadas no trabalho.

A Polícia Federal, ao Instituto de Criminalística e aos peritos Lucio Logrado e Adriano Maldaner por cederem o cromatógrafo iônico utilizado na maior parte do projeto e pelo auxílio em seu uso.

Ao Prof. Arnaldo Alves Cardoso da UNESP de Araraquara e seu grupo de pesquisa pelas primeiras informações sobre amostragem e sugestões de trabalhos a serem feitos no DF.

Aos vários colegas do AQQUA que fizeram com que as muitas horas despendidas nele fossem muito mais agradáveis: Tatiane, Juliana, Carla, Daniel, Gabriel, Thiago, Hadassa, Camila, Laiz, Nancy, Milenna, Enoc, Suzana, Idio, Jackeline, Damiana, Angélica, Fabiana, Rosy e muitos outros que provavelmente esqueci de mencionar.

A FAP-DF pela bolsa concedida.

A UnB, ao IQ e ao PPGQ por toda a experiência que tive.

Muito obrigado a todos.

Resumo

A atmosfera apresenta papel essencial na manutenção da vida de todos os seres vivos e os materiais particulados (MP) encontrados nela são de extrema importância para manutenção do equilíbrio ambiental. A alteração na quantidade e composição de particulados por conta de interferência antrópica tem sido motivo de grandes preocupações relacionadas à saúde da população, tendo destaque os particulados finos. O trabalho realizado objetivou analisar os particulados fino e grosso de diferentes regiões do Distrito Federal de modo a encontrar as suas principais fontes a partir de espécies inorgânicas solúveis em água. Essas espécies foram utilizadas como marcadores de fontes, com íons como por exemplo o NO_3^- sendo utilizados para marcação da influência de veículos no MP. Foram feitas coletas nas regiões de Planaltina, Taguatinga, Fercal e Plano Piloto, entre os meses de abril de 2015 e março de 2016, tendo a época de coleta apresentado período de seca mais prolongado, durando de maio a outubro. Para realização das coletas foi montado um sistema de filtros sequenciais conectados a uma bomba de vazão de 30 L min^{-1} ligada por 24h, bem como uma proteção contra intempéries para ele. As amostras obtidas foram analisadas usando-se cromatografia iônica, tendo-se determinado assim tanto espécies aniônicas quanto catiônicas. De modo geral, as concentrações de partículas encontradas estiveram dentro dos padrões estabelecidos pela CONAMA nº 03/1990 para PTS, tendo a maior média anual, referente a região da Fercal, concentração de $25,42 \pm 9,36 \mu\text{g m}^{-3}$. As concentrações dos íons determinados apresentaram grande variação, com os íons Ca^{2+} , SO_4^{2-} e NO_3^- apresentando as maiores concentrações em todos os locais e frações estudados, destacando-se as concentrações de cálcio que em alguns casos se apresentaram maiores que a soma dos demais íons. Na região da Fercal, por exemplo, a concentração de Ca variou entre 468,824 a 1633,515 ng m^{-3} na fração grossa, enquanto que em Planaltina na mesma fração a concentração de Ca variou entre 39,730 a 669,002 ng m^{-3} . A alta concentração de cálcio no MP do Distrito Federal foi relacionada com a presença de indústrias cimenteiras encontradas na região da Fercal. Razões entre os íons Mg^{2+} e Ca^{2+} também permitem supor que o comportamento desses íons esteja relacionado às cimenteiras da Fercal, com exceção das amostras de Planaltina. Relações de Pearson significativas também evidenciaram outras possíveis fontes como automóveis e queimadas. Por fim foram feitas análises multivariadas de agrupamentos hierárquicos e componentes principais, a partir das quais foi possível verificar a diferenciação entre grupos formados pelo tamanho das partículas ao invés da sua localização geográfica. Com a rotação dos componentes principais foi possível calcular a contribuição que cada fonte apresentou para o MP do Distrito Federal, destacando-se como fonte principal do MP grosso as cimenteiras (35%), seguidas pelos automóveis (27%) e do MP fino fontes secundárias (37%), e queimas (24%). O destaque de outras fontes além de automóveis como fonte principal aparenta ser uma descoberta importante para melhor compreensão do particulado do Distrito Federal.

Palavras-chave: química atmosférica; material particulado; $\text{MP}_{2,5}$; cromatografia iônica

Abstract

Earth's atmosphere is essential in maintaining the lives of all living beings and atmospheric particulate matter (PM) are extremely important to the balance of nature. Changes in the amount and composition of such particulates have been of great health concern due to anthropogenic interference, especially related to fine particles. This research analyzed fine and coarse particles found in different parts of the Brazilian Federal District in search of their main sources through inorganic water-soluble species. These species were used as source markers with ions such as NO_3^- showing vehicle's influence in the PM. The sampling took place from april 2015 to march 2016 in Planaltina, Taguatinga, Fercal and Plano Piloto, with dry season lasting from May until October. Sampling was performed using a system that consisted of a stacked filter unit and an air sampler using 30 L min^{-1} of airflow, both sheltered against the rain with portable lab-made protection. Samples were analyzed with ion chromatography which determined both anionic and cationic species. Overall, particulate matter concentration was lower than current legislation limits, established by CONAMA 03/1990 for total suspended particles. The highest mean annual concentration was found to be $25,42 \pm 9,36 \mu\text{g m}^{-3}$ in Fercal. Ion concentrations were very variable, with Ca^{2+} , SO_4^{2-} and NO_3^- ions having the highest concentrations in every site and fraction studied. Calcium concentrations were in some cases greater than the sum of other ions concentrations. The concentration of Ca in coarse particles varied from 468,824 to 1633,515 ng m^{-3} in the Fercal region compared to a variation between 39,730 and 669,002 ng m^{-3} in Planaltina. Calcium's high concentration in the PM of the Federal District was related to the existence of two cement plants located in the Fercal region. A ratio between Mg^{2+} and Ca^{2+} supports that these ions are related to such cement plants, with the exception of Planaltina's samples. Pearson's correlation coefficient indicated other possible sources, such as vehicles and biomass burning. Lastly, hierarchical cluster analysis and principal components analysis were performed. From both analyses, it was possible to differentiate separate groups of fine and coarse particles. Principal components rotation allowed for source apportionment of the Federal District PM. Main sources of coarse particles were cement plants (35%) followed by vehicles (27%). Secondary products (37%) and fuel and biomass burning (24%) were main sources of fine particles. Considerable influence of other sources besides vehicles as main sources may be one of the most important findings, which will improve the comprehension of Federal District's PM

Keywords: atmospheric chemistry; particulate matter; $\text{PM}_{2.5}$; ion chromatography.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Material particulado atmosférico	2
1.2	Evolução dos padrões de qualidade no Brasil.....	6
1.3	Coleta de MP	7
1.4	Caracterização dos MP avaliação dos dados.....	8
1.4.1	Cromatografia iônica.....	9
1.4.2	Análise Estatística.....	10
1.5	Trabalhos realizados no Distrito Federal.....	14
1.6	Objetivo do trabalho.....	16
2	Parte Experimental	17
2.1	Área de estudo	17
2.2	Amostragem de material particulado.....	21
2.2.1	Montagem do equipamento para amostragem.....	22
2.2.2	Usando o equipamento de amostragem	27
2.3	Análise gravimétrica.....	29
2.4	Extração e quantificação de íons.....	30
2.5	Parâmetros de Mérito Analítico.....	31
2.6	Análises estatísticas	32
3	Resultados e Discussão.....	33
3.1	Concentração de material particulado atmosférico	33
3.2	Validação do Método para determinação de íons nas amostras de MP	40
3.3	Análise química das amostras de MP	43
3.3.1	Avaliação de interferências resultantes dos materiais dos filtros.....	43
3.3.2	Concentração de íons nas amostras de MP coletadas no DF	44
3.3.3	Acidez da atmosfera.....	52
3.3.4	Influência das indústrias cimenteiras no MP do DF	53
3.3.5	Razão entre Mg e Ca.....	60
3.3.6	Proporção de cátions no MP e no solo do DF	62
3.3.7	Correlações de Pearson.....	65
3.3.8	Análise Multivariada.....	74
3.4	Considerações finais sobre o MP do DF	79
4	Conclusões	81
5	Bibliografia.....	83
	ANEXO I	91
	ANEXO II.....	92

Índice de Figuras

Figura 1 – Tamanho de algumas partículas comuns (adaptado de Baird e Cann, 2011).	3
Figura 2 – Características relacionadas ao tamanho das partículas atmosféricas (adaptado de Rocha et al., 2007).....	4
Figura 3 – Regiões de deposição para partículas de tamanhos variados (adaptado de Kim et al., 2015)	5
Figura 4 – (a) Diagrama representando o posicionamento das componentes principais em uma análise com duas variáveis. (b) Redesenho do gráfico ao usar as CP como eixos cartográficos com os dados representados por (●) e as suas novas coordenadas por (○) (Miller e Miller, 2010).....	13
Figura 5 – (a) Etapas envolvidas no agrupamento de 5 dados. (b) Dendrograma ilustrando os estágios de agrupamento (adaptado de Miller e Miller, 2010).....	14
Figura 6 – Precipitação mensal acumulada no Distrito Federal em 2015 (INMET, 2016a) e na média do período entre 1961 e 1990 registrado pelas Normais Climatológicas (INMET, 2009a).	17
Figura 7 – Precipitação diária no período de realização das coletas (INMET, 2016a).....	18
Figura 8 – Localização das três estações meteorológicas do INMET (Gama Brasília e Águas Emendadas) no DF	19
Figura 9 – Mapa com a localização dos cinco pontos de amostragem distribuídos pela área do DF...	20
Figura 10 – Suporte para filtros do tipo Gent com 2 estágios utilizados para amostragem de MP fino e grosso (Innovation nilu, 2015)	22
Figura 11 – Esquema do sistema de amostragem idealizado para a realização do projeto.	23
Figura 12 – Fotografia da caixa com tampa utilizada para proteção da bomba de vácuo usada na amostragem de MP.....	23
Figura 13 – Fotografia do interior da caixa amostradora utilizada neste trabalho com indicação dos componentes presentes em seu interior. 1: botão liga/desliga geral; 2: temporizador digital; 3: extensão elétrica; 4: botão liga/desliga das ventoinhas; 5: bomba de vácuo; 6: ventoinhas; 7: transformador 110V para 220V.	24
Figura 14 – Fotografia da base de alumínio usada como suporte para o rotâmetro e a haste.	25
Figura 15 - Foto do sistema de filtro tampado após ser montado e ter os filtros colocados nos devidos estágios.	27
Figura 16 – Suporte do tipo Gent na posição utilizada para amostragem, com a proteção para chuva.	28
Figura 17 – Fotos dos cinco locais onde foram feitas as coletas e do modo como as caixas foram posicionadas.	29
Figura 18 – Correlação entre as concentrações de PTS e MP fino e de PTS e MP grosso.	33
Figura 19 – Valores de concentração do MP fino e grosso e estimativa do PTS da rodoviária em $\mu\text{g m}^{-3}$, com a média de precipitação mensal de chuva no período de amostragem.....	35
Figura 20 – Valores de concentração do MP Fino e Grosso e estimativa do PTS da Fercal em $\mu\text{g m}^{-3}$, com a média de precipitação semanal de chuva no período de amostragem.....	37
Figura 21 – Valores de concentração do MP Fino e Grosso e estimativa do PTS de Planaltina em $\mu\text{g m}^{-3}$, com a média de precipitação semanal de chuva no período de amostragem.	38

Figura 22 – Valores de concentração do MP Fino e Grosso e estimativa do PTS da Asa Sul em $\mu\text{g m}^{-3}$, com a média de precipitação semanal de chuva no período de amostragem.....	39
Figura 23 – Valores de concentração do MP Fino e Grosso e estimativa do PTS de Taguatinga em $\mu\text{g m}^{-3}$, com a média de precipitação semanal de chuva no período de amostragem	39
Figura 24 – Diagrama de Box e Whiskers das concentrações dos analitos determinados no MP Grosso na época de seca para cada região amostrada. No diagrama, as caixas representam o 2º,3º e 4º quartil, as médias são representadas por (●), medianas por (–) e valores extremos por (x). N é o número de amostras representadas.....	45
Figura 25 – Diagrama de Box e Whiskers das concentrações dos analitos determinados no MP Grosso na época de chuva para cada região amostrada. No diagrama, as caixas representam o 2º,3º e 4º quartil, as médias são representadas por (●), medianas por (–) e valores extremos por (x). N é o número de amostras representadas.....	46
Figura 26 – Diagrama de Box e Whiskers das concentrações dos analitos determinados no MP Fino na época de seca para cada região amostrada. No diagrama, as caixas representam o 2º,3º e 4º quartil, as médias são representadas por (●), medianas por (–) e valores extremos por (x).N é o número de amostras representadas.....	49
Figura 27 – Diagrama de Box e Whiskers das concentrações dos analitos determinados no MP Fino na época de chuva para cada região amostrada. No diagrama, as caixas representam o 2º,3º e 4º quartil, as médias são representadas por (●), medianas por (–) e valores extremos por (x). N é o número de amostras representadas.....	50
Figura 28 – Gráficos demonstrando a correlação entre a concentração de Ca^{2+} e a distância relativa às indústrias para o MP Grosso (a) e Fino (b). Os locais amostrados são apresentados pelas siglas: F (Fercal), P (Planaltina), R (Rodoviária), A (Asa Sul) e T (Taguatinga). Planaltina é destacada por estar na direção oposta ao vento.	55
Figura 29 – Gráficos demonstrando a correlação entre a concentração de Mg^{2+} e a distância relativa às indústrias para o MP Grosso (a) e Fino (b). Os locais amostrados são apresentados pelas siglas: F (Fercal), P (Planaltina), R (Rodoviária), A (Asa Sul) e T (Taguatinga). Planaltina é destacada por estar na direção oposta ao vento.	57
Figura 30 – Gráficos demonstrando a correlação entre a concentração de SO_4^{2-} e a distância relativa às indústrias para o MP Grosso (a) e Fino (b). Os locais amostrados são apresentados pelas siglas: F (Fercal), P (Planaltina), R (Rodoviária), A (Asa Sul) e T (Taguatinga). Planaltina é destacada por estar na direção oposta ao vento.	58
Figura 31 – Razão entre as concentrações de K^+ na seca e na chuva para cada local amostrado	59
Figura 32 – Razão Mg/Ca para MP grosso de cada região coletada e de outros estudos.	60
Figura 33 – Razão Mg/Ca para MP fino de cada região coletada e de outros estudos.	61
Figura 34 – Mapa pedológico do DF (Reatto et al., 2004).....	63
Figura 35 – Concentração em mg/kg de Ca e Mg nos diferentes solos do DF e no MP grosso.	64
Figura 36 – Concentração em mg/kg de Ca e Mg nos diferentes solos do DF e no MP fino.	65
Figura 37 – Dendrograma para as amostras de MP do DF com os agrupamentos observados.....	75
Figura 38 – Análise das Componentes Principais 1 e 2, que explicariam 69,74% da variância.....	76

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Limites de concentração média de MP _{2,5} e MP ₁₀ recomendados pela OMS.....	6
Tabela 2 – Comparação das atuais legislações para MP vigentes no Brasil, SP e ES.	6
Tabela 3 – Direção predominante dos ventos do Distrito Federal	19
Tabela 4 – Localização e características importantes de cada um dos pontos amostrais	21
Tabela 5 – Custo de montagem do equipamento de amostragem utilizado no projeto.	25
Tabela 6 – Testes de temperatura do interior da caixa amostradora em sua primeira hora de uso.	26
Tabela 7 – Teste da influência da ventoinha de entrada de ar na temperatura interior da caixa amostradora.....	26
Tabela 8 – Gradiente de concentração de KOH para determinação de ânions por cromatografia iônica.	31
Tabela 9 – Padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA nº003/90 para concentração de MP	34
Tabela 10 - Valores utilizados nas comparações com as concentrações encontradas nas amostras .	34
Tabela 11 – Valores médios aritméticos anuais de MP Fino e Grosso e proporção entre MP Fino e PTS	40
Tabela 12 – Valores de limite de detecção, faixa linear, coeficiente de correlação e curva analítica para cada analito.	41
Tabela 13 – Dados de repetitividade obtidos para as análises de ânions realizadas por cromatografia iônica a partir da leitura repetida de padrão e amostra real.....	41
Tabela 14 – Dados de repetitividade obtidos para as análises de cátions realizadas por cromatografia iônica a partir da leitura repetida de padrão.	42
Tabela 15 – Recuperação dos cátions estudados para três concentrações diferentes	42
Tabela 16 – Recuperação dos ânions estudados para três faixas de concentrações diferentes.	42
Tabela 17 – Concentrações molares de NH ₄ ⁺ e SO ₄ ²⁻ e razão NH ₄ ⁺ /SO ₄ ²⁻ para cada região e época estudadas.	52
Tabela 18 – Valores para o índice de neutralização total proposto por Vieira-Filho (2016)	53
Tabela 19 – Direção resultante dos ventos do Distrito Federal	54
Tabela 20 – Concentração de Ca e Mg nos principais solos do DF (adaptado de Barbosa, 2007).	63
Tabela 21 – Correlações de Pearson para os íons encontrados na fração grossa da Fercal.	66
Tabela 22 – Correlações de Pearson para os íons encontrados na fração fina da Fercal.....	67
Tabela 23 – Correlações de Pearson para os íons encontrados na fração grossa da Planaltina	68
Tabela 24 – Correlações de Pearson para os íons encontrados na fração fina da Planaltina	69
Tabela 25 – Correlações de Pearson para os íons encontrados na fração grossa da Rodoviária.....	70
Tabela 26 – Correlações de Pearson para os íons encontrados na fração fina da Rodoviária.....	70
Tabela 27 – Correlações de Pearson para os íons encontrados na fração grossa da Asa Sul.....	71
Tabela 28 – Correlações de Pearson para os íons encontrados na fração fina da Asa Sul	72
Tabela 29 – Correlações de Pearson para os íons encontrados na fração grossa de Taguatinga	73
Tabela 30 – Correlações de Pearson para os íons encontrados na fração fina de Taguatinga.....	74
Tabela 31 – <i>Factor loadings</i> obtidos para a fração grossa após rotação Varimax das CPs	77
Tabela 32 – <i>Factor loadings</i> obtidos para a fração fina após rotação Varimax das CPs.....	78
Tabela 33 – Concentrações médias em µg m ⁻³ de MP fino, grosso e de PTS em cada uma das cinco regiões para as duas épocas estudadas.....	91
Tabela 34 – Concentrações médias, medianas, mínimas e máximas dos íons determinados neste projeto em ng m ⁻³ , para cada fração de MP, época e região.	92

Lista de abreviaturas e acrônimos

CAESB	Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal
CETESB	Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CP	Componente Principal
DF	Distrito Federal
ES	Espírito Santo
GBM	Grupamento de Bombeiros Militar
HCA	Análise Hierárquica de Agrupamentos
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IBRAM	Instituto Brasília Ambiental
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
MP	Material Particulado
MP _{>2,5}	Material Particulado com diâmetro maior que 2,5 µm
MP ₁₀	Material Particulado com diâmetro menor que 10 µm
MP _{2,5}	Material Particulado com diâmetro menor que 2,5 µm
OMS	Organização Mundial de Saúde
PC	Policarbonato
PCA	Análise de Componentes Principais
PET	Politereftalato de etileno
PTFE	Politetrafluoretileno
PTS	Particulado total suspenso
SP	São Paulo
UnB	Universidade de Brasília

1 Introdução

A atmosfera é usualmente considerada, comparativamente ao diâmetro do planeta, uma fina camada de matéria que envolve a superfície da Terra. Essa diferença de tamanho, no entanto, não a torna menos importante, pois ela é responsável por várias características que favoreceram o surgimento e a manutenção de vida em nosso planeta (Baird e Cann, 2011; Rocha et al., 2007). A atmosfera é responsável pela proteção da superfície terrestre, regulação de sua temperatura e fornecimento de espécies para as mais diversas reações necessárias à manutenção das várias formas de vida, sendo, portanto, de especial importância para a manutenção dos ciclos biogeoquímicos de inúmeros nutrientes.

A atmosfera é majoritariamente composta por uma mistura gases. Sólidos e líquidos também a compõem, porém em menor quantidade. A parte líquida é composta por gotículas provenientes da condensação do vapor de água que formam nuvens e neblinas. Já os sólidos, conhecidos como materiais particulados (MP), são de especial interesse pela sua grande variedade e utilidade ambiental. Eles são parte importante dos ciclos do enxofre e do nitrogênio, além de funcionarem como núcleos de condensação, podendo influenciar a formação de chuvas, garoas e de *smog*¹ (Manahan, 2013; Rocha et al., 2007).

O equilíbrio dos componentes encontrados na atmosfera, entretanto, tem sido alterado por atividades poluidoras, notadamente de origem antrópica, tornando-se uma preocupação constante na sociedade. 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, embora existam outras fontes de contaminação. Segundo estimativas da Organização Mundial de Saúde (OMS), a poluição atmosférica foi responsável pela morte de 3,7 milhões de pessoas ao redor do mundo em 2012, sendo 58 mil na América Latina e Caribe (WHO, 2014).

A poluição atmosférica está geralmente associada a grandes centros urbanos. Entretanto, o transporte de massas de ar e a ocorrência de eventos naturais como erupções vulcânicas e queimadas florestais podem fazer com que qualquer localidade possa sofrer com a qualidade do ar (Sapkota et al., 2005; Wakamatsu et al., 1996).

Os poluentes atmosféricos podem ser divididos em dois grupos conforme as fontes que os levaram à atmosfera:

- os primários, que são os poluentes diretamente emitidos na atmosfera;
- os secundários, que são produtos de reações e transformações dos poluentes primários entre si, ou com componentes naturalmente encontrados na atmosfera.

¹ *Smog*, do inglês *smoke* (fumaça) + *fog* (neblina), é o termo utilizado para descrever névoas que se formam em centros urbanos resultantes da poluição atmosférica, principalmente de gases oxidantes (Baird e Cann, 2011; Manahan, 2013).

Os poluentes secundários possuem grande importância, uma vez que são responsáveis pela formação de poluentes com maior potencial nocivo para a saúde, como o ozônio troposférico, o material particulado fino e o dióxido de nitrogênio. Os danos causados a saúde por esses poluentes levou à criação de regulamentações visando estabelecer limites máximos e mínimos para diferentes parâmetros de qualidade do ar (Conama, 1990; WHO, 2006).

Estudos sobre a química atmosférica são, portanto, de suma importância, para que se possa entender a atual situação em que ela se encontra e os riscos que apresenta para a saúde humana (Li et al., 2015; Slezakova et al., 2011; WHO, 2006). Além disso, a composição química diversificada dos particulados atmosféricos pode fornecer informações importantes em estudos atmosféricos (Gioda et al., 2011; Janistcki et al., 2009; Magalhães et al., 2010; Park et al., 2015; Yamasoe et al., 2000), uma vez que, a partir da determinação de espécies marcadoras, pode-se traçar as possíveis fontes emissoras de MP e a sua importância relativa à quantidade de partículas encontradas na atmosfera (Allen et al., 2010; Godoy et al., 2009; Maenhaut et al., 2016; Viana et al., 2008).

1.1 Material particulado atmosférico

O MP atmosférico pode ser definido como qualquer partícula sólida ou líquida presente na atmosfera com tamanho menor que 100 μm , dimensão após a qual as partículas não mais se mantêm suspensas no ar por grandes períodos de tempo. Um limite de tamanho mínimo também se aplica ao MP, uma vez que partículas menores que 2 nm rapidamente coagulam com outras formando aglomerados maiores (Baird e Cann, 2011). Convencionalmente, o tamanho dos particulados também pode ser referido como diâmetro, mesmo para partículas que não tenham formatos esféricos.

Por ser uma definição baseada em uma característica física, ou seja, o tamanho, o MP inclui partículas provenientes de fontes variadas com diferentes composições. Inclui desde partículas inorgânicas e orgânicas, até partículas de origem biológica, como pólenes ou esporos. Na Figura 1 observa-se essa diversidade ao mostrar as diferentes partículas comumente encontradas na atmosfera e os tamanhos que costumam ter.

O uso do diâmetro para classificação das partículas atmosféricas advém de propriedades importantes do MP, mais relacionadas ao tamanho do que à sua composição. Deste modo, os MP podem ser classificados em dois grandes grupos, o de partículas grossas e o de partículas finas. As partículas grossas são todas aquelas cujos diâmetros são maiores que 2,5 μm ($\text{MP}_{>2,5}$), enquanto que as partículas finas possuem diâmetro menor que 2,5 μm ($\text{MP}_{2,5}$) (Baird e Cann, 2011; Huang et al., 2004; Rocha et al., 2007).

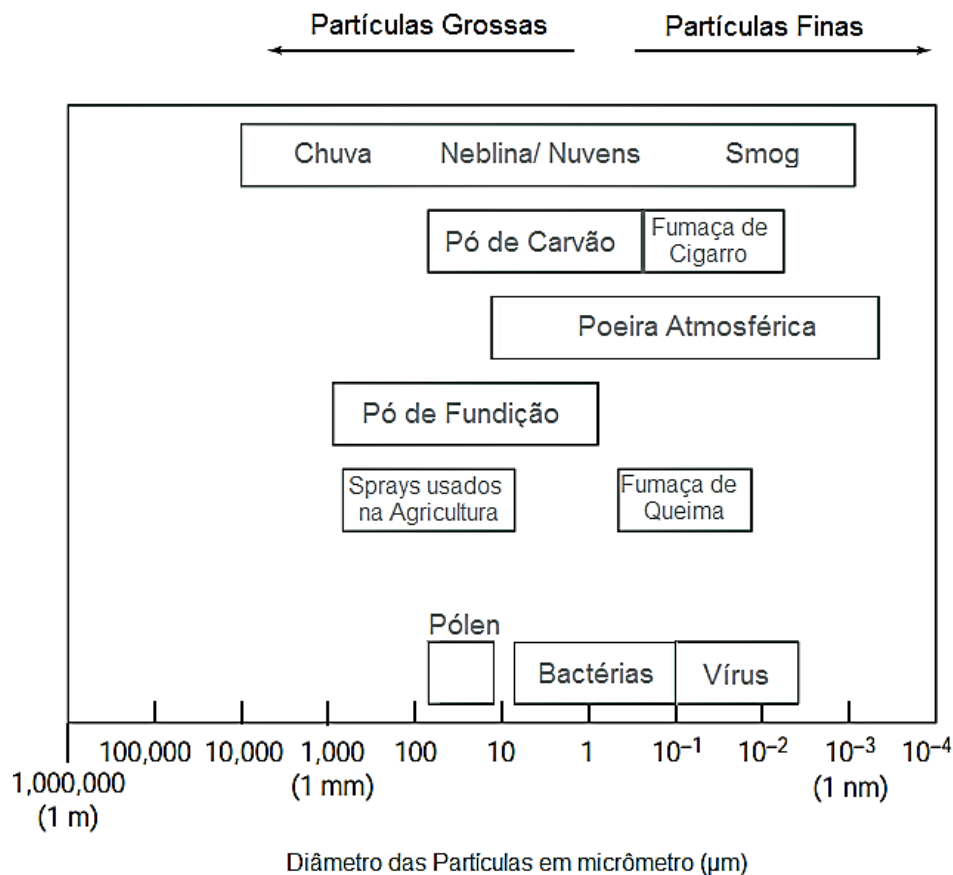


Figura 1 – Tamanho de algumas partículas comuns (adaptado de Baird e Cann, 2011).

Dentre as propriedades derivadas do tamanho destaca-se o tempo de residência atmosférico, ou seja, o tempo em que as partículas se mantêm suspensas no ar. Partículas mais grossas costumam se depositar mais rapidamente enquanto as finas podem ficar suspensas por semanas e assim serem carregadas para localidades distantes centenas de quilômetros de sua origem (Kim et al., 2015).

O tamanho também é importante para que se possa entender o comportamento que uma dada partícula terá na atmosfera, além de sua possível origem e forma de deposição. Como se pode verificar na Figura 2, partículas menores que 0,1 µm, costumam ser provenientes de processos químicos nos quais vapores quentes, como os derivados de processos de combustão, se convertem em materiais particulados de diâmetro muito pequeno, que rapidamente se chocam e coagulam. Partículas entre 0,1 µm e 2,5 µm, por sua vez são provenientes da coagulação das partículas menores ou da condensação de vapores em partículas já existentes, nessa faixa, as partículas já atingiram tamanho grande o suficiente e passam a acumular mais na atmosfera, sendo depositadas com a precipitação da chuva. Por fim, é possível observar na Figura 2 que as partículas maiores que 2,5 µm tendem a ser geradas mecanicamente, pela suspensão de partículas de poeira ou pelo carregamento de partículas vegetais ou provenientes de emissões industriais pelo vento (Godish, 2005).

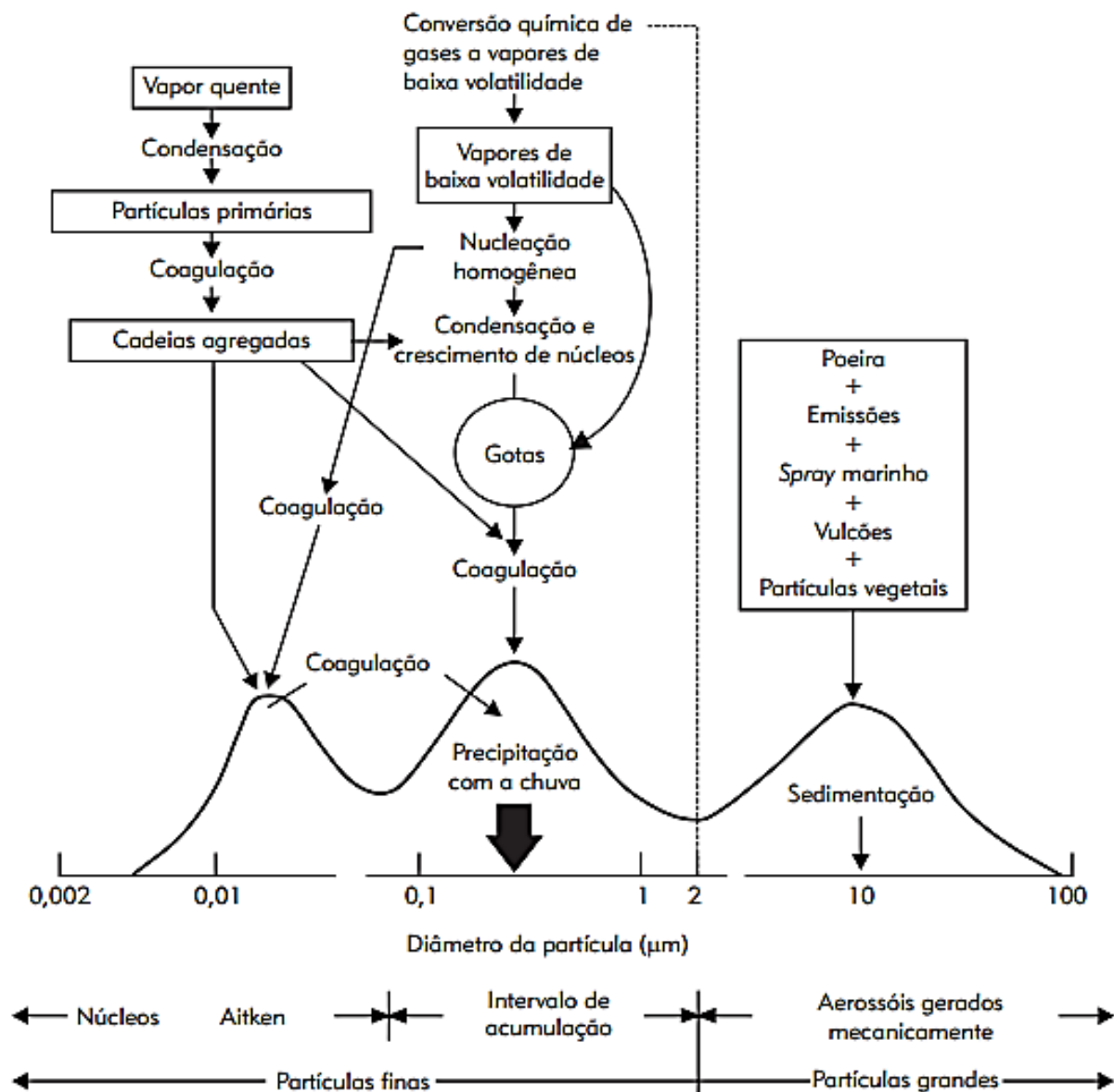


Figura 2 – Características relacionadas ao tamanho das partículas atmosféricas (adaptado de Rocha et al., 2007).

Outra característica importante determinada pelo diâmetro do MP é o efeito que estes exercem sobre a saúde humana, fator relacionado com o local de deposição destes materiais no sistema respiratório. Partículas com diâmetros menores que 10 μm (MP_{10}), consideradas como inaláveis, são as de maior preocupação, pois não são majoritariamente retidas pelos mecanismos naturais de defesa encontrados no sistema respiratório superior. Além disso, à medida que o tamanho das partículas diminui, maior será a penetração no sistema respiratório, conforme é mostrado na Figura 3 (Kim et al., 2015).

Outro importante parâmetro para a saúde pública é o $\text{MP}_{2,5}$, pois se refere às partículas que conseguem efetivamente chegar ao interior dos pulmões, sendo que, em alguns casos, podem também passar dos alvéolos pulmonares para o sistema circulatório (Kim et al., 2015).

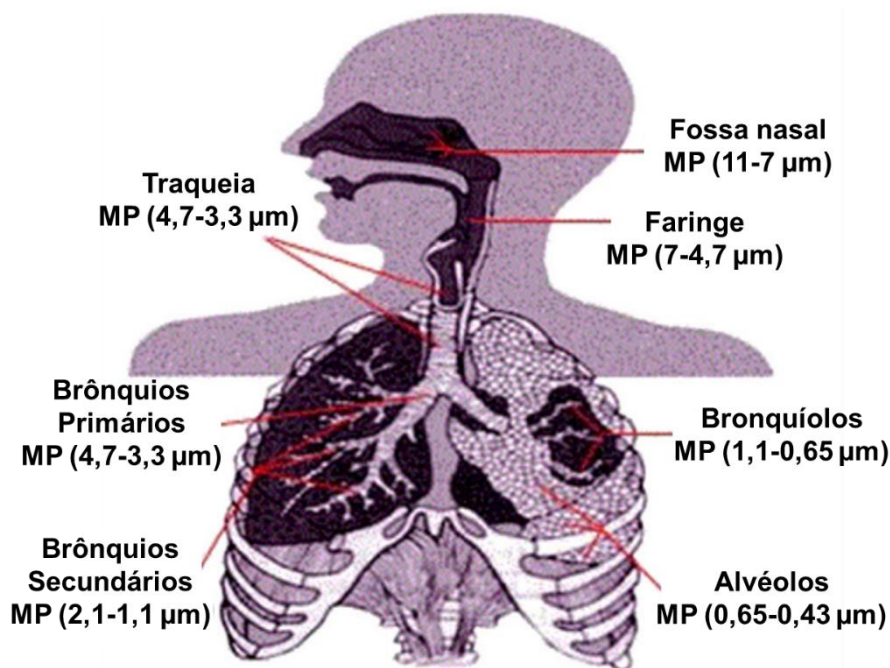


Figura 3 – Regiões de deposição para partículas de tamanhos variados (adaptado de Kim et al., 2015)

Vários trabalhos na literatura buscam associar os níveis de concentração de partículas finas com o aumento de casos de doenças respiratórias e cardíacas, incluindo ainda mortes decorrentes dessas doenças (Chuang et al., 2011; Guaita et al., 2011; Kim et al., 2015). De forma similar, Correia et al. (2013) observaram um aumento na expectativa de vida geral da população de 545 condados americanos com a diminuição nos níveis de $MP_{2,5}$ para os níveis estipulados pelo padrão de qualidade de ar americano. Essa melhora foi observada entre os anos de 2000, quando 189 condados possuíam concentrações de $MP_{2,5}$ acima do padrão nacional, e 2007, quando apenas 48 condados estavam acima do limite. Foi observado também que o efeito sobre a expectativa de vida era maior em áreas mais urbanizadas.

Classificações que consideram partículas maiores, também podem ser relacionadas com os problemas de saúde, mas correlações significativas com os particulados finos são mais prováveis de serem encontradas, como no caso do trabalho realizado por Guaita et al. (2011) em Madri, que encontraram correlação significativa apenas com $MP_{2,5}$ e não com MP_{10} . Os autores conduziram um estudo relacionando concentrações diárias de $MP_{2,5}$, MP_{10} , O_3 , óxidos de nitrogênio e pólenes com mortes provocadas por problemas respiratórios de forma geral, bem como de doenças respiratórias específicas como pneumonia. Ao final do estudo, os autores concluíram que o $MP_{2,5}$ possuía uma associação positiva com relação ao número total de mortes por problemas respiratórios, insuficiência respiratória e pneumonia, mas não se verificou a mesma associação para MP_{10} ou para os outros fatores analisados em todos os modelos estudados.

1.2 Evolução dos padrões de qualidade no Brasil

A OMS considera o $MP_{2,5}$ um parâmetro de referência por conta da maior relação entre problemas de saúde e a presença de partículas finas (WHO, 2006). A Tabela 1 mostra os limites recomendados pela OMS para a presença de partículas de diferentes tamanhos na atmosfera.

Tabela 1 – Limites de concentração média de $MP_{2,5}$ e MP_{10} recomendados pela OMS.

Fração de MP	Média em 24 h ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Média anual ($\mu\text{g m}^{-3}$)
$MP_{2,5}$	25	10
MP_{10}	50	20

Observa-se na Tabela 1 que os valores máximos permitidos para MP_{10} são sempre o dobro daquele atribuído ao $MP_{2,5}$, utilizado como referência. Os limites levam em consideração possíveis picos de concentração que podem ocorrer de um dia para outro, sendo por isso estabelecido um limite diário maior que o limite anual. No Brasil, os padrões de qualidade do ar começaram a ser discutidos a partir de 1989, com a resolução nº 05/1989 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Essa resolução instituiu o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR), que seria responsável por criar os padrões de qualidade nacionais tanto para poluição primária quanto secundária, estabelecer os limites máximos de emissões, entre outras funções.

Os padrões de qualidade nacionais foram estabelecidos em 1990 com a Resolução nº 003/90 do CONAMA e compreendem os seguintes parâmetros: partículas totais em suspensão (PTS), partículas inaláveis, fumaça, dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio, ozônio e monóxido de carbono. Embora tenham sido criados dois padrões referentes aos materiais particulados, não foi especificado o diâmetro das partículas sob avaliação, sendo usualmente considerado que as partículas inaláveis se referem ao MP_{10} . Assim, não há o estabelecimento limites para os materiais particulados finos.

Em nível estadual, São Paulo e Espírito Santo formularam legislações que compreendem limites mais restritivos que os padrões nacionais, conforme se pode observar na Tabela 2 que apresenta as concentrações estabelecidas pelos estados mencionados e o padrão nacional.

Tabela 2 – Comparação das atuais legislações para MP vigentes no Brasil, SP e ES.

Legislação sobre MP	Média	PTS ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MP_{10} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	$MP_{2,5}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$)
CONAMA	24 h	240	150	-
(Resolução nº 03/1990)	Anual	80	50	-
São Paulo	24 h	240	120 ¹	60 ¹
(Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013, 2013)	Anual	80	40 ¹	20 ¹
Espírito Santo	24 h	180	120 ¹	- ¹
(Decreto Nº 3463-R, de 16 de dezembro de 2013, 2013)	Anual	65	45 ¹	- ¹
GT QUALIDADE DO AR	24 h	240 ²	120 ²	60 ²
(Texto provisório de revisão da CONAMA)	Anual	80 ²	40 ²	20 ²

¹ Concentração da atual meta intermediária. ² Concentração da primeira etapa intermediária. – Ausência de limites previstos

Além disso, ambos os estados adotaram limites para o material particulado fino e estabeleceram mudanças graduais de limites, tendo como meta final as concentrações sugeridas pela OMS. Atualmente, apenas São Paulo possui limites para MP_{2,5} em vigor, enquanto que o Estado de Espírito Santo ainda não atingiu a meta final.

Em novembro de 2013, o grupo de trabalho “GT QUALIDADE DO AR” foi estabelecido pelo Ministério do Meio Ambiente para discutir e propor uma revisão da resolução nº 003/90, reunindo vários órgãos como IBAMA, Cetesb, IBRAM/DF, entre outros. Até o momento o grupo já realizou sete reuniões, tendo a última ocorrido em outubro de 2014. Em texto preliminar da reunião constam as criações de padrão para partículas finas, com corte de diâmetro para as inaláveis, além do estabelecimento de etapas para atingir os limites preconizados pela OMS.

1.3 Coleta de MP

A amostragem de MP para fins de estudos ou de simples monitoramento pode se dar por meio de equipamentos que funcionam de forma passiva, na qual o material acumula-se naturalmente no amostrador ou de forma ativa, onde se faz necessário o uso de sistemas de pressão negativa para aspirar o ar até o amostrador.

A amostragem de forma passiva costuma ter como vantagem o baixo custo e a ausência de ruídos gerados pelo sistema amostrador, o que pode ser vantajoso em estudos realizados em atmosferas confinadas (Canha et al., 2014). No entanto, como a amostragem depende da deposição natural do MP, não há um controle preciso do volume de ar amostrado e tampouco do tamanho das partículas (Brait e Antoniosi Filho, 2010; Canha et al., 2014). Neste sentido, a busca pela obtenção de partículas de diferentes dimensões tem levado ao uso cada vez maior da amostragem ativa (Allen et al., 2010; de Oliveira et al., 2013; Maenhaut et al., 2014; Mateus et al., 2013; Mkoma et al., 2014). Contudo, é importante que seja definido como será feita a amostragem e qual equipamento deverá ser utilizado considerando-se a necessidade de diferenciar as dimensões das partículas.

Um dos sistemas ativos mais utilizados é o de alto volume, também conhecido como *high-vol*, que opera sob fluxo de mais de 1 m³ min⁻¹, com separação de partículas por meio de estágio de impactação com graxa (Almeida et al., 2005; Mateus et al., 2013; Mkoma et al., 2014). Por esse método, as partículas de maior tamanho atingem uma câmara e ficam retidas em uma placa impregnada com graxa, enquanto que as partículas mais leves atravessam a câmara até outra região do equipamento onde são retidas em um filtro de amostragem. As maiores desvantagens desse método são custo do equipamento, seu tamanho e peso, o que compromete seu transporte para pontos de coleta diferentes.

Outro método bastante utilizado é o de impactador em cascata, no qual um sistema com, pelo menos, seis pratos é usado para estratificar o MP em função do tamanho (Allen et al., 2010; Da Rocha et al., 2005; de Oliveira et al., 2013). Nesse sistema, cada estágio possui uma geometria diferenciada,

de forma que apenas as partículas na faixa de tamanho desejado se depositem em cada um dos estágios. A principal desvantagem desse método é a possibilidade de perda de analitos importantes, como o nitrato, em função da elevada temperatura no interior do amostrador, em função da dos pratos de amostragem de alumínio (Huang et al., 2004; Nie et al., 2010).

Por fim, também é possível amostrar partículas atmosféricas usando-se filtros sequenciais com porosidades diferentes (Allen e Miguel, 1995; Allen et al., 2010; Dos Santos et al., 2009; Maenhaut et al., 2014). Com base no conhecimento da porosidade do filtro e no controle da vazão de amostragem, pode-se criar um sistema de corte de tamanho, no qual partículas maiores que o tamanho desejado sejam retidas no primeiro filtro, enquanto as partículas menores passam pelos poros para serem depositadas no filtro subsequente (Heidam, 1981). A vantagem desse sistema consiste no seu baixo custo e versatilidade, uma vez que se podem usar diferentes filtros e vazões para se chegar no corte de diâmetro de partícula desejado. Porém, deve-se ter cuidado com o manuseio dos filtros para evitar tanto perdas de material quanto ganhos indevidos.

O sistema de filtros sequenciais também pode ser usado em conjunto com pratos de impactação, para que haja um corte prévio no tamanho das partículas de modo a obter, por exemplo, o MP₁₀, além do MP_{2,5} (Dos Santos et al., 2009; Maenhaut et al., 2014). Todavia, considerando-se a maior importância para a saúde de se conhecer a concentração e composição do particulado fino, essa pré-seleção de partículas pode ser ignorada (Allen e Miguel, 1995; Allen et al., 2004).

1.4 Caracterização dos MP avaliação dos dados

Em amostradores ativos, a concentração de partículas pode ser facilmente obtida conhecendo-se a massa impregnada no filtro, o tempo de amostragem e o fluxo do ar amostrado. Entretanto, este tipo de informação não é capaz de diferenciar o material particulado em termos de sua composição química. A caracterização do particulado pode fornecer dados importantes relacionados às suas fontes de origem, disponibilidade no meio e possível destinação (Domingos et al., 2012; Dos Santos et al., 2009).

O conhecimento da concentração de espécies solúveis em água permite, por exemplo, investigar a influência das partículas na composição da chuva, ajudando a prever a sua acidez e a quantidade de nutrientes trazidos por ela (Allen et al., 2004). Além disso, espécies iônicas solúveis em água são bons marcadores de origem, sendo geralmente associadas a um tipo específico de fonte. Portanto, sua presença e concentração servem como bons parâmetros para se investigar a contribuição de diferentes fontes para a formação do material particulado atmosférico.

A identificação de marcadores de origem permite inferir, com uma boa probabilidade de acerto, o quanto uma determinada fonte pode influenciar a quantidade e composição do material particulado da região estudada (Almeida et al., 2005; Pokorná et al., 2012). Marcadores usuais incluem o K⁺ para queima de biomassa, o Na⁺ juntamente ao Cl⁻ como marcador de *spray* marinho e o NO₃⁻ junto com o

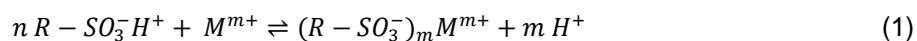
SO₄²⁻ como marcadores de combustão ou de poluentes secundários (Allen et al., 2010; Almeida et al., 2005; Da Rocha et al., 2012; Pokorná et al., 2012; Viana et al., 2008). Ressalta-se que os marcadores não são determinísticos, mas sim indicativos, sendo que os resultados obtidos na caracterização química do MP devem ser avaliados concomitantemente com o conhecimento do usuário para tornar as conclusões plausíveis para a região estudada.

Para determinação da concentração de cátions e ânions oriundos de MP atmosférico várias técnicas analíticas podem ser utilizadas. Uma das mais empregadas é a cromatografia iônica, pois permite a separação e a determinação de compostos aniônicos e catiônicos de maneira simultânea ou sequencial (Domingos et al., 2012; Viana et al., 2008).

1.4.1 Cromatografia iônica

A cromatografia é um método de separação baseado na diferença de afinidade que os compostos possuem em relação a duas fases de composição diferente, uma fase móvel, que pode ser líquida, gasosa ou supercrítica, e uma fase estacionária suportada em uma coluna. Para realizar a separação, a amostra é inserida na fase móvel e levada à fase estacionária. Alguns componentes da amostra irão interagir mais fortemente com a fase estacionária ficando retidos ou tendo suas velocidades reduzidas na vazão do eluente. Outros componentes, de afinidade maior pela fase móvel ou de baixa afinidade à fase estacionária, passarão mais rapidamente pelo caminho da coluna cromatográfica. Ao final do processo espera-se que cada componente deixe a coluna em tempos diferentes (Skoog et al., 2009).

O princípio de separação na cromatografia iônica baseia-se em mecanismos de troca iônica, nos quais a força iônica dos analitos e das fases cromatográficas irão exercer papel central na separação. Por exemplo, analitos catiônicos serão mais eficientemente separados ao se utilizar tanto fases estacionárias, quanto fases móveis compostas por espécies ácidas. Nesse caso, a fase estacionária é referida como uma coluna de troca iônica (catiônica), uma vez que o analito carregado positivamente substitui o hidrogênio presente na resina da coluna, conforme mostrado na equação 1, em que “R” é o grupo polimérico ao qual um grupo sulfônico, trocador de H⁺ está ligado.



Como se pode ver pelo exemplo dado pela equação 1, em um primeiro momento a resina protonada tem um de seus hidrogênios substituídos pelo analito, que se liga assim a espécie estacionária. Em um segundo momento, com o aporte constante da fase móvel composta por um ácido ou por uma mistura de ácidos, há uma nova competição entre os prótons da fase móvel e os analitos ora retidos na fase estacionária o que resulta em uma reação de dessorção na qual o analito é trocado

por íons H⁺ (ou H₃O⁺) e eliminado da resina de troca iônica. A separação dos analitos de interesse ocorre neste segundo momento, uma vez que os analitos mais fracamente ligados à resina sairão primeiro. Assim, em uma mistura hipotética contendo Ca²⁺, Na⁺ e K⁺, o primeiro a sofrer a reação inversa, ou seja a dessorção, será o Na⁺, seguido do K⁺ e por fim o Ca²⁺ (Fritz e Gjerde, 2009). Essa ordem de eluição decorre da carga e do tamanho do raio iônico da forma hidratada dos íons, com cargas maiores sendo retidas por mais tempo na fase estacionária e raios iônicos hidratados eluindo primeiro. Os raios iônicos hidratados costumam se comportar da forma inversa aos raios iônicos não-hidratados, de forma que, embora o Na⁺ apresente raio iônico menor que o K⁺, o íon sódio apresenta raio iônico hidratado maior e por tanto elui primeiro.

A troca iônica de analitos aniônicos possui princípio semelhante à troca catiônica. No entanto, geralmente são usadas colunas contendo resinas com aminas quaternárias na fase estacionária, bem como soluções básicas como fase móvel, geralmente a partir da dissolução de sais carbonatos, bicarbonatos ou hidróxidos.

Além da separação por troca iônica, outra característica particular da cromatografia iônica é a existência de supressores de condutividade usados após a separação na coluna cromatográfica de modo que os detectores utilizados, geralmente condutivímetros, possam oferecer cromatogramas com boa resolução e maior relação sinal-ruído. Os supressores melhoram o sinal dos eluentes que seguem para o detector ao promover a troca dos contra-íons associados aos analitos. No caso de analitos aniônicos, por exemplo, os supressores costumam trocar os íons Na⁺ e K⁺ da amostra por íons hidrônio provenientes de água, por meio de membranas de troca catiônica presentes nos supressores. Com essa troca, a condutividade de fundo é reduzida, enquanto que a condutividade dos analitos aumenta relativamente, melhorando o sinal analítico (Fritz e Gjerde, 2009).

1.4.2 Análise Estatística

A presença dos marcadores entre os compostos determinados no MP pode ser investigada de maneira mais completa ao se utilizar diferentes métodos estatísticos como forma de estabelecer correlações, identificar padrões de agrupamento e até mesmo possíveis outliers.

Uma das primeiras análises estatísticas que podem ser feitas com quaisquer duas variáveis é o cálculo da correlação de Pearson (*r*), também conhecida como coeficiente de correlação produto-momento. Esse coeficiente calcula o quanto os dados experimentais podem ser explicados por meio de uma suposta reta entre eles. O coeficiente pode ser calculado a partir da equação (2) (Miller e Miller, 2010):

$$r = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sqrt{[\sum_i (x_i - \bar{x})^2] \cdot [\sum_i (y_i - \bar{y})^2]}} = \frac{Cov(x, y)}{\sqrt{Var(x) \cdot Var(y)}} \quad (2)$$

em que x e y são variáveis distintas medidas em i amostras.

Como se pode ver na equação 2, o coeficiente de correlação é calculado com base na variância das variáveis analisadas, isto é, na dispersão de valores que essas variáveis podem apresentar e na covariância entre elas. A covariância também é conhecida como variância conjunta, uma vez que mede a relação da dispersão de ambas as variáveis. Caso as variáveis analisadas não possuam relação, sua covariância será nula e conseqüentemente seu coeficiente de correlação também será nulo. Por outro lado, caso haja relação entre as variáveis sua covariância e coeficiente de correlação não serão nulos (Miller e Miller, 2010).

Por conta da relação entre a covariância com a variância das variáveis analisadas, o coeficiente de correlação pode variar de -1 a +1. Quando a correlação apresenta valores negativos, significa que ao passo que uma variável aumenta, a outra diminui, ou vice-versa. Correlações positivas indicam que ambas as variáveis sofrem o mesmo tipo de alteração, ou seja, quando uma variável aumenta a outra também o fará (Miller e Miller, 2010).

Por fim, correlações mais próximas de 1 demonstram alta variância conjunta, indicando que as duas variáveis se comportam de maneira muito similar. Um alto coeficiente de correlação sozinho, no entanto, não é sempre indicativo da presença de linearidade, sendo necessário realizar um teste de significância para confirmar a hipótese de existência de correlação entre variáveis (Miller e Miller, 2010).

Para análises de amostras complexas, como as ambientais, altas correlações costumam indicar que as variáveis analisadas provavelmente são provenientes de uma fonte conjunta. Desse modo, correlações de Pearson são usadas como forma de indicar possíveis fontes no MP (Allen et al., 1997; Da Rocha et al., 2012; Pant et al., 2015; Pereira et al., 2007).

No caso das variáveis se comportarem de forma linear, outra forma estatística de avaliar os dados é por meio de uma regressão linear por mínimos quadrados ordinários, em que se calcula qual a melhor reta explicaria o comportamento linear das variáveis. Essa regressão é usualmente utilizada para o cálculo das curvas analíticas, mas também pode ser usada para avaliar a relação entre duas variáveis.

A reta obtida a partir do ajuste realizado pela regressão linear pode ser usada para estimar valores de uma variável inexistente com base na outra variável analisada, mas também pode ser usada como outra forma de indicar a linearidade dos dados. A regressão linear é normalmente avaliada com base no coeficiente de determinação, R^2 , que para retas pode ser calculado como o quadrado do coeficiente de correlação. Assim, ao se fazer uma regressão linear entre duas variáveis, é possível inferir a partir do R^2 a linearidade das variáveis (Miller e Miller, 2010).

Além de métodos baseados em análises bivariadas, muitas informações importantes podem ser obtidas empregando-se ferramentas estatísticas baseadas em análises multivariadas. Estas ferramentas têm como princípio a apreciação das relações entre múltiplas variáveis de modo simultâneo, diferentemente da maioria das análises feitas usualmente que consistem apenas na

comparação entre dois fatores, como, por exemplo, a relação entre a concentração e o sinal analítico, utilizado para se fazer uma curva analítica.

Ao fazer uma análise simultânea de diversas variáveis, cria-se assim uma análise com várias dimensões, uma para cada variável, não mais sendo possível analisar os dados por meio de gráficos e regressões lineares simples, uma vez que estes só podem ser feitos na comparação de duas ou no máximo três dimensões.

Para resolver esse problema, algumas técnicas de análise estatística simplificam os dados obtidos, reduzindo a variabilidade dos dados e permitindo assim obter informações que podem ser analisadas mais facilmente. Dentre as diversas técnicas existentes algumas costumam ser particularmente frequentes em estudos de cunho ambiental, haja vista a grande quantidade de dados empíricos gerados ou de pontos amostrais comumente estabelecidos (Allen et al., 2010; Almeida et al., 2005; Connor et al., 2014; Dassi, 2011; Gielar et al., 2012; Mkoma et al., 2014). Em trabalhos voltados à análise de MP, costumam-se empregar a análise de componentes principais (PCA), para encontrar as possíveis fontes de MP, e a análise hierárquica de agrupamentos ou análise de *clusters* (HCA), para verificar a existência de diferenças significativas entre amostras.

A análise de componentes principais tem como objetivo a redução do número de variáveis a partir da combinação das variáveis originais dos dados. Essa redução, por vezes, acarreta na diminuição do número de dimensões úteis, de modo que é possível traçar gráficos bi- ou tridimensionais sem que haja perda das relações entre as amostras.

Para tanto, a PCA desconsidera a configuração de eixos cartesianos que normalmente se adotaria e em seu lugar cria outro sistema de eixos baseados na configuração dos dados das amostras. Assim, o primeiro eixo é traçado na direção em que há maior variabilidade dos dados, o segundo na direção de maior variabilidade que esteja ortogonal ao primeiro, o terceiro na direção de maior variabilidade ortogonal ao primeiro e ao segundo e assim sucessivamente (Figura 4a). Após essa reconfiguração dos eixos, os dados possuirão novas coordenadas, chamadas de escores (Figura 4b) (Ferreira, 2015; Miller e Miller, 2010).

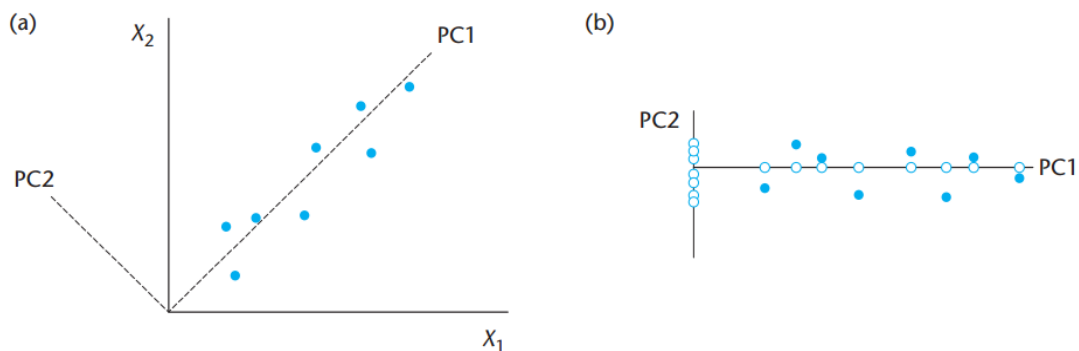


Figura 4 – (a) Diagrama representando o posicionamento das componentes principais em uma análise com duas variáveis. (b) Redesenho do gráfico ao usar as CP como eixos cartográficos com os dados representados por (●) e as suas novas coordenadas por (○) (Miller e Miller, 2010).

A projeção dos dados em um gráfico de escores das componentes principais pode facilitar a observação de agrupamentos de dados. No entanto, outra característica importante da PCA é o cálculo dos pesos, ou seja, a contribuição de cada variável para a formação da componente principal. Os pesos são calculados como o cosseno entre a componente principal e os eixos das variáveis originais (Ferreira, 2015).

Conhecendo-se os valores de escores e pesos, pode-se calcular a variância de cada componente principal com relação à variância total dos dados, calculando-se assim o quanto cada componente principal explica a distribuição final dos dados.

Na determinação de fontes de material particulado, por exemplo, cada componente principal será interpretada como uma fonte de MP diferente, enquanto que o peso das variáveis indicará quais parâmetros estão mais ou menos associados àquela fonte. Adicionalmente, a variância explicada por cada componente principal também poderá indicar o quanto cada fonte contribuirá pela presença de partículas encontradas na região de estudo. Os cálculos para obtenção de todos os valores mencionados são complexos, uma vez que envolvem cálculos matriciais, sendo recomendada a utilização de algum software computacional.

Embora os gráficos de escores da PCA possam mostrar o agrupamento de dados, a análise de componentes principais talvez não seja o melhor método estatístico para este fim, sendo mais indicado, neste caso, o uso da análise hierárquica de agrupamentos. A análise de *clusters* tem como objetivo agrupar os dados mais similares, partindo-se do pressuposto que dados mais próximos entre si em gráficos bidimensionais possuem características mais parecidas e que, de modo similar, o mesmo ocorreria em gráficos com mais dimensões. Dessa forma é possível utilizar a distância entre os dados para classificá-los em grupos (Ferreira, 2015; Miller e Miller, 2010).

As análises das distâncias são feitas por meio de várias etapas, sendo que em cada uma calcula-se a distância de cada ponto em relação a todos os outros para que se possa verificar qual a menor distância, como pode ser observado na Figura 5a. Assim, em um primeiro momento, calculam-se as

distâncias entre todos os dados e agrupam-se os dois com menor distância entre si. Em seguida, calculam-se novamente as distâncias entre todos os pontos, mas dessa vez considerando os dois pontos unidos anteriormente como uma única entidade, isto é, as distâncias devem ser calculadas com relação ao grupo e não mais com relação aos dois pontos. As etapas de agrupamento então prosseguem, sempre diminuindo o número de distâncias calculadas até que todos os dados sejam agrupados em um único grupo. Ao fim, monta-se um dendrograma, onde é possível verificar quais dados formaram grupos primeiro e o grau de similaridade entre dados e grupos (Figura 5b) (Ferreira, 2015; Miller e Miller, 2010).

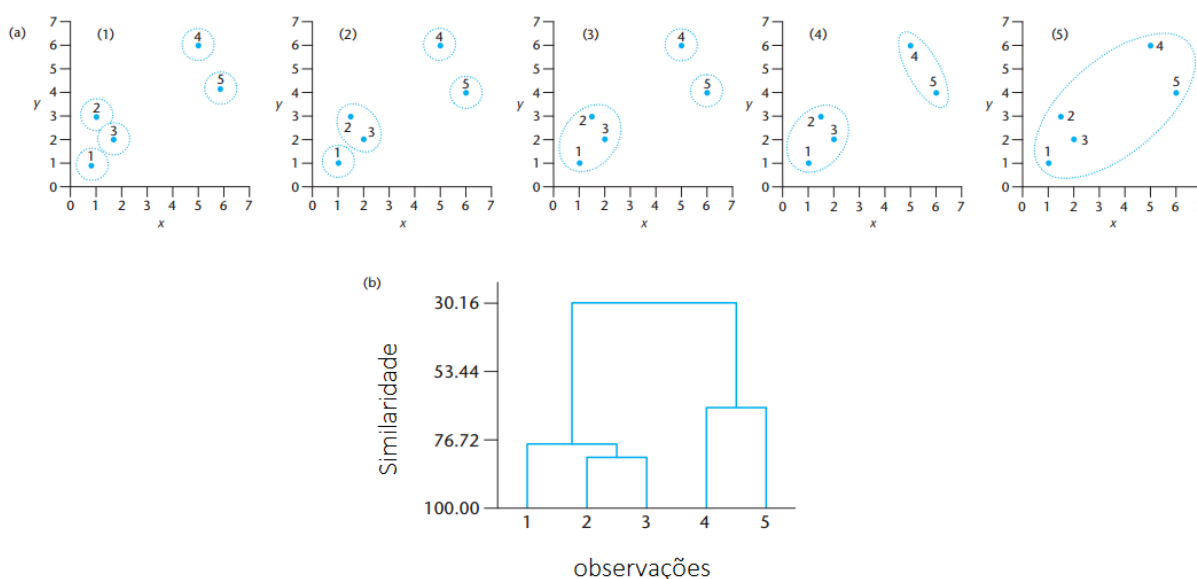


Figura 5 – (a) Etapas envolvidas no agrupamento de 5 dados. (b) Dendrograma ilustrando os estágios de agrupamento (adaptado de Miller e Miller, 2010).

Os dendrogramas gerados tem grande utilidade na análise ambiental por permitir que se classifiquem as amostras obtidas em grupos, auxiliando na interpretação de seus dados. A análise de cluster, por exemplo, pode servir para mostrar se há diferença significativa entre locais amostrados ou entre épocas de amostragem.

Existem várias formas de se calcular a distância entre os dados, cabendo ao usuário escolher o método que mais faz sentido para os dados com os quais está trabalhando.

1.5 Trabalhos realizados no Distrito Federal

No Distrito Federal, poucos estudos sobre material particulado foram realizados até o momento, sendo que a maior parte deles refere-se aos estudo de materiais particulados totais e não suas frações. (Miguel e Allen, 1995; Morais, 2016; Réquia, 2015; Requia e de Abreu, 2011; Yamasoe et al., 2000).

Os primeiros estudos sobre MP envolvendo coletas no DF foram realizado por Miguel e Allen (1995) e Yamasoe et al.(2000). No entanto os autores não buscavam investigar o material particulado local, mas somente a composição das partículas produzidas durante a queima de biomassa do cerrado. As amostras de MP nos dois estudos foram obtidas usando-se sistemas de filtros sequenciais na Reserva Ecológica do IBGE (RECOR), localizado na parte sul do DF a 26 km do centro de Brasília. Nos dois estudos os autores notaram concentrações maiores de cloreto e nitrato na queima de biomassa do cerrado, quando comparado à queima de floresta tropical.

Entre 2007 e 2009, Réquia e Abreu (2011) realizaram coletas de particulados totais e correlacionaram as concentrações obtidas com dados de internações para avaliar os efeitos do MP na saúde da população do DF. O estudo encontrou certa relação entre a concentração de PTS e problemas respiratórios, embora as correlações mencionadas não tenham sido significativas para todos os casos. Além disso, a metodologia empregada pareceu ser excessivamente direcionada à obtenção do resultado esperado, uma vez que foram aplicados modelos de regressão somente nos períodos crescentes e decrescentes de PTS. Ainda, cabe destacar que os períodos do ano utilizados para comparação nem sempre foram os mesmos. Neste caso, seria mais recomendado uma avaliação utilizando dados de MP₁₀ ou MP_{2,5} ao invés de PTS. Réquia e Abreu (2011) levantaram a hipótese de que a principal fonte de MP no DF seria veicular e comercial, porém não foi feita nenhuma análise química do material coletado que pudesse corroborar a hipótese.

Em 2010, Santos (2011) realizou um trabalho de biomonitoramento utilizando cascas de aroeira encontradas nas proximidades das indústrias cimenteiras. Embora não tenha estudado o material particulado, foi um dos primeiros estudos direcionados à região da Fercal, onde se encontram as duas indústrias cimenteiras do DF. A autora encontrou concentrações elevadas de elementos relacionados com a produção de cimento, como Ca, Mg, S, K e P, nas árvores da região quando comparadas com árvores da RECOR.

Mais recentemente, Réquia (2015) estudou a exposição da população à poluição atmosférica no DF, incluindo os MP, na modelagem desenvolvida a partir de dados obtidos em bancos de dados públicos. Contudo, não foram utilizados dados sobre concentração de materiais particulados no estudo, tendo-se usado dados de internações como *proxy*² para sua estimativa. O autor sugere que a fonte principal de poluição atmosférica no DF são os automóveis, sugerindo áreas prioritárias para novas estações de monitoramento que contemplem regiões com maior trânsito e população, como por exemplo Gama e Ceilândia. É feita também menção que o solo pode ter relativa importância como fonte devido aos ventos.

Por fim, o estudo mais atual sobre materiais particulados foi realizado por (Moraes, 2016), que determinou a concentração de mercúrio no PTS coletado em duas regiões do DF, Fercal e Plano Piloto. A autora encontrou concentrações mais elevadas de mercúrio na região da Fercal, embora abaixo da

² *Proxy* é o termo usado para uma variável que é utilizada no lugar de outra cuja mensuração não é possível ou não se conhece. As duas variáveis devem ser consideravelmente correlacionadas para que se possa fazer essa substituição (APA, 2014).

concentração limite recomendada pela OMS. Uma das fontes mais importantes de mercúrio atmosférico são indústrias cimenteiras, uma vez que a recirculação de ar da fornalha serve como forma de concentrador desse elemento encontrado naturalmente na matéria-prima utilizada (Wang et al., 2014; Yan et al., 2015). Por esse motivo e devido à presença de mercúrio nas amostras do Plano Piloto, a autora sugeriu que as partículas provenientes das cimenteiras da Fercal podem influenciar a composição do material particulado nas demais regiões do DF.

1.6 Objetivo do trabalho

Considerando a importância em se caracterizar o material particulado na atmosfera de grandes cidades, este trabalho tem o objetivo de determinar a concentração de cátions e ânions no MP grosso e fino coletado em diferentes regiões do Distrito Federal de modo a permitir a identificação de fontes bem como possíveis efeitos sazonais relacionados à distribuição e composição dos MP.

2 Parte Experimental

2.1 Área de estudo

O Distrito Federal é uma das 27 unidades federativas do Brasil, possui uma população de 2.786.684 pessoas e área de aproximadamente 5.780km² (CODEPLAN, 2014). A economia do DF é dependente da administração pública e do comércio, tendo poucas indústrias em seu território, mesmo assim a indústria cimenteira se destaca por ser a quinta maior produtora de cimento no país, produzindo 4,122 milhões de toneladas, cerca de 5,87% da produção nacional de cimento (SNIC, 2013). Além disso, o DF possui a quarta maior frota municipal do Brasil, com cerca de 1,6 milhão de veículos (DENATRAN, 2015).

O clima do Distrito Federal é definido por duas épocas marcantes, uma seca que vai de maio a setembro e outra chuvosa de outubro a abril, conforme pode ser observado pela diferença nas médias de precipitações mensais na Figura 6, que variam nas casas das dezenas na época seca e nas centenas na chuvosa.

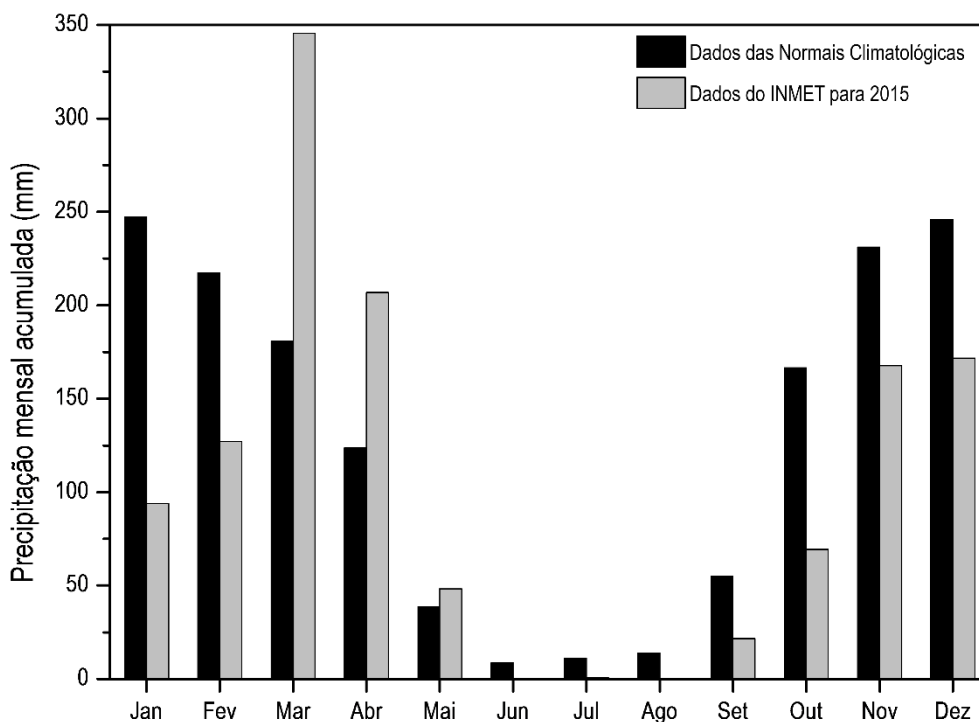


Figura 6 – Precipitação mensal acumulada no Distrito Federal em 2015 (INMET, 2016a) e na média do período entre 1961 e 1990 registrado pelas Normais Climatológicas (INMET, 2009a).

No período em que foi realizada a coleta, no entanto, a época de seca durou de maio até outubro, como pode ser notado pela precipitação quase 100 mm menor no mês de outubro na Figura 6 para o ano de 2015. Outra forma de observar essa característica é através da Figura 7, que apresenta a precipitação diária no período de 12 meses de coleta.

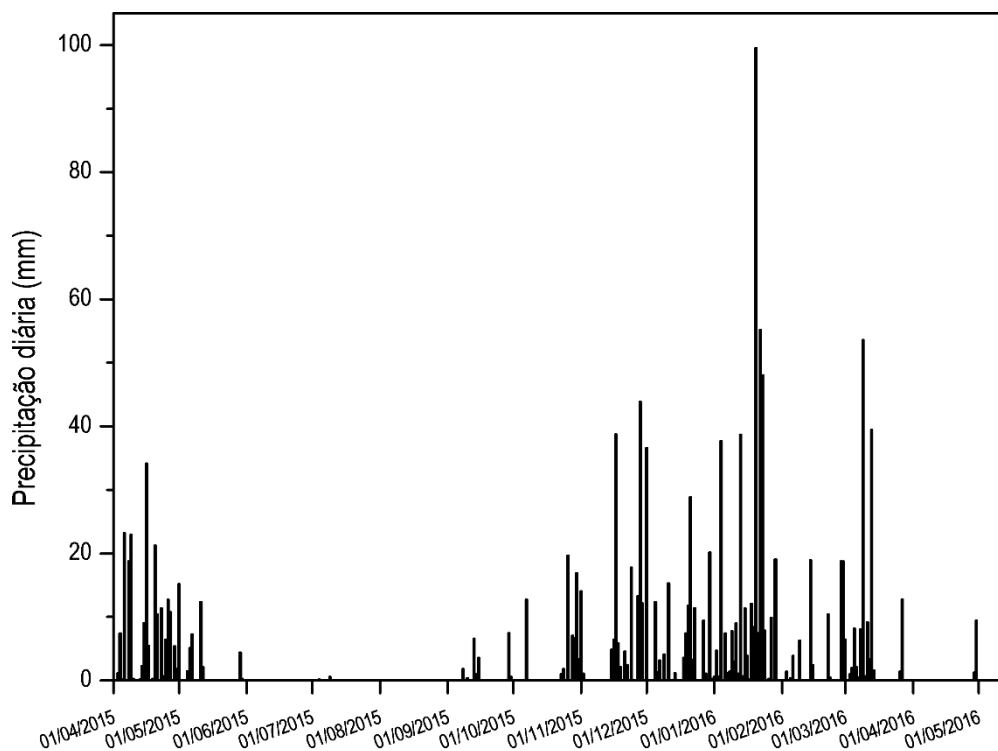


Figura 7 – Precipitação diária no período de realização das coletas (INMET, 2016a)

Pela Figura 7, nota-se a partir de meados de maio que os dias passam a ter precipitações diárias próximas de zero, apresentando alguns dias de precipitação em setembro. No entanto, apenas após meados de outubro que as precipitações se tornam mais constantes, sendo essa frequência maior usada para caracterizar melhor o fim da seca. A determinação do período de seca é importante pelas constates queimadas de cerrado, vegetação amplamente encontrada por toda a extensão do DF, típicas dessa época do ano (Coelho et al., 2012; Marinho e Miranda, 2013).

O regime de ventos do Distrito Federal, um parâmetro importante em estudos atmosféricos, também foi obtido a partir dos dados disponibilizados pelas três estações automáticas do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). A Figura 8 apresenta as localizações das estações, que se encontram distribuídas ao longo do território do DF.



Figura 8 – Localização das três estações meteorológicas do INMET (Gama Brasília e Águas Emendadas) no DF

O vento no DF é predominantemente influenciado por ventos leste, principalmente no período de seca, como pode ser observado na Tabela 3, que apresenta a direção predominante média entre os anos de 1961 e 1990, medida pelo INMET, assim como a direção predominante calculada para o período de coleta para cada uma das três estações.

Tabela 3 – Direção predominante dos ventos do Distrito Federal

Meses	Direção Predominante do Vento (INMET, 2009a)	Período de Coletas	Brasília (INMET, 2016b)	Gama (INMET, 2016b)	Águas Emendadas (INMET, 2016b)as
jan	Calmo	jan/16	N	NW	N
fev	Calmo	fev/16	N	INDEF	N
mar	Calmo	mar/16	INDEF	INDEF	E
abr	E	abr/15	INDEF	INDEF	INDEF
mai	E	mai/15	INDEF	INDEF	E
jun	E	jun/15	INDEF	INDEF	E
jul	E	jul/15	NE	NE	E
ago	E	ago/15	NE	NE	E
set	E	set/15	INDEF	INDEF	N
out	Calmo	out/15	INDEF	INDEF	INDEF
nov	Calmo	nov/15	INDEF	INDEF	N
dez	Calmo	dez/15	INDEF	INDEF	INDEF
Anual	E		-	-	E

INDEF: indefinido; E: leste; N: norte; NE: nordeste; NW: noroeste.

A maioria dos meses calculados, entretanto, não apresentou direção predominante para seus ventos. Uma direção é dada como predominante quando possui frequência maior que 20% e caso nenhuma das direções cardeais possua essa frequência, considera-se que a direção é indefinida (INDEF) (INMET, 2009b). A direção dos ventos é dada com base na direção de onde eles procedem e não da direção para onde se deslocam, de forma que um vento leste se desloca de leste para oeste e não de oeste para leste.

De forma a obter uma maior representatividade do MP encontrado no DF, foram escolhidas cinco regiões para serem estudadas, apresentados na Figura 9, em que é possível ver a distribuição das regiões escolhidas ao longo da área que compreende o DF.

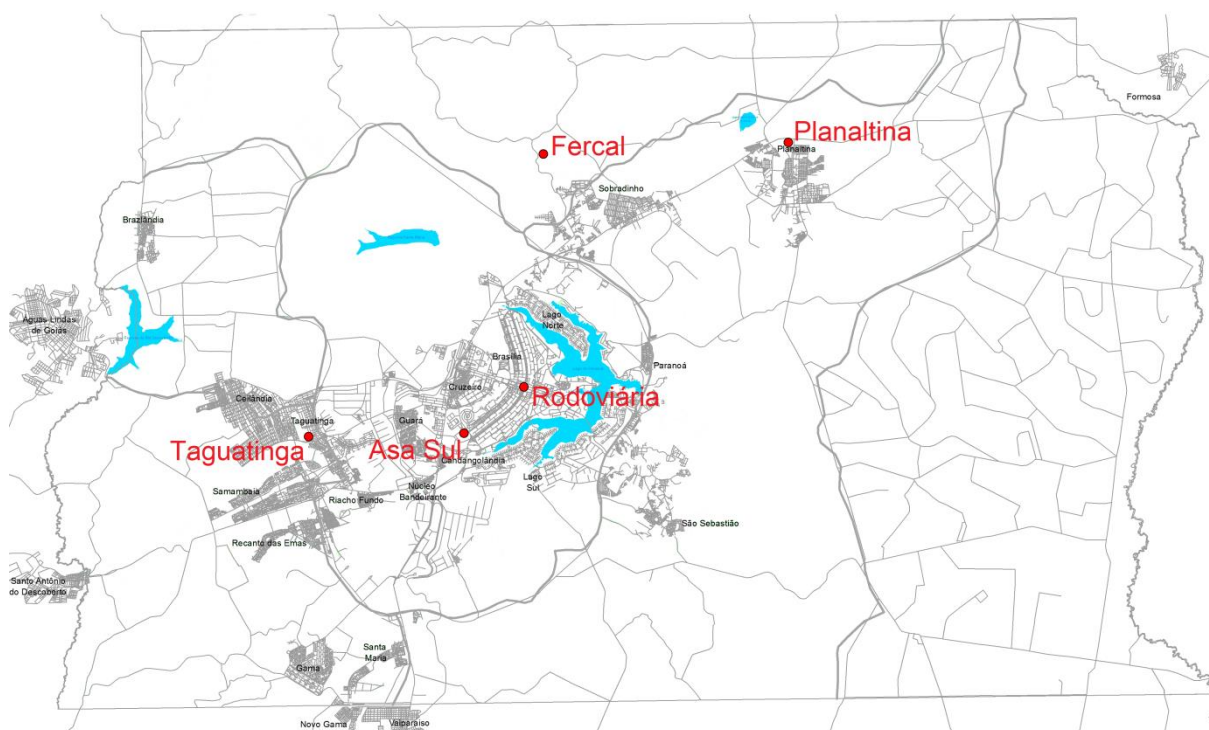


Figura 9 – Mapa com a localização dos cinco pontos de amostragem distribuídos pela área do DF.

As regiões foram escolhidas por motivos variados: Plano Piloto, com enfoque na Asa Sul e na Rodoviária, por ser o mais importante centro econômico do DF; Fercal, em função das indústrias cimenteiras encontradas na região; Planaltina por ser um local mais distante dos grandes centros e rodeado por grandes áreas de cerrado; e Taguatinga por ser o segundo maior centro econômico do DF, também apresentando grande densidade populacional. Na Tabela 4 encontram-se as características principais de cada local, bem como suas coordenadas geográficas.

Tabela 4 – Localização e características importantes de cada um dos pontos amostrais

Pontos	Coordenadas	Características
Rodoviária	15°47'37.30"S e 47°52'58.03"O	Encontra-se em um local cercado no pátio onde os ônibus estacionam para buscar passageiros. Não raro, motos particulares estacionam próximos a esse ponto.
Fercal	15°36'3.49"S e 47°52'18.17"O	Próximo a DF-150, rodovia por onde passam caminhões transportando matérias primas para as indústrias cimenteiras, bem como os produtos finais. Está a cerca de 1,5 km de distância de uma das duas cimenteiras principais.
Planaltina	15°36'1.27"S e 47°39'29.32"O	Localizado na extremidade norte de Planaltina, próximo ao Parque Recreativo Sucupira e a 600 m da BR 030. Não há local cercado nesse ponto, sendo o equipamento deixado no telhado de um dos prédios do Campus UnB Planaltina.
Taguatinga	15°49'59.80"S e 48° 3'34.60"O	Próximo da região central de Taguatinga, a 100 m da DF-085 (Estrada Parque Taguatinga), uma das vias principais de Taguatinga. O equipamento é deixado em cima do telhado da guarita localizada na entrada do grupamento de bombeiros militares.
Asa Sul	15°49'53.85"S e 47°55'45.70"O	Encontra-se no fim da Asa Sul, a menos de 500 m de distância da DF-002 (Eixo Rodoviário). Neste ponto o equipamento é deixado ao nível do chão, próximo a guarita localizada na entrada do grupamento de bombeiros militares, sendo o único ponto com relativa proteção a intempéries.

Os pontos da Rodoviária e da Fercal são locais de amostragem pertencentes ao Instituto Brasília Ambiental (IBRAM), órgão ambiental do Governo do Distrito Federal responsável pelo monitoramento da qualidade do ar do DF, o de Planaltina localiza-se no campus que a Universidade de Brasília possui nessa região e os de Taguatinga e da Asa Sul são Grupamentos de Bombeiros Militares (GBM).

2.2 Amostragem de material particulado

O material particulado atmosférico foi coletado por meio de um sistema de dois filtros sequenciais, que permitem 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}). A soma das duas frações relaciona-se ao material particulado total em suspensão (PTS) (Allen et al., 2010; Paterlini, 2007). Os filtros utilizados foram colocados em um suporte para filtros do tipo Gent com dois estágios (Figura 10), composto de um primeiro filtro de policarbonato (PC) (Sterlitech, porosidade de 12,0 µm e diâmetro de 47 mm), no qual é retido o MP grosso (MP_{>2,5}), seguido de um filtro de Teflon (PTFE) (Millipore, porosidade de 1,0 µm e diâmetro de 47 mm), onde se coleta o MP fino, ou seja, MP_{2,5} (Allen e Miguel, 1995; Allen et al., 2004).



Figura 10 – Suporte para filtros do tipo Gent com 2 estágios utilizados para amostragem de MP fino e grosso (Innovation nilu, 2015)

Como descrito na Tabela 4, as amostragens foram feitas em sua maioria com sistema amostrador montado no nível do chão, permanecendo os filtros então a 1 m de altura com relação ao chão devido à haste de suporte, entretanto, em Planaltina e em Taguatinga o equipamento foi montado em cima do telhado de um prédio de apenas um andar, resultando em amostragens a 4 m de altura com relação ao chão. Os locais escolhidos eram áreas abertas e com boa ventilação, de forma a evitar que a amostragem de MP se restringisse apenas ao que fosse gerado no local onde o equipamento foi montado.

Embora o período de estudo deste trabalho tenha sido de abril de 2015 a março de 2016, não foram coletadas amostras nos cinco pontos durante todo esse período. Os pontos da Rodoviária e Fercal foram os primeiros a serem amostrados, abrangendo todos os 12 meses estudados. A Fercal, no entanto, não teve coletas realizadas no período entre a última quinzena de setembro e a primeira de novembro, por conta de problemas elétricos na estação de monitoramento utilizada. As amostras de Planaltina começaram a ser coletadas a partir de junho de 2015 e Taguatinga e Asa Sul tiveram coletas iniciadas no mês de setembro de 2015.

2.2.1 Montagem do equipamento para amostragem

O sistema de amostragem projetado consiste no uso de uma bomba GAST DOA-V722-AA ligada ao sistema de filtros por uma mangueira e com fluxo controlado por um rotâmetro de 30 L min⁻¹, PR 004058 da MM Hospitalar. Para garantir a uniformidade do tempo de amostragem, a bomba foi ligada a um temporizador digital de tomada Exatron TMDSØBC, que corta a energia que alimenta a bomba após o tempo determinado para amostragem. A Figura 11 apresenta o sistema descrito de forma esquematizada.

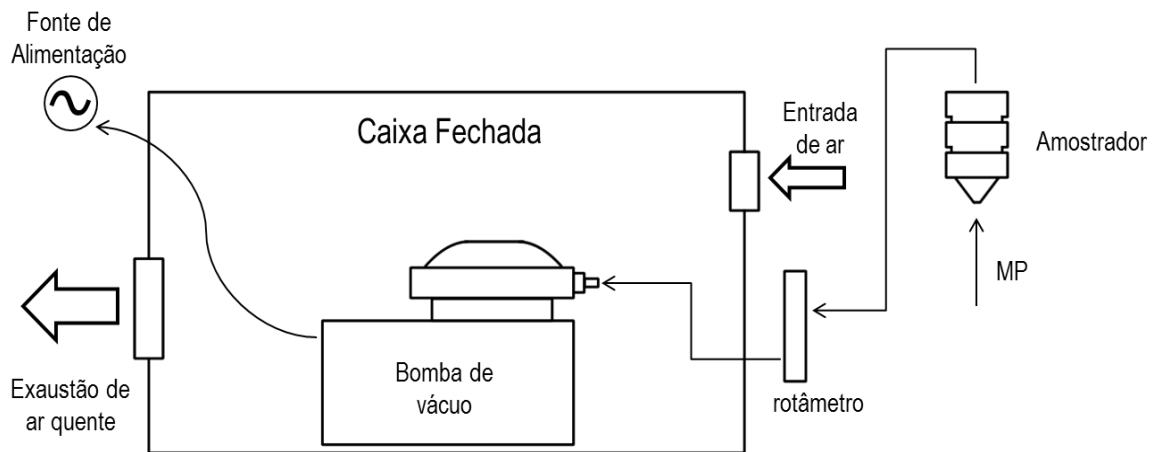


Figura 11 – Esquema do sistema de amostragem idealizado para a realização do projeto.

Como forma de evitar riscos à integridade dos equipamentos em função de episódios de chuva, idealizou-se uma proteção para eles, como presente no esquema da Figura 11. Essa proteção consistiu em uma caixa com tampa de 57 cm de comprimento, 39 cm de largura e 32 cm de altura, que era coberta por uma lona de plástico. A Figura 12 mostra a caixa utilizada já com alguma das modificações realizadas neste trabalho, como a adição de dois joelhos de PVC nas laterais.



Figura 12 – Fotografia da caixa com tampa utilizada para proteção da bomba de vácuo usada na amostragem de MP.

Para evitar um sobreaquecimento da bomba, uma vez que a caixa permaneceria fechada durante todo o tempo de amostragem, duas ventoinhas foram acopladas ao sistema, uma de 100 mm para a retirada de ar e outra de 80 mm para entrada de ar. As ventoinhas foram posicionadas em lados opostos da caixa e foram ligadas diretamente a uma extensão elétrica, também acoplada ao equipamento de amostragem (Figura 13). Em uma das caixas amostradoras, as ventoinhas foram primeiramente ligadas a um sistema de jumpers, para que pudessem ser ligadas tanto em 110 V como em 220 V. Para proteger as ventoinhas, utilizaram-se joelhos de PVC presos em porta ralos.

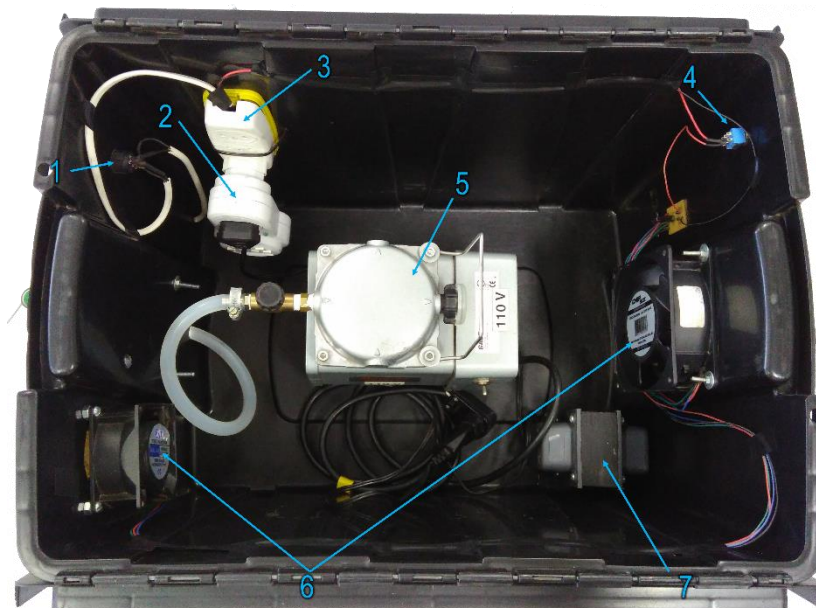


Figura 13 – Fotografia do interior da caixa amostradora utilizada neste trabalho com indicação dos componentes presentes em seu interior. 1: botão liga/desliga geral; 2: temporizador digital; 3: extensão elétrica; 4: botão liga/desliga das ventoinhas; 5: bomba de vácuo; 6: ventoinhas; 7: transformador 110V para 220V.

Além de servir como proteção contra intempéries, a caixa também foi usada como apoio para a haste na qual o suporte para filtros ficaria preso e para o rotâmetro. Para tanto, uma base foi montada a partir de uma chapa de alumínio dobrada e, em seguida, ela foi parafusada à caixa. A Figura 14 mostra a parte frontal da base de alumínio usada como suporte para o rotâmetro.



Figura 14 – Fotografia da base de alumínio usada como suporte para o rotâmetro e a haste.

A base de alumínio também foi utilizada para prender a haste utilizada como suporte para o sistema de filtros, como pode ser visto na Figura 12. Para essa haste de suporte, utilizou-se um baquete de alumínio de 0,5” de largura e 1 m de comprimento, na qual uma barra roscada com abraçadeiras foi afixada. A haste se prende a base de alumínio por meio de um parafuso e uma porca borboleta, para facilitar o desmonte do sistema e conseqüentemente seu transporte.

O custo final de cada sistema amostrador foi de R\$ 1.874,35, discriminado na Tabela 5, consideravelmente mais baixo do que o preço entre 54 e 65 mil reais de um equipamento para amostragem de MP_{2,5} (de Carvalho et al., 2014). O baixo custo do sistema permitiu que o projeto dispusesse de duas caixas amostradoras.

Tabela 5 – Custo de montagem do equipamento de amostragem utilizado no projeto.

Material	Preço
Bomba Gast	R\$ 1610,00
Caixa de plástico	R\$ 59,90
Extensor de tomada	R\$ 16,90
Ventoinha de 100 mm	R\$ 34,99
Ventoinha de 80 mm	R\$ 29,90
Joelho de PVC	R\$ 3,19
Porta ralo de 100 mm	R\$ 2,59
Fluxômetro hospitalar de 30 LPM	R\$ 45,99
Temporizador Digital	R\$ 66,89
10 Parafusos 5/32	R\$ 2,50
10 Porcas 5/32	R\$ 1,00
10 Arruelas Lisas 5/32	R\$ 0,50
Total	R\$ 1874,35

Durante o processo de montagem do sistema utilizado para amostragem, realizaram-se testes para garantir que a temperatura dentro da caixa ficasse dentro da faixa recomendada para o bom funcionamento da bomba e do temporizador digital, isto é, menos de 40 °C. Esses testes foram realizados com um termômetro digital posicionado dentro da caixa durante o seu funcionamento.

Inicialmente a caixa foi construída com apenas uma ventoinha de exaustão de 100 mm. No entanto, como se pode observar na Tabela 6 que apresenta o resultado de testes de temperatura realizados, percebeu-se que a temperatura dentro da caixa ultrapassava a temperatura máxima recomendada na primeira hora de uso.

Tabela 6 – Testes de temperatura do interior da caixa amostradora em sua primeira hora de uso.

Tempo (min)	Temperatura na caixa apenas com exaustão de	Temperatura na caixa com exaustão e entrada
	ar	de ar
0	22 ± 1 °C	23 ± 1 °C
10	28 ± 1 °C	30 ± 1 °C
30	38 ± 1 °C	36 ± 1 °C
60	45 ± 1 °C	39 ± 1 °C

De maneira a reduzir a temperatura, fez-se então uma entrada de ar de 50 mm de diâmetro no lado oposto ao exaustor, para que pudesse haver um fluxo de ar dentro da caixa. Na Tabela 6 é possível observar que a entrada de ar diminuiu a temperatura da primeira hora de uso para a faixa recomendada dos equipamentos.

Após verificar a redução da temperatura com a abertura de uma entrada de ar na caixa, decidiu-se utilizar uma ventoinha nesta entrada para permitir maior troca de ar entre o ambiente interno e externo. Observa-se na Tabela 7 que o uso de outra ventoinha não alterou de maneira considerável a temperatura interna da caixa amostradora. Como as ventoinhas já haviam sido compradas, optou-se por mantê-las nas caixas, embora uma simples entrada de ar já fosse suficiente.

Tabela 7 – Teste da influência da ventoinha de entrada de ar na temperatura interior da caixa amostradora.

Tempo (h)	Temperatura na caixa sem ventoinha na entrada	Temperatura na caixa com ventoinha na
	de ar	entrada de ar
0	23 ± 1 °C	23 ± 1 °C
1	40 ± 1 °C	35 ± 1 °C
3	41 ± 1 °C	37 ± 2 °C
6	40 ± 1 °C	35 ± 2 °C

2.2.2 Usando o equipamento de amostragem

O sistema de filtros foi montado em laboratório com os filtros posicionados nos devidos estágios e foi posteriormente tampado, como apresentado na Figura 15. O filtro de PC era colocado no primeiro estágio, localizado na parte superior do suporte de filtros e o de PTFE era colocado no segundo estágio, abaixo ao de policarbonato.



Figura 15 - Foto do sistema de filtro tampado após ser montado e ter os filtros colocados nos devidos estágios.

A amostragem foi feita com o uso do suporte de filtros ligado a uma bomba por meio de uma mangueira de plástico. Durante a coleta do MP, o sistema de filtros foi voltado para baixo, de forma a evitar deposições que não tenham sido provocadas pelo fluxo de ar aspirado pela bomba. Ademais, como forma de proteger os amostradores da chuva, foram usadas garrafas PET cortadas ao meio e com a tampa furada no diâmetro da tubulação utilizada para conectar o suporte à bomba, como mostrado na Figura 16.

Utilizou-se um fluxo de 30 L min^{-1} , uma vez que, para sistemas de cortes de partículas baseados em filtros, o fluxo utilizado por uma bomba determina o diâmetro de corte das partículas e essa vazão é a que permite um corte de $2,5 \mu\text{m}$ em um filtro de policarbonato (Allen et al., 2002a, 2002b; Heidam, 1981; Huang et al., 2004). As amostras foram coletadas quinzenalmente em cada um dos pontos por 24 horas, com a sua vazão aferida no início e no fim deste tempo.

Após a coleta, o sistema de filtros foi desconectado da mangueira, tampado nas duas extremidades do suporte e levado para o laboratório dentro de um isopor fechado. No laboratório, o suporte, ainda tampado, era deixado no isopor aberto para condicionamento à temperatura e à umidade do laboratório e posterior pesagem. Depois da pesagem, os filtros com o MP voltado para cima eram dobrados ao meio, de maneira a não haver mais contato entre a parte em que teve deposição de MP e

o exterior, e em seguida eram duplamente ensacados em embalagem do tipo Zip-loc, por fim, armazenados em um *freezer*.



Figura 16 – Suporte do tipo Gent na posição utilizada para amostragem, com a proteção para chuva.

Para aferir possíveis contaminações das amostras referentes ao transporte dos filtros, realizaram-se medidas de controle. Nesses casos, sistemas de filtros foram levados até os locais de coleta e mantidos fechados. Ao final do período de amostragem foram recolhidos juntamente com aqueles destinados à obtenção de amostras.

Como o projeto dispunha apenas de duas caixas amostradoras, estas eram levadas para o local de coleta no dia em que ela seria feita e eram retiradas no dia seguinte. As 24 horas de amostragem foram controladas por meio de um temporizador digital que iniciava a amostragem as 10h da manhã do dia de coleta e terminava no mesmo horário do dia seguinte. A Figura 17 apresenta como a caixa amostradora foi posicionada durante as coletas de material particulado.



Rodoviária



Fercal



Planaltina



Taguatinga



Asa Sul

Figura 17 – Fotos dos cinco locais onde foram feitas as coletas e do modo como as caixas foram posicionadas.

2.3 Análise gravimétrica

Para estimar a concentração de PTS, $MP_{2,5}$ e $MP_{>2,5}$ presentes na atmosfera do DF, realizou-se análise gravimétrica dos filtros amostrados. Nessa análise, a diferença entre a massa inicial dos filtros e a final, após amostragem, foi relacionada ao MP amostrado. A partir do conhecimento da massa do

MP e do volume de ar amostrado, calculado pela vazão da bomba e do tempo de amostragem, chega-se a concentração do MP no ar em $\mu\text{g m}^{-3}$.

Uma balança analítica Metler Toledo XS105 com resolução de 10 μg foi utilizada para a pesagem dos filtros, que foram pesados antes e depois da saída para campo após serem condicionados. Da diferença obtida entre as duas pesagens subtrai-se a massa média dos filtros controle de transporte, para que se possam excluir quaisquer fatores relacionados à massa que não sejam provenientes apenas do MP. A massa média dos filtros controle deste trabalho, entretanto, não provocou alterações nas massas pesadas de MP.

2.4 Extração e quantificação de íons.

Os filtros foram submetidos à extração dos cátions e ânions solúveis em água. Filtros de PC foram colocados separadamente em tubos Falcon de 15 mL, que foram, em seguida, preenchidos com 10,0 mL de água ultrapura (Allen et al., 2002b; Huang et al., 2004; Souza et al., 2014; Vieira-Filho et al., 2016). Os filtros de PTFE também foram colocados individualmente em tubos Falcon de 15 mL, seguido da adição de 0,50 mL de álcool isopropílico e, depois, de 9,50 mL de água ultrapura (Huang et al., 2004). O álcool isopropílico foi adicionado aos poucos ao tubo e antes da água, para que pudesse cobrir a maior área possível do filtro e assim diminuir sua hidrofobicidade permitindo que a água atinja as partículas que possam estar retidas nos poros do filtro (Paterlini, 2007). Após esses procedimentos, os tubos foram colocados sob agitação por 1 h em um agitador de mesa orbital Ethik Technology modelo 109. Finalmente, os extratos aquosos foram filtrados em membranas de acetato de celulose com 0,45 μm de porosidade previamente lavadas com 20 mL de água ultrapura e transferidos para tubos Falcon até análise posterior.

Os íons fluoreto, cloreto, sulfato, nitrato, fosfato, amônio, cálcio, potássio, sódio e magnésio solúveis em água foram determinados por cromatografia iônica de dois modos diferentes ao longo do projeto. As amostras realizadas entre os meses de abril e maio de 2015 foram analisadas na Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB) pela técnica responsável pelo equipamento, Karina Campos, no Laboratório de Controle de Qualidade de Brasília (DP/ PGO/PGOQ/ PGOQF), enquanto as demais amostras foram analisadas no Instituto de Criminalística da Polícia Federal (INC/PF).

As amostras analisadas na CAESB tiveram os íons determinados a partir de dois cromatógrafos iônicos ligados em sequência para se obter os ânions e cátions a partir de uma mesma injeção de amostra. Na determinação de ânions, foi usado um cromatógrafo 850 Professional IC da Metrohm, com amostrador automático modelo 858 Professional Sample Processor e detector por condutividade, enquanto que na determinação de cátions utilizou-se um cromatógrafo 882 Compact IC plus da Metrohm, com detector por condutividade. As colunas utilizadas foram uma Metrosep A Supp 5 - 150/4.0 para ânions e uma Metrosep C 4 - 150/4.0 para os cátions. Os eluentes por sua vez foram uma

mistura de 3,2 mM de Na₂CO₃ e 1,0 mM de NaHCO₃ para a determinação de ânions e uma solução de ácido oxálico 54 mM para os cátions.

Foram usados 6,0 mL de amostra e as corridas foram de 28 min com fluxo de 0,700 mL min⁻¹ para ânions e 19,5 min com fluxo de 0,900 mL min⁻¹ para cátions. Por conta do volume de amostra consumido, não foi possível realizar replicatas para as análises cromatográficas.

As amostras levadas para o INC/PF foram analisadas em um cromatógrafo Dionex ICS-5000+, com amostrador automático modelo AS-AP e detector ICS-5000+ DC. Esse modelo permitiu a determinação de cátions e ânions de forma paralela, uma vez que o mesmo amostrador automático injetava as amostras tanto no sistema de ânions quanto no de cátions, em momentos oportunos. As colunas utilizadas para ânions foram as IonPac AS19 Analytical Column 2 x 250 mm e IonPac AG19 Guard Column, 2 x 50 mm, já para os cátions foram as IonPac CS12A Analytical Column, 2 x 250 mm e IonPac CG12A Guard Column, 2 x 50 mm.

O eluente para a determinação dos cátions consistiu de solução de ácido metanosulfônico com concentração de 20 mM usada de forma isocrática, enquanto que para os ânions usou-se solução de hidróxido de potássio em gradiente com concentração variando de 3mM a 45 mM, conforme descrito na Tabela 8. Em ambos os casos, o eluente foi gerado automaticamente na concentração desejada pelo gerador de eluente ICS 5000 EG, sendo necessário apenas adicionar água ultrapura ao sistema.

Tabela 8 – Gradiente de concentração de KOH para determinação de ânions por cromatografia iônica.

Intervalo de tempo (min)	Concentração de KOH
De 0,0 a 6,0	Aumento gradativo de 3mM para 15mM
De 6,0 a 16,0	15 mM
De 16,0 a 20,0	Aumento gradativo de 15mM para 25mM
De 20,0 a 25,0	Aumento gradativo de 25mM para 45mM
De 25,0 a 33,0	45 mM

Foram usados 10 µL de amostra por injeção, o que permitiu a realização de triplicatas de todas as amostras tanto para cátions quanto para ânions. As corridas duraram cerca de 30 minutos para cátions e 38 minutos para ânions, dos quais 5 minutos eram usados para garantir a estabilização da linha base.

2.5 Parâmetros de Mérito Analítico

Como forma de avaliar a qualidade dos dados obtidos, algumas figuras de mérito foram escolhidas para validar o método utilizado. Os parâmetros utilizados foram o limite de detecção, a faixa linear, linearidade, curva analítica, precisão e recuperação.

A curva analítica foi montada a partir de padrões externos lidos antes das análises de amostras. As linearidades das curvas analíticas foram medidas por meio do coeficiente de correlação (r), explicado anteriormente e calculado a partir da equação (2).

O limite de detecção (LD) utilizado foi calculado com base na curva analítica obtida para cada analito (ANVISA, 2003; Shrivastava e Gupta, 2011), utilizando-se a equação (3):

$$LD = 3,3 S_a/b \quad (3)$$

em que S_a é o desvio padrão do intercepto da curva analítica e b a sua inclinação.

A precisão do equipamento foi aferida a partir da repetitividade, isto é, a partir da realização de múltiplas leituras de um mesmo padrão e avaliando-se o seu desvio-padrão e coeficiente de variância. O coeficiente de variância (CV) pode ser calculado a partir da equação (4) (ANVISA, 2003):

$$CV = DP/CMD \times 100 \quad (4)$$

em que DP é o desvio padrão das medidas e CMD a concentração média determinada e o valor de CV é obtido em porcentagem.

Por último, foram feitos testes de recuperação. Como não há padrão certificado para análise de cátions e ânions em material particulado, o teste de recuperação foi feito adicionando-se padrão analítico a um filtro e depois realizando o procedimento de extração como descrito para as amostras. Modo similar de se calcular a recuperação podem ser encontrados em Domingos et al. (2012) e García et al. (2009). Foram feitos testes de recuperação em triplicata tanto para o filtro de Teflon quanto para o de policarbonato em três faixas de concentração diferentes.

2.6 Análises estatísticas

Os dados obtidos foram analisados de forma univariada por meio de gráficos de barras e tabelas, de forma bivariada por análises de regressão e correlação de Pearson e de modo multivariado com o software Matlab 7.12.0 (R2011a) com o pacote PLS Toolbox 6.5.

3 Resultados e Discussão

3.1 Concentração de material particulado atmosférico

As concentrações encontradas para o MP fino e grosso de cada região são apresentadas no Anexo I, bem como a concentração de PTS calculada a partir da soma das duas frações mencionadas anteriormente. A Figura 18 apresenta as correlações encontradas no atual trabalho entre o PTS calculado e as duas frações estudadas.

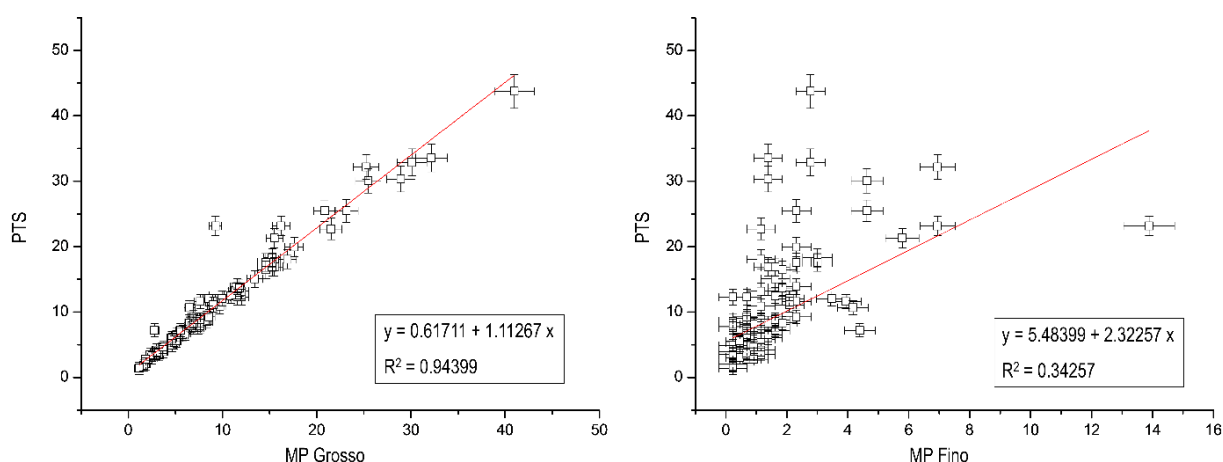


Figura 18 – Correlação entre as concentrações de PTS e MP fino e de PTS e MP grosso.

Como se pode ver na figura acima, a correlação encontrada entre PTS e MP fino foi de apenas 0,34, sendo o particulado total em suspensão mais relacionado com o MP grosso. A boa linearidade encontrada entre as partículas grossas e o PTS está relacionado ao maior peso que essa fração costuma ter, o que acaba conferindo a ela uma maior influência sobre a concentração de partículas totais.

Dessa forma, não é possível dizer que ao se ultrapassar limites de concentração de PTS, necessariamente se estaria ultrapassando limites de concentração de MP_{2,5}. Igualmente não seria possível afirmar que com concentrações controladas de PTS tem-se concentrações de partículas finas em concentrações que não sejam prejudiciais à saúde. Assim, o monitoramento da concentração de PTS não garante que não haverá prejuízo para a saúde dos seres humanos, uma vez que essas variações estão mais ligadas a uma fração que não permite tirar essas conclusões.

A limitação de PTS, entretanto, é importante por trazer benefícios relacionados a outras questões de interesse da sociedade, como a limitação do impacto ambiental. Uma maior concentração de PTS pode levar a uma maior deposição do MP, que dependendo da fonte pode acarretar na contaminação das áreas próximas as fontes dessas partículas (Bermudez et al., 2010; Pereira et al., 2007; Santos, 2011).

A legislação brasileira atual, estabelecida pela Resolução nº 003/90 do CONAMA, refere-se apenas a partículas totais em suspensão (PTS) e a partículas inaláveis. Por essa razão, calculou-se neste trabalho o valor de PTS das amostras estudadas. Esse valor foi obtido como a soma das concentrações de partículas fina e grossa.

A resolução do CONAMA estabelece valores médios a serem observados diariamente e anualmente, podendo-se ultrapassar os valores diários uma vez no ano. Essa resolução estabelece ainda padrões primários, cuja ultrapassagem acarreta em danos à saúde da população, e padrões secundários, cujo limite garante a concentração abaixo da qual há adversidade mínima ao bem-estar da sociedade e ao meio ambiente. A Tabela 9 apresenta os valores para os padrões primários e secundários conforme descritos na resolução nº003/90 do CONAMA.

Tabela 9 – Padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA nº003/90 para concentração de MP

Tipo	Padrão	Limite	Concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Partículas Totais em Suspensão	Primário	Média de 24 h	240
		Média geométrica anual	80
	Secundário	Média de 24 h	150
		Média geométrica anual	60
Partículas inaláveis	Primário e	Média de 24 h	150
	Secundário	Média aritmética anual	50

Os padrões do CONAMA, no entanto, podem ser considerados como incompletos ou ao menos acima dos valores condizentes com suas definições, uma vez que não há parâmetros para $\text{MP}_{2,5}$ e os valores limites para partículas inaláveis, tanto primário como secundário, são maiores que os recomendados pela OMS, de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ como média diária e $20 \mu\text{g m}^{-3}$ como média anual (WHO, 2006).

Para verificar a conformidade das concentrações encontradas para o MP no Distrito Federal com a legislação vigente e se eles seriam prejudiciais à saúde, as concentrações calculadas para os pontos amostrados foram comparadas tanto aos valores guias da OMS, quanto aos limites secundários da resolução CONAMA para uma análise mais rigorosa. Tais valores para comparação podem ser encontrados na Tabela 10 que reúne valores apresentados em tabelas anteriores, mas que são reapresentadas de forma a facilitar a leitura.

Tabela 10 - Valores utilizados nas comparações com as concentrações encontradas nas amostras

Padrão	Fração	Média em 24 h ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Média anual ($\mu\text{g m}^{-3}$)
OMS	$\text{MP}_{2,5}$	25	10
CONAMA	PTS	150	60

As concentrações de material particulado presente na atmosfera da Rodoviária no período amostrado são apresentadas na Figura 19 como gráficos de barras em que o MP fino e grosso são expostos em conjunto para cada coleta. A partir da altura de cada barra é possível estimar as concentrações das frações estudadas e a altura conjunta das duas barras serve como estimativa para o PTS. A figura também apresenta a precipitação de chuva média mensal no período avaliado, calculada com base em dados disponibilizados pelas estações automáticas do INMET (INMET, 2016b).

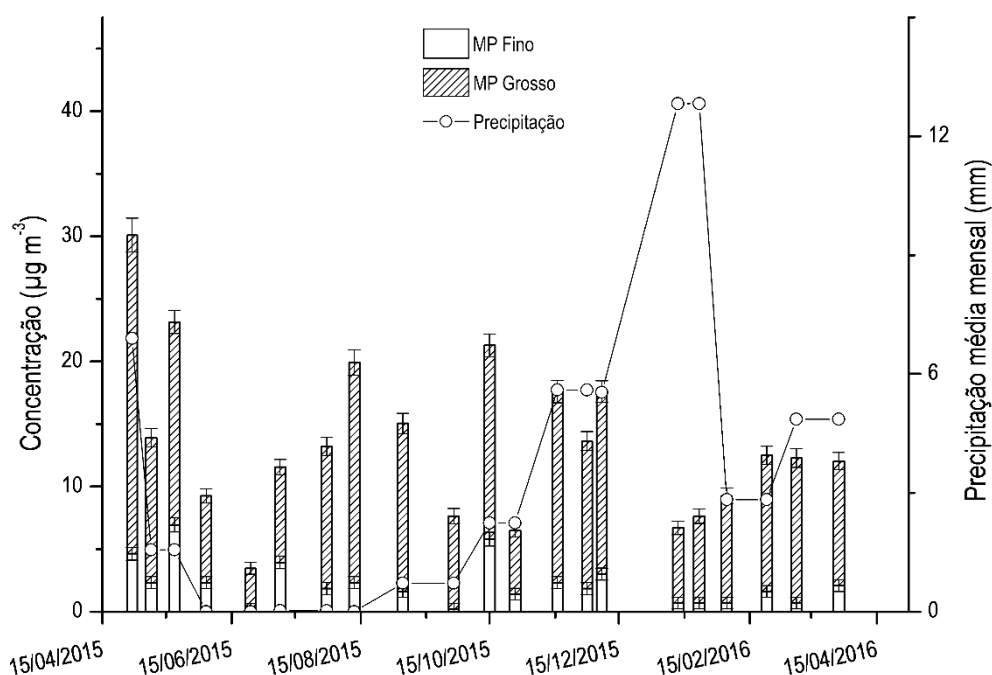


Figura 19 – Valores de concentração do MP fino e grosso e estimativa do PTS da rodoviária em $\mu\text{g m}^{-3}$, com a média de precipitação mensal de chuva no período de amostragem.

De acordo com a Figura 19, a concentração de PTS na Rodoviária esteve sempre abaixo de todos os limites do CONAMA e da OMS, seja anual ou diário. Além disso, é possível verificar certa influência da sazonalidade na concentração do material particulado atmosférico, havendo uma maior variação de concentração durante a época seca. Essa variabilidade diminuiu a partir do mês de novembro, quando a precipitação média teve seu primeiro acréscimo notável e se tornou ainda mais perceptível após o mês de janeiro de 2016.

A maior concentração de MP encontrado nas três primeiras amostras não se deveu tanto a um aporte maior de partículas nessa época do ano, mas sim ao uso inicial no trabalho de uma balança analítica com resolução de 100 μg . Esse uso de uma balança com resolução menor decorreu da indisponibilidade inicial de uma balança com resolução de 10 μg , no entanto a partir da segunda quinzena de junho todos os filtros passaram a ser pesados na balança de maior resolução.

Os valores de PTS aqui apresentados diferem bastante dos encontrados em Morais (2016) e nos relatórios de monitoramento do IBRAM-DF (IBRAM, 2016, 2015). Nos casos mencionados foram utilizados amostradores de alto volume pertencentes ao IBRAM, de forma que os equipamentos utilizados se encontram no mesmo local onde as amostras deste trabalho foram realizadas. Segundo os relatórios do IBRAM, em 2015 a média de concentração de PTS na rodoviária ficou acima de $80 \mu\text{g m}^{-3}$ em todos os meses do ano, ficando acima do valor permitido pela resolução CONAMA n° 03/1990. Já em Morais (2016), o PTS variou entre um mínimo $35,13 \mu\text{g m}^{-3}$ e um máximo de $185,19 \mu\text{g m}^{-3}$, tendo uma média de $117 \pm 35 \mu\text{g m}^{-3}$ durante os meses de agosto de 2014 e julho de 2015.

A diferença nas concentrações de PTS pode ser provavelmente explicada pela velocidade média anual do vento no DF, de $2,56 \text{ m s}^{-1}$ ou cerca de 9 km h^{-1} (INMET, 2009a). A eficiência de amostragem para partículas grossas diminui conforme aumenta a velocidade do vento do local amostrado e como essa fração de partículas representa a maior parte da concentração do PTS, uma amostragem menor dessa fração resulta em uma menor concentração de partículas totais (McFarland et al., 1979; Wedding et al., 1977). McFarland et al. (1979) encontraram que para ventos de 8 km h^{-1} , amostradores de alto volume usuais tem eficiência de amostragem de 90% para partículas menores que $10 \mu\text{m}$ e acima de 50% para partículas de $30 \mu\text{m}$, enquanto que amostradores por membranas de filtro possuem eficiência de 90% para MP_{10} e pouco menos de 30% para partículas maiores de $30 \mu\text{m}$.

Embora a medição exata da concentração de MP não seja o principal foco deste trabalho, a alta eficiência de amostragem para partículas menores que $10 \mu\text{m}$ permite supor que a concentração de MP fino reportada não diferiria tanto da concentração medida por um amostrador de alto volume específico para tal faixa do particulado. Por sua vez, a eficiência menor de coleta do particulado grosso não afeta tanto a pesquisa desenvolvida, uma vez que embora a concentração dos compostos analisados diminua, sua proporcionalidade no material não deve ser alterada.

As concentrações encontradas para a região da Fercal são apresentadas na Figura 20, em que se verifica uma medição de $\text{MP}_{2,5}$ acima do valor anual recomendado pela OMS, mas ainda assim menor que o valor médio para 24 h. Como na Rodoviária, o PTS medido para a Fercal também não ficou acima do valor padrão encontrado na Tabela 10, contudo, comparando-se as duas regiões nota-se uma maior concentração de partículas na Fercal.

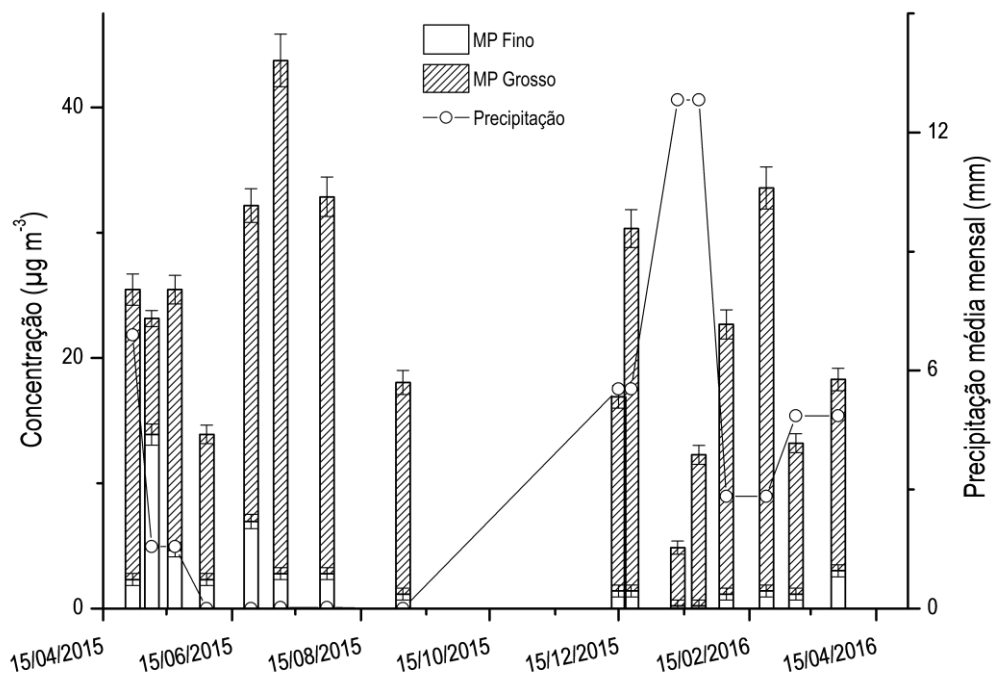


Figura 20 – Valores de concentração do MP Fino e Grosso e estimativa do PTS da Fercal em $\mu\text{g m}^{-3}$, com a média de precipitação semanal de chuva no período de amostragem.

Assim como descrito para a Rodoviária, os valores calculados de PTS se encontraram bem abaixo dos valores medidos pelo IBRAM. A Fercal costuma ser um local em que frequentemente a qualidade do ar é considerada como inadequada por apresentar valores de PTS maiores do que $240 \mu\text{g m}^{-3}$ (IBRAM, 2016, 2015). Morais (2016) encontrou como concentração média na região $307,07 \mu\text{g m}^{-3}$ e mediana de $258,15 \mu\text{g m}^{-3}$.

Uma característica interessante verificada ao se comparar as Figura 19 e Figura 20 é que embora a concentração de PTS seja maior na Fercal, a concentração de partículas finas não possui maiores diferenças. Dessa forma já é possível notar que a fonte predominante de MP na região deve ser uma que produza concentrações significativas de partículas grossas e que dessa forma deve se encontrar nas proximidades da região estudada.

As concentrações encontradas em Planaltina, dispostas na Figura 21, foram ainda menores do que as encontradas nas duas regiões anteriores. O efeito da sazonalidade também é mais aparente nessa região, uma vez que com o aumento da precipitação média mensal nota-se uma redução considerável na concentração do PTS, que passa a ficar próximo de $3,5 \mu\text{g m}^{-3}$.

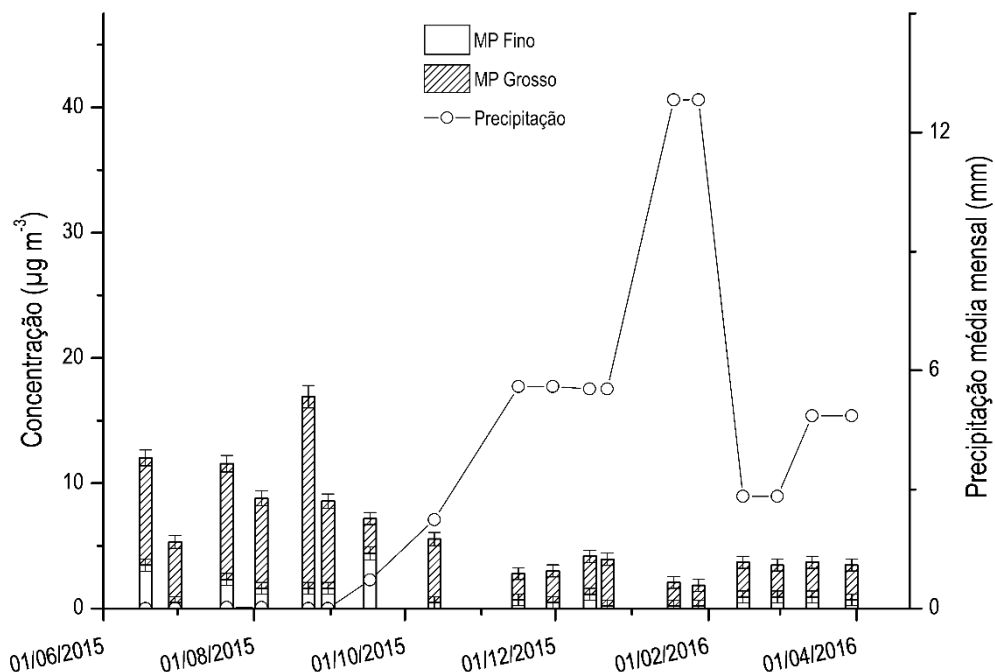


Figura 21 – Valores de concentração do MP Fino e Grosso e estimativa do PTS de Planaltina em $\mu\text{g m}^{-3}$, com a média de precipitação semanal de chuva no período de amostragem.

Os dados de concentração de MP em Planaltina aparentemente corroboram a ideia inicial de que essa região teria menor influência antrópica, podendo ser usada como parâmetro de comparação para as demais localidades.

Como será explicado nos tópicos subsequentes, Planaltina é a região em que mais se nota a influência das queimadas do período de seca, o que pode explicar a diminuição das concentrações de partículas finas quando se iniciou o período chuvoso. O pico de MP fino em setembro, por exemplo, coincidiu com a determinação das maiores concentrações dos íons K^+ , Cl^- e NO_3^- na região no período amostrado, sendo esses três íons relacionados à biomassa de vegetação do cerrado (Miguel e Allen, 1995; Yamasoe et al., 2000).

Por fim, as concentrações de partículas obtidas na Asa Sul e em Taguatinga são apresentadas nas Figuras Figura 22 e Figura 23. Como não foram feitas muitas coletas nessas duas regiões durante o período de seca, não é possível fazer grandes distinções entre os períodos de seca e de chuva. No entanto é possível observar que as duas localidades em questão possuem concentrações mais próximas a Planaltina do que da Rodoviária ou Fercal.

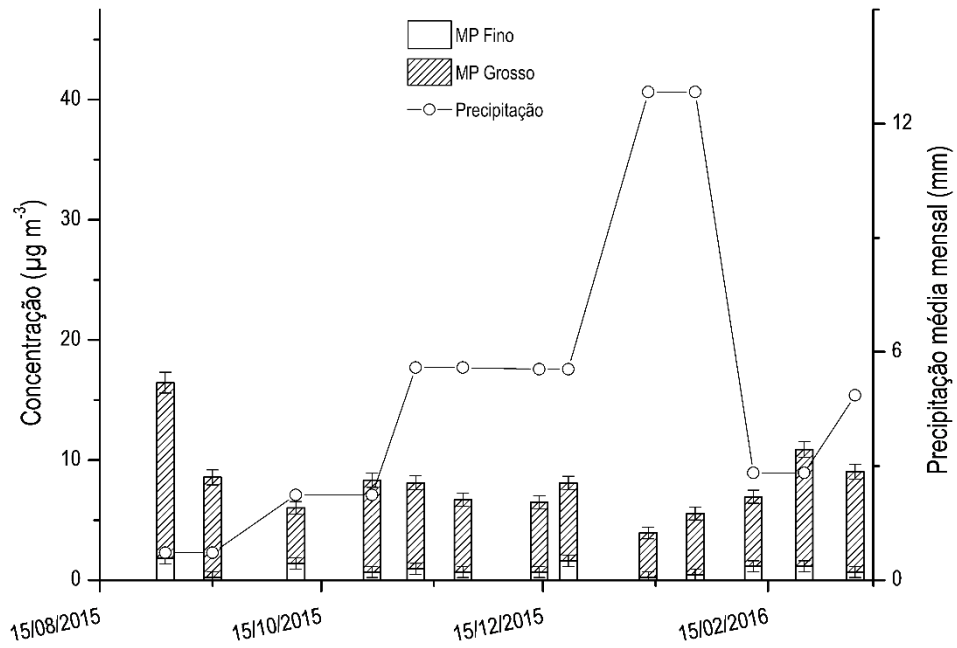


Figura 22 – Valores de concentração do MP Fino e Grosso e estimativa do PTS da Asa Sul em $\mu\text{g m}^{-3}$, com a média de precipitação semanal de chuva no período de amostragem.

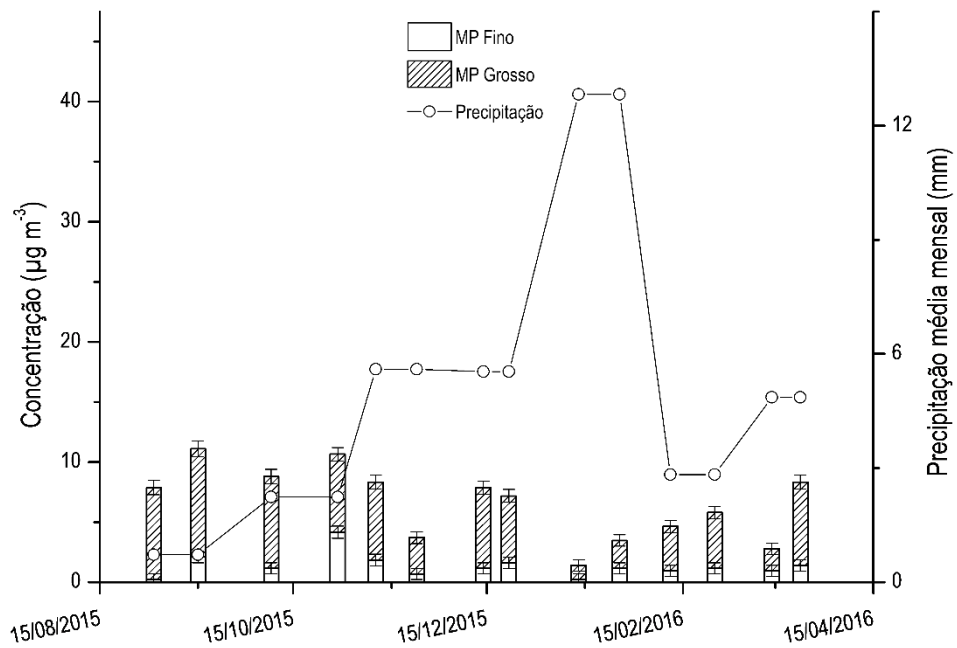


Figura 23 – Valores de concentração do MP Fino e Grosso e estimativa do PTS de Taguatinga em $\mu\text{g m}^{-3}$, com a média de precipitação semanal de chuva no período de amostragem

A baixa concentração de MP em Taguatinga, menor inclusive que as concentrações encontradas na Asa Sul, foi um dado surpreendente, uma vez que as coletas foram feitas próximas a área central da cidade. É importante destacar ainda que entre os meses de setembro e outubro de 2015 foram realizadas obras de recapeamento próximas ao ponto de amostragem em Taguatinga, o que pode ter aumentado a concentração da fração grossa para níveis maiores do que o que seria usual para a região.

De forma geral, observa-se a baixa proporção de MP Fino com relação ao PTS em todas as regiões estudadas. A Tabela 11 apresenta as concentrações médias anuais para as frações observadas neste trabalho e em outras duas cidades brasileiras. Nessa tabela é possível verificar que as concentrações médias anuais tanto de particulado fino como de PTS calculados neste trabalho se apresentaram bem menores que as encontradas em outras cidades, assim como a fração de partículas finas se apresentaram notadamente menores.

Tabela 11 – Valores médios aritméticos anuais de MP Fino e Grosso e proporção entre MP Fino e PTS

Fração	Asa Sul ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Fercal ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Rodoviária ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Taguatinga ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Planaltina ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Seropédica – RJ ($\mu\text{g m}^{-3}$) (Mateus et al., 2013)	Araraquara – SP ($\mu\text{g m}^{-3}$) (Paterlini, 2007)
MP Fino	0,91	2,92	2,25	1,34	1,25	12,10	18,4
MP Grosso	7,18	20,01	11,29	5,22	4,76	-	-
PTS	8,08	22,93	13,54	6,56	6,01	41,4	53,0
MP Fino (%)	11%	13%	17%	20%	21%	29%	35%

Cabe ressaltar que embora Planaltina tenha apresentado a maior proporcionalidade entre MP Fino e PTS, isso se deve mais a baixa concentração de MP Grosso nesse ponto do que a um viés de maior concentração de partículas finas na região.

3.2 Validação do Método para determinação de íons nas amostras de MP

O método cromatográfico utilizado durante este projeto foi validado a partir de informações referentes a precisão, limite de detecção, curva analítica e ensaios de recuperação. A Tabela 12 apresenta as primeiras figuras de mérito, obtidas a partir das curvas analíticas montadas para de cada analito. As curvas foram feitas a partir de padrões externos e de modo que as concentrações dos analitos nas amostras se encontrasse mais próximas do centro da faixa linear, região com menor erro.

Tabela 12 – Valores de limite de detecção, faixa linear, coeficiente de correlação e curva analítica para cada analito.

Analito	LD (µg/L)	Faixa Linear (µg/L)	r	Curva analítica
F ⁻	0,45	5,0-200,0	0,9998	y = 0,0011 + 0,0008 * x
Cl ⁻	0,79	12,5-1250	0,9996	y = 0,0059 + 0,0004 * x
NO ₃ ⁻	1,07	100,0-5000,0	0,9994	y = -0,0065 + 0,0002 * x
SO ₄ ²⁻	2,24	50,0-2500,0	0,9998	y = -0,0025 + 0,0030 * x
PO ₄ ³⁻	2,63	20,0-2000,0	0,9993	y = -0,0026 + 0,0001 * x
Na ⁺	0,46	100,0-5000,0	0,9998	y = -0,0034 + 0,0005 * x
NH ₄ ⁺	1,02	20,0-500,0	0,9983	y = -0,0006 + 0,0005 * x
K ⁺	0,76	50,0-5000,0	0,9990	y = -0,0088 + 0,0003 * x
Mg ²⁺	0,80	20,0-5000,0	0,9999	y = -0,0157 + 0,0007 * x
Ca ²⁺	0,97	100,0-5000,0	0,9995	y = -0,0056 + 0,0004 * x

O limite de detecção (LD) computado na tabela foi calculado de modo conservador a partir da curva analítica, sendo determinado com base no desvio padrão do intercepto e na inclinação da curva. Mesmo sendo um critério conservador, os limites apresentaram concentrações bem abaixo das encontradas nas amostras na maioria dos analitos, tendo sido considerados como satisfatórios. Nesse estudo apenas os analitos fluoreto e fosfato apresentaram quantidades consideráveis de concentrações abaixo do limite de detecção, entretanto foi possível detectá-los em mais da metade das amostras.

A linearidade das curvas pode ser verificada a partir do coeficiente de correlação que ficou acima de 0,999 para todos os íons com exceção do amônio, que apresentou coeficiente de 0,998. A ANVISA recomenda correlações maiores que 0,98 para determinação de fármacos, área na qual se impõem regras rígidas de validação, de modo que as correlações obtidas foram consideradas como satisfatórias (ANVISA, 2003).

A precisão foi estimada com base na repetitividade. A Tabela 13 e a Tabela 14 apresentam o coeficiente de variação e o desvio padrão para cada concentração de padrão usado, bem como para a concentração encontrada em uma das amostras aleatória.

Tabela 13 – Dados de repetitividade obtidos para as análises de ânions realizadas por cromatografia iônica a partir da leitura repetida de padrão e amostra real.

Analito	Amostra					Padrão de ânion				
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
Conc. (µg L ⁻¹)	5	26	442	155	3	500	1250	2500	2500	5000
Desv. Pad.	0,06	0,35	3,67	1,28	4,55	4,71	9,11	24,93	25,29	35,30
Coef. Vari.	1,1%	1,4%	0,8%	0,8%	N.C.	0,9%	0,7%	1,0%	1,0%	0,7%

Concentração (Conc.), desvio padrão (desv. Pad) e coeficiente de variância (Coef. Vari.).

N.C. não conforme

Tabela 14 – Dados de repetitividade obtidos para as análises de cátions realizadas por cromatografia iônica a partir da leitura repetida de padrão.

Analito	Padrão de cátion				
	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Conc. (µg L ⁻¹)	1000	1000	1000	1000	1000
Desv. Pad.	10,26	12,48	11,43	9,03	13,36
Coef. Vari.	1,01%	1,44%	1,24%	0,89%	1,33%

Concentração (Conc.), desvio padrão (desv. Pad) e coeficiente de variância (Coef. Vari.)

Para todos os casos envolvendo a repetitividade de padrões foram obtidos coeficientes de variância menores que 2%, o mesmo se aplicando a amostra aleatória, com exceção da repetitividade para fosfato. A ANVISA recomenda que coeficientes de variâncias sejam menores que 15%, critério que pode ser observado para todos os analitos com exceção do fosfato para a concentração encontrada na amostra estudada (ANVISA, 2003).

Por último, foram feitos testes de recuperação, apresentados nas Tabela 15 e Tabela 16, em que são apresentadas as porcentagens das concentrações determinadas pelo equipamento com relação as adicionadas aos filtros testados.

Tabela 15 – Recuperação dos cátions estudados para três concentrações diferentes

Concentração	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
300 µg/L (PTFE)	98% ± 9%	99% ± 4%	93% ± 11%	89% ± 3%	88% ± 8%
300 µg/L (PC)	76% ± 1%	98% ± 8%	79% ± 1%	90% ± 3%	72% ± 3%
600 µg/L (PTFE)	92% ± 4%	100% ± 1%	90% ± 3%	97% ± 2%	95% ± 5%
600 µg/L (PC)	108% ± 16%	98% ± 1%	89% ± 5%	103% ± 5%	99% ± 10%
1200 µg/L (PTFE)	107% ± 3%	91% ± 3%	98% ± 3%	97% ± 4%	102% ± 2%
1200 µg/L (PC)	100% ± 2%	90% ± 4%	95% ± 1%	103% ± 3%	108% ± 2%

Tabela 16 – Recuperação dos ânions estudados para três faixas de concentrações diferentes.

Concentração	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
6 a 60 µg/L (PTFE) ¹	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
6 a 60 µg/L (PC) ¹	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
60 a 600 µg/L (PTFE) ²	80% ± 2%	84% ± 21%	80% ± 18%	80% ± 8%	78% ± 1%
60 a 600 µg/L (PC) ²	82% ± 4%	74% ± 3%	81% ± 3%	76% ± 1%	82% ± 2%
500 a 5000 µg/L (PTFE) ³	118% ± 1%	135% ± 3%	95% ± 2%	106% ± 4%	103% ± 2%
500 a 5000 µg/L (PC) ³	118% ± 3%	201% ± 3%	93% ± 2%	102% ± 4%	102% ± 1%

¹6 µg/L de F⁻, 15 µg/L de Cl⁻, 30 µg/L de NO₃⁻ e SO₄²⁻ e 60 µg/L de PO₄³⁻;

²60 µg/L de F⁻, 150 µg/L de Cl⁻, 300 µg/L de NO₃⁻ e SO₄²⁻ e 600 µg/L de PO₄³⁻;

³500 µg/L de F⁻, 1250 µg/L de Cl⁻, 2500 µg/L de NO₃⁻ e SO₄²⁻ e 5000 µg/L de PO₄³⁻

N.C. Não conforme

Como se pode ver pela Tabela 15, a recuperação obtida para cátions ficou para a maior parte dos testes entre 90% e 110%, apresentando boas recuperações. As recuperações dos ânions, conforme apresentada na Tabela 16, apresentaram algumas recuperações ruins para a primeira e

terceira faixa de concentrações de cloreto, mas de forma geral podem ser consideradas como relativamente boas. Para amostras ambientais as concentrações de íons costumam ter variações consideráveis, encontrando-se na literatura recuperações entre 80% e 120% como aceitáveis (Domingos et al., 2012; Tahir et al., 2013; Wang et al., 2005). De modo geral, observou-se que os filtros de PC parecem ter recuperações piores que os de PTFE.

3.3 Análise química das amostras de MP

3.3.1 Avaliação de interferências resultantes dos materiais dos filtros

Antes das amostras extraídas dos filtros poderem ser analisadas, é necessário que sejam previamente filtradas para que não causem danos aos equipamentos que serão utilizados. Dessa forma, filtros de porosidade de 0,45 µm foram usados para filtrar as amostras deste estudo.

Além da porosidade, outra característica importante que esses filtros devem ter é que seu material constituinte interfira o mínimo possível na determinação dos analitos. Por conta disso, um dos tipos de filtros recomendados para o estudo realizado seriam os de acetato de celulose. No entanto, nas primeiras filtrações realizadas, o laboratório não dispunha desse tipo de membrana, tendo-se apenas filtros de nitrato de celulose e de éster de celulose, composto por uma mistura de acetato e nitrato de celulose. Decidiu-se assim avaliar a possível interferência da membrana de éster de celulose na concentração de nitrato das amostras.

Para essa avaliação, foram analisadas amostras de água ultrapura, 18,2 MΩ cm, conforme proposto em Bagchi e Haddad, (1986), em que se comparam as concentrações dos ânions nos primeiros 20 mL filtrados de água ultrapura com as concentrações obtidas em uma segunda filtração de 20 mL. No estudo de Bagchi e Haddad, (1986), o aporte de nitrato diminuiu de 698,8 µg L⁻¹ na primeira filtração para menos de 0,4 µg L⁻¹ na segunda, havendo uma redução de 99,94% na concentração de nitrato na amostra.

Dessa forma, para verificar o aporte de nitrato nas amostras de material particulado do atual trabalho, foram utilizados três filtros de éster de celulose, que filtraram duas frações de 20 mL de água ultrapura. Na primeira fração obteve-se uma concentração de íons nitrato de 100 ± 30 µg L⁻¹, enquanto que a concentração da segunda fração foi de 44 ± 8 µg L⁻¹, resultando assim em uma redução de 56%.

Posteriormente, quando as membranas de acetato de celulose chegaram ao laboratório, realizou-se o mesmo procedimento feito com as de éster para medir o aporte de nitrato para as amostras. Na fração dos primeiros 20 mL de água ultrapura determinou-se uma concentração de 130 ± 40 µg L⁻¹ e na fração subsequente uma concentração de 45 ± 39 µg L⁻¹. Houve assim uma redução de 65%, embora por conta do elevado desvio entre os filtros, não seja possível dizer se o valor do aporte está próximo de ser nulo ou se a pré-lavagem não teve grande efeito.

De qualquer modo, aparentemente não há diferença considerável no aporte de nitrato para a amostra entre os filtros de acetato de celulose e de éster de celulose. Dessa forma não houve aumento ou diminuição na interferência das amostras por conta da filtração pré-análise cromatográfica durante todo o projeto. Vale ressaltar que mesmo após os resultados obtidos, todas as membranas utilizadas continuaram sendo lavadas com 20 mL de água ultrapura antes de serem usadas para filtrar as amostras.

3.3.2 Concentração de íons nas amostras de MP coletadas no DF

As concentrações dos 10 analitos determinados no MP grosso do DF são apresentadas nas Figura 24 e Figura 25, no formato de diagramas de Box e Whiskers, tendo-se dedicado um diagrama para cada um dos dois períodos sazonais. Todas as concentrações são dadas em ng m^{-3} e as regiões amostradas são apresentadas sempre na mesma ordem para facilitar a interpretação dos diagramas. Os dados relativos à média, mediana, mínimo e máximo de cada analito em cada uma das regiões estudadas também se encontram em tabelas no Anexo II.

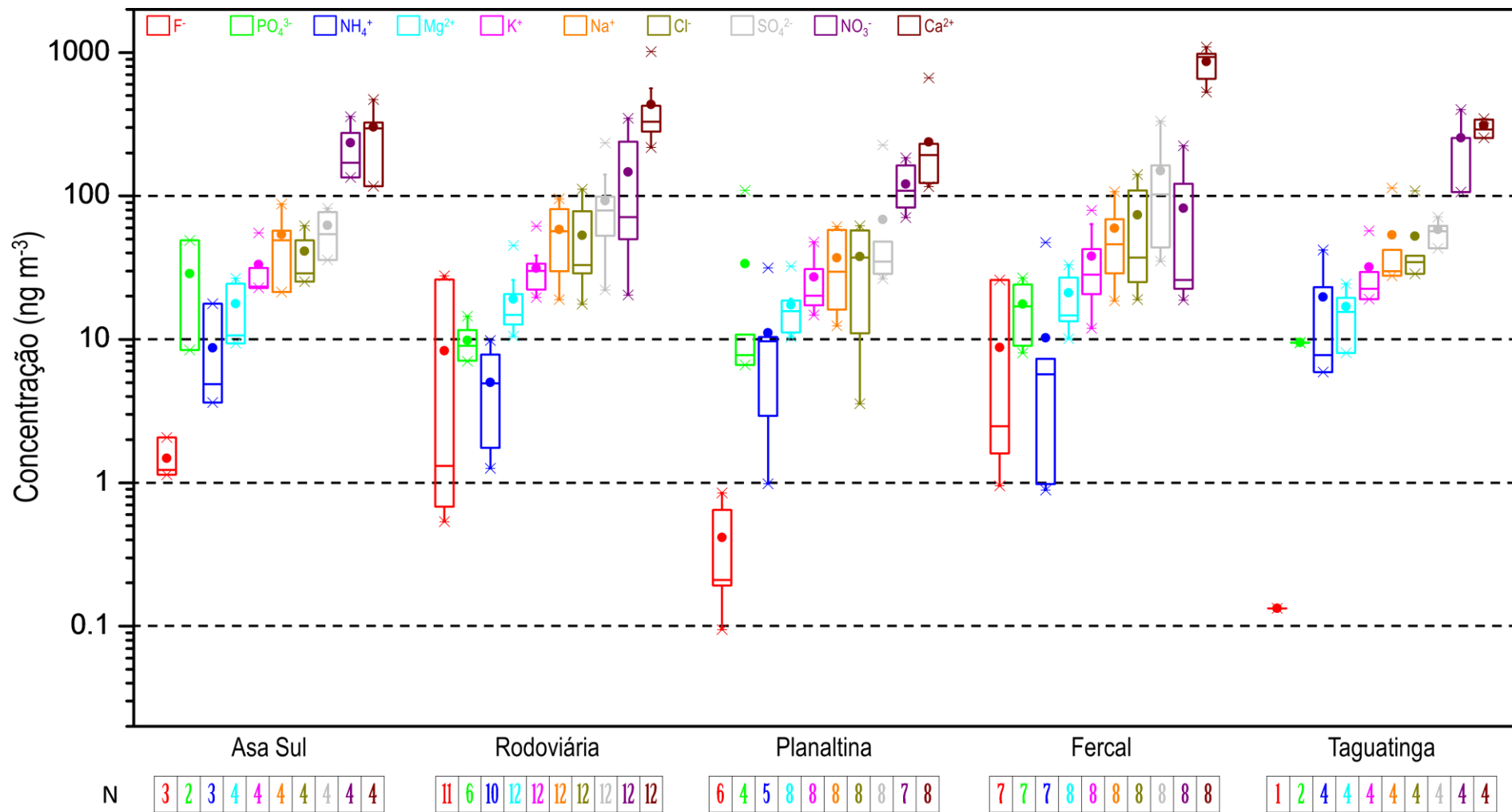


Figura 24 – Diagrama de Box e Whiskers das concentrações dos analitos determinados no MP Grosso na época de seca para cada região amostrada. No diagrama, as caixas representam o 2º, 3º e 4º quartil, as médias são representadas por (●), medianas por (–) e valores extremos por (x). N é o número de amostras representadas.

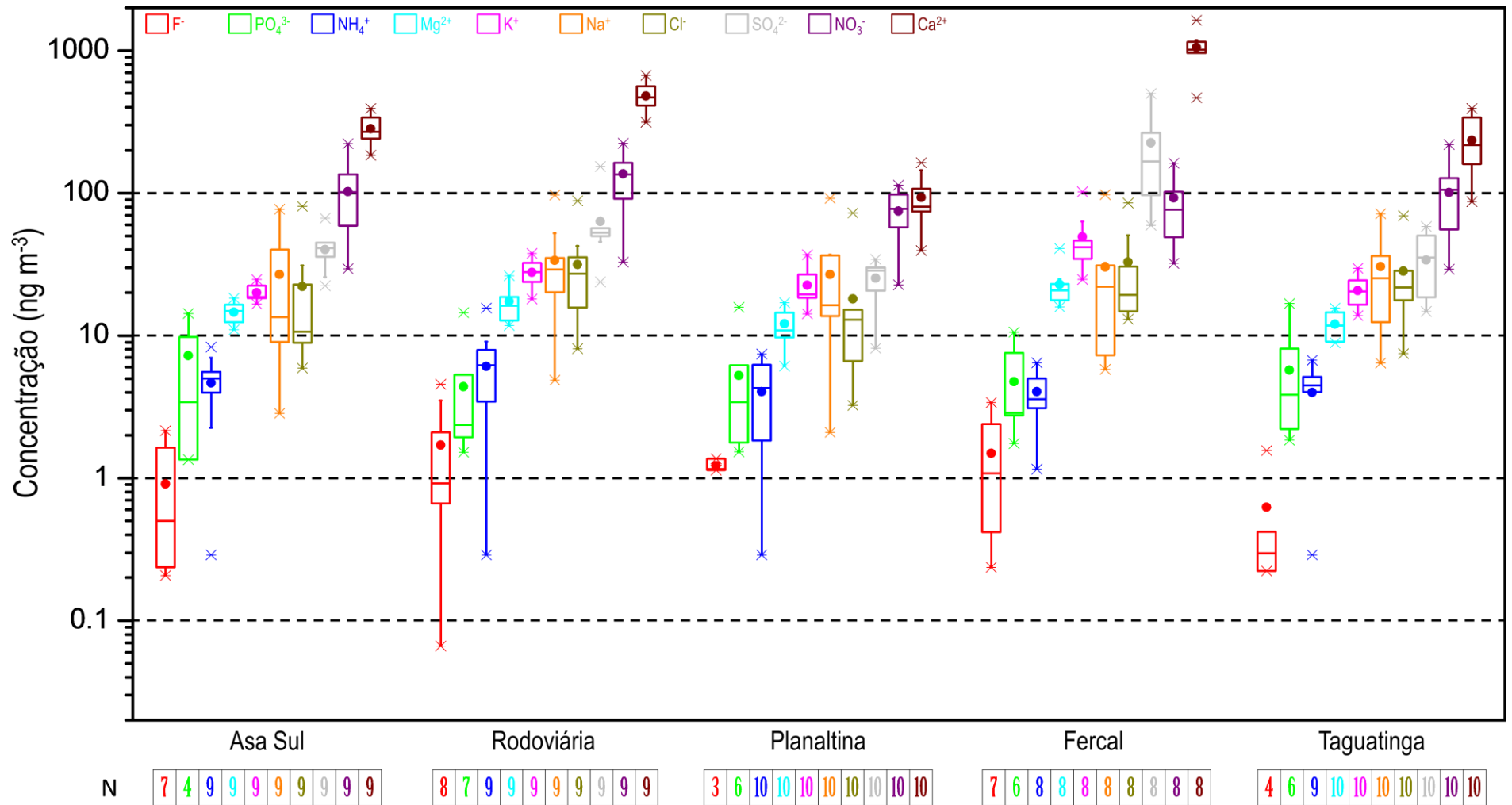


Figura 25 – Diagrama de Box e Whiskers das concentrações dos analitos determinados no MP Grosso na época de chuva para cada região amostrada. No diagrama, as caixas representam o 2º, 3º e 4º quartil, as médias são representadas por (●), medianas por (–) e valores extremos por (x). N é o número de amostras representadas.

A partir das Figura 24 Figura 25 observa-se uma das características mais marcantes do MP grosso do DF que são as altas concentrações de cálcio, normalmente bem acima dos demais analitos tanto na chuva como na seca. Outros analitos comumente majoritários no MP estudado foram o nitrato e sulfato.

A região da Fercal apresentou as maiores concentrações de Ca^{2+} e a menor variância sugere um aporte constante desse material na atmosfera, devido a presença de duas indústrias cimenteiras que existem na região, sendo umas das maiores produtoras no país e que em 2013 foram responsáveis pela fabricação de quase 4,2 milhões de toneladas de cimento (SNIC, 2013). A fabricação de cimento envolve a utilização de vários componentes provenientes da crosta terrestre, de forma que as emissões provenientes dessa fonte costumam ter elementos parecidos com de suspensão de areia, como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e SO_4^{2-} (Gupta et al., 2012; Santi e Sevá Filho, 1999; Santos, 2011; Yarkin e Bayram, 2010).

Embora a concentração de cálcio na Fercal tenha apresentado pequena variação ao longo do período de seca, as concentrações de nitrato e sulfato apresentaram variações maiores que os demais locais estudados. Isso pode indicar que as indústrias cimenteiras não são as únicas fontes principais desses analitos na região.

Na Figura 24 é possível observar que a variabilidade das concentrações na Asa Sul e Taguatinga são menores, porém isso advém de uma menor quantidade de coletas realizadas na época da seca. O que também poderia explicar esses serem os dois únicos pontos em que todas as concentrações medidas de NO_3^- estão acima de 100 ng m^{-3} .

Ainda referente a Figura 24, usando Planaltina como controle para verificar o nível de interferência antrópica no MP do Distrito Federal, é possível notar considerável aumento nas concentrações medianas de Ca^{2+} e SO_4^{2-} , o que pode sugerir um certo aporte do MP proveniente da Fercal nas demais regiões.

Na época de chuva, apresentada na Figura 25, as concentrações dos analitos diminuíram em relação à seca, assim como a variabilidade dos valores de concentração. Em Planaltina, a redução das concentrações fez com que o cálcio ficasse ainda mais próximo dos demais analitos determinados na região e, ao mesmo tempo, tornasse a região ainda mais diferente das demais áreas.

Nem todos os íons tiveram redução de concentração na época de chuva. Na Fercal, todos os íons relacionados anteriormente com a indústria cimenteira tiveram aumento em suas concentrações. Como a concentração de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e SO_4^{2-} estão diretamente ligadas à produção de cimento, esperava-se que as concentrações se mantivessem constantes, uma vez que indústrias não costumam alterar sua produção de forma sazonal. Dessa forma o aumento observado para esses elementos pode estar relacionado a um aumento na produção de cimento, ou a um possível enriquecimento do MP local pela distribuição menor de partículas da Fercal para outras partes do DF. Situação similar foi observada em relação a concentração de Hg nos dados de Moraes (2016) para a região da Fercal e no ponto de amostragem dentro da indústria CIPLAN, mas a autora não propõe hipóteses para esse ocorrido.

Diferentemente do período de seca, o período chuvoso apresentou mesma quantidade de coletas para todas as regiões estudadas. Dessa forma a comparação das concentrações médias, mínimas e máximas se torna menos problemática. Com isso é possível verificar que Planaltina apresenta a menor variação de concentrações, o que sugere fontes com aportes mais constantes.

A constância de certas fontes pode ser verificada na Rodoviária, onde a concentração média de NO_3^- se manteve praticamente a mesma nas duas estações estudadas. Essa característica já era de certa forma esperada, uma vez que o terminal estudado se encontra no centro da cidade e por isso a movimentação de pessoas, carros e ônibus não é afetada pela mudança de época do ano.

Para confirmar se as concentrações encontradas na região da Rodoviária seriam representativas apenas para o local amostrado, ou se as demais localidades do Plano Piloto seriam semelhantes, compararam-se as concentrações com as obtidas na Asa Sul. Apesar de não serem muito grandes, é possível notar certas diferenças entre os valores de concentração média de nitrato e sulfato. Os dois analitos são normalmente relacionados com fontes veiculares, mas principalmente para frações menores de partículas (Allen et al., 2010; Almeida et al., 2005; Querol et al., 2001; Wang et al., 2015).

Esperava-se inicialmente que as concentrações de NO_3^- na Rodoviária fossem maior que na Asa Sul pela maior quantidade de carros que circulam pela região, porém como se pode ver na Figura 25, os dados apontaram o contrário. Essa diferença, pode estar relacionada com o menor período de coleta na região da Asa Sul, onde as amostras obtidas ficaram restritas ao período de maior concentração de espécies inorgânicas. A presença de nitrato em frações mais grossas pode estar relacionada com a reação de HNO_3 com sal marinho ou partículas do solo, como CaCO_3 (Arsene et al., 2011; Kouyoumdjian e Saliba, 2006; Ocskay et al., 2006). Mesmo não se tendo medido as concentrações de carbonato no MP, a alta concentração de cálcio sugere a presença do CaCO_3 proveniente tanto do solo, quanto do seu uso na indústria para fabricação de cimento (ABNT, 1991; Horemans et al., 2011; Paterlini, 2007).

Taguatinga, que também é outra região altamente urbanizada, apresentou concentrações de NO_3^- e SO_4^{2-} semelhantes às encontradas na Asa Sul, tanto no período de chuva quanto no de seca. A maior variação na concentração de sulfato, contudo, pode indicar uma variedade de fontes presentes na região.

As concentrações das frações finas são apresentadas a seguir da mesma forma como foram apresentadas as da fração grossa. Na Figura 26 encontram-se os dados referentes ao período de seca, ressaltando-se novamente a diferença na quantidade de coletas realizadas. Já a Figura 27 dispõe os valores determinados durante o período de chuva. As regiões são apresentadas na mesma ordem que apareceram nos diagrama de particulado grosso e os dados também se encontram em tabelas no Anexo II.

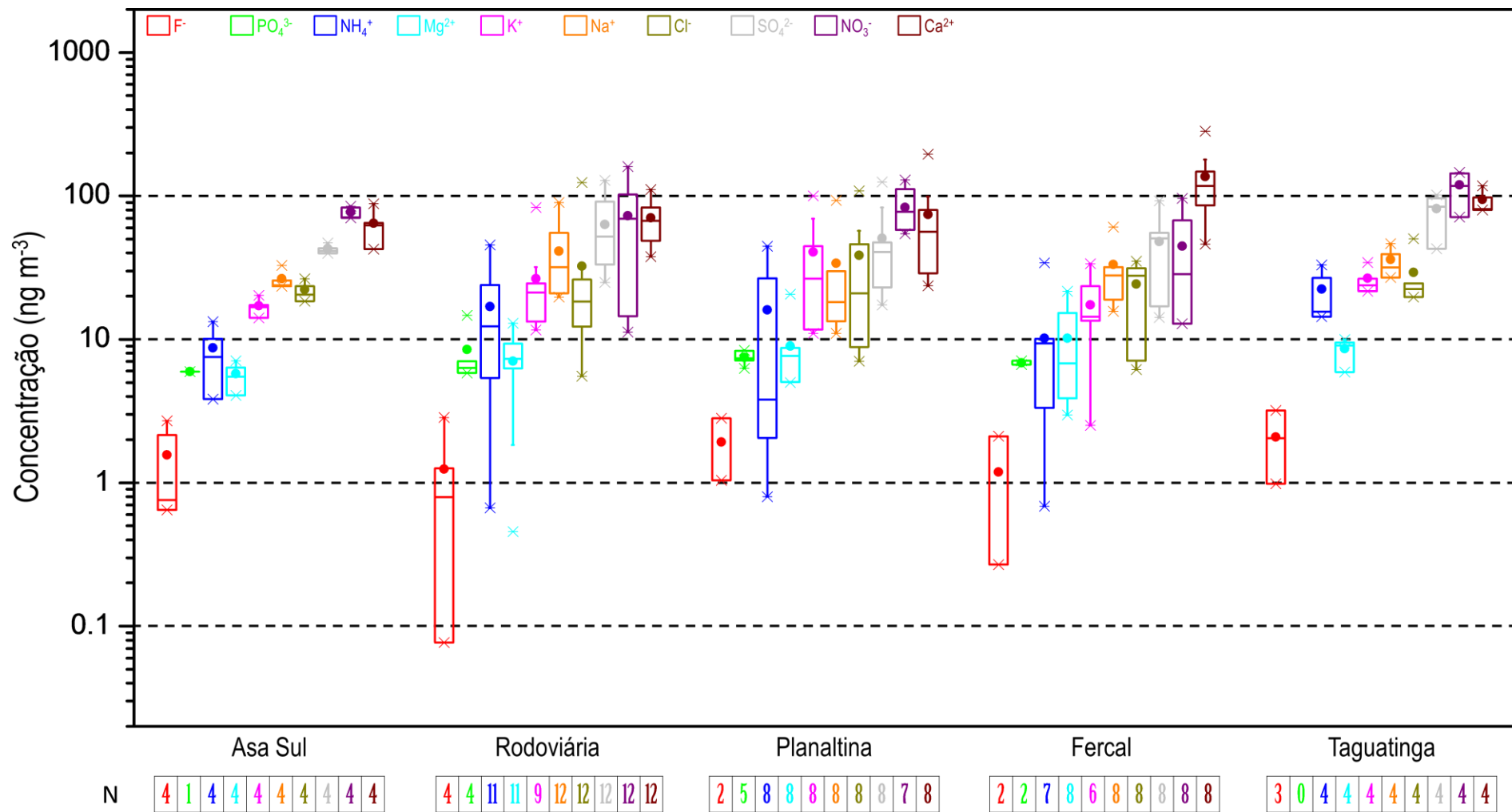


Figura 26 – Diagrama de Box e Whiskers das concentrações dos analitos determinados no MP Fino na época de seca para cada região amostrada. No diagrama, as caixas representam o 2º, 3º e 4º quartil, as médias são representadas por (●), medianas por (–) e valores extremos por (x). N é o número de amostras representadas.

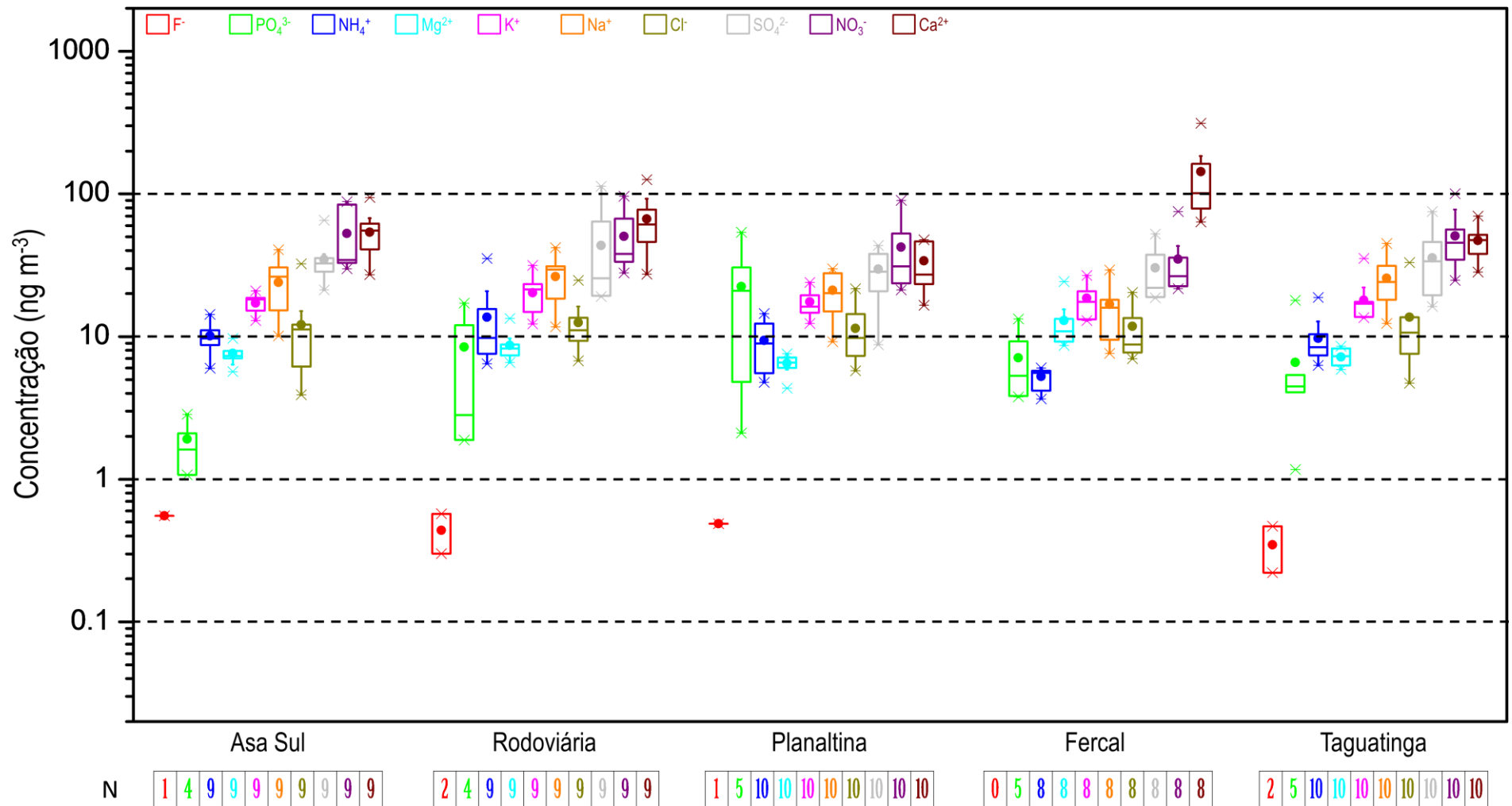


Figura 27 – Diagrama de Box e Whiskers das concentrações dos analitos determinados no MP Fino na época de chuva para cada região amostrada. No diagrama, as caixas representam o 2º,3º e 4º quartil, as médias são representadas por (●), medianas por (–) e valores extremos por (x). N é o número de amostras representadas.

Diferentemente do que ocorreu no particulado grosso, as concentrações de cálcio na fração fina não foram predominantes. Em várias das regiões, a concentração média de nitrato esteve próxima ou mesmo acima da observada para Ca. Essa diferença já era esperada, uma vez que as fontes de $MP_{2,5}$ possuem características diversas das fontes de $MP_{>2,5}$, sendo que a primeira tem maior influência de reações de conversão de gases em partículas. A maior concentração de Ca no MP fino da região da Fercal provavelmente se deveu a proximidade com as indústrias cimenteiras.

Outra diferença visual marcante entre os quatro diagramas apresentados foi a aparente redução na faixa de concentrações dos íons. Enquanto nos dois diagramas referentes ao MP grosso é possível ver concentrações nas variadas faixas de concentração, as concentrações de MP Fino parecem se agrupar na faixa entre 10 e 100 $ng\ m^{-3}$.

Os íons SO_4^{2-} e NH_4^+ destacaram-se nessa fração de partículas, com o sulfato se aproximando das concentrações médias de NO_3^- e amônio com concentrações maiores do que no particulado grosso. Essas três espécies inorgânicas são normalmente associadas como produtos de precursores gasosos como SO_2 , NH_3 e NO_2 (Allen e Miguel, 1995; Da Rocha et al., 2005; Kouyoumdjian e Saliba, 2006; Paterlini, 2007). Como SO_4^{2-} é um subproduto mais presente na combustão de óleos pesados usados em indústrias, a razão em massa de NO_3^-/SO_4^{2-} é utilizada para verificar a influência de fontes móveis ou estacionárias no MP (Huang et al., 2016; Khoder e Hassan, 2008; Wang et al., 2015). Por esse critério, razões com valores acima de 1 demonstram prevalência de fontes móveis, enquanto valores menores implicam maior influência de fontes estacionárias.

Pelos diagramas das Figuras 26 e 27, é possível ver que na maioria dos pontos, exceto na Fercal, a média de concentração de NO_3^- foi maior que SO_4^{2-} , isto é, a razão NO_3^-/SO_4^{2-} foi maior que 1. Apenas a Fercal apresenta razão menor que um no período de seca, de maneira que se pode concluir que as fontes móveis possuem maior importância para o particulado do Distrito Federal como um todo. Essa conclusão mostra então que as hipóteses levantadas por Requia e de Abreu (2011) e por Réquia Júnior (2015) de que a frota de veículos do DF seria sua principal fonte de MP tem certa validade para as partículas finas.

A concentração de íons K^+ na fração fina também é de relevante interesse, por esse ser um marcador de queima de biomassa (Miguel e Allen, 1995; Squizzato et al., 2016; Wang et al., 2005; Yamasoe et al., 2000). A queima de biomassa do Cerrado, contudo, também apresenta uma maior concentração de íons Cl^- , o que pode ajudar ainda mais na distinção dessa fonte (Miguel e Allen, 1995; Yamasoe et al., 2000). Dessa forma, pode-se supor a partir da Figura 26 que Planaltina foi uma das regiões que mais sofreu os efeitos dessa fonte de MP, uma vez que suas concentrações de K^+ e Cl^- estiveram acima das demais regiões. Outro fator que corrobora essa hipótese é a redução da concentração desses dois íons em Planaltina de forma acentuada na época de chuva, como pode ser observado ao se comparar as Figuras 26 e 27. Além disso, a região de Planaltina ainda é uma área pouco urbanizada, cercada por grandes áreas de cerrado e por plantações.

3.3.3 Acidez da atmosfera

A avaliação da acidez da atmosfera do Distrito Federal foi realizada inicialmente com base na razão molar $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$, utilizada para verificar a neutralização dos íons de sulfato (Huang et al., 2011; Khoder e Hassan, 2008; Vieira-Filho et al., 2016; Walker et al., 2004). Essa razão é utilizada pela preferência que os íons NH_4^+ possuem de neutralizar primeiramente o SO_4^{2-} (Huang et al., 2011; Ocskay et al., 2006). Como a amônia é o mais importante gás na neutralização da atmosfera, sua falta serve como indicador de uma atmosfera mais ácida.

A proporção entre NH_4^+ e SO_4^{2-} também serve para prever os sais principais de sulfato encontrados no MP, uma razão igual ou próxima a 1 indica maior presença de sais NH_4HSO_4 enquanto razões acima de 2 indicam a presença de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Huang et al., 2011; Vieira-Filho et al., 2016). A Tabela 17 apresenta as razões molares obtidas para cada região nas duas épocas e frações estudadas.

Tabela 17 – Concentrações molares de NH_4^+ e SO_4^{2-} e razão $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ para cada região e época estudadas.

Analitos e razões de analitos	Pla		Asa		Tag		Rod		Fer		
	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	
Sazonalidade											
<i>NH_4^+ Fino</i>	0,37	0,55	0,49	0,54	1,19	0,47	0,67	0,55	0,53	0,32	
<i>NH_4^+ Grosso</i>	1,27	0,82	0,40	0,64	1,39	0,68	0,28	0,63	0,26	0,10	
<i>SO_4^{2-} Fino</i>	0,43	0,33	0,44	0,34	0,95	0,35	0,54	0,27	0,54	0,27	
<i>SO_4^{2-} Grosso</i>	0,43	0,30	0,69	0,43	0,62	0,37	1,01	0,55	1,26	2,12	
<i>$\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ Fino</i>	0,85	1,69	1,11	1,59	1,25	1,34	1,24	2,03	0,97	1,20	
<i>$\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ Grosso</i>	2,99	2,71	0,58	1,49	2,23	1,84	0,28	1,14	0,20	0,05	

De acordo com a Tabela 17 observa-se que na época seca as razões obtidas para o MP fino se encontraram próximas de 1:1, indicando uma neutralização apenas parcial dos íons sulfatos. O MP grosso de Planaltina e Taguatinga, no entanto, apresentaram razões próximas ou até mesmo maiores que 2:1, sugerindo neutralização total do SO_4^{2-} e possível neutralização de outras espécies aniônicas.

Outra característica interessante do conhecimento da forma predominante de sais sulfatos no material particulado é a sua idade. Particulados com maior presença de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ podem ser considerados como mais antigos e relacionados ao transporte de longa distância, pois a neutralização decorre de um maior tempo de permanência dos sais na atmosfera (Hazi et al., 2003; Ocskay et al., 2006). Assim, pode-se considerar que os íons sulfato no MP grosso de Planaltina e Taguatinga são antigos e provenientes de outras localidades, enquanto que a maior parte dos demais particulados são moderadamente antigos por terem sido parcialmente neutralizados.

Segundo alguns autores, entretanto, a razão 1:1 entre NH_4^+ e SO_4^{2-} não seria exclusivamente relacionada a formação do sal $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, mas também poderia estar relacionada com o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Duan et al., 2003; Khoder e Hassan, 2008; Querol et al., 1998). Como as amostras estudadas possuem elevadas concentrações de cálcio, até mesmo na fração fina, essa possibilidade de neutralização também deve ser considerada.

Como forma então de se avaliar a acidez do MP considerando-se o cálcio como íon complementar ao amônio na neutralização da acidez, Vieira-Filho et al. (2016) propõem o uso da razão $\frac{[NH_4^+] + 2[Ca^{2+}]}{[NO_3^-] + 2[SO_4^{2-}]}$ como índice de neutralização total. A Tabela 18 apresenta os valores obtidos para o índice de neutralização proposto.

Tabela 18 – Valores para o índice de neutralização total proposto por Vieira-Filho (2016)

Analitos e razões de analitos	Pla		Asa		Tag		Rod		Fer		
	seca	chuva	seca	chuva	seca	chuva	seca	chuva	seca	chuva	
Sazonalidade											
$\frac{[NH_4^+] + 2[Ca^{2+}]}{[NO_3^-] + 2[SO_4^{2-}]} \text{ Fino}$	3,2	2,23	3,6	3,28	5,6	2,82	4	3,57	6,7	6,75	
$\frac{[NH_4^+] + 2[Ca^{2+}]}{[NO_3^-] + 2[SO_4^{2-}]} \text{ Grosso}$	10	4,48	16	13,6	16	11	18	23,5	46	50,4	
$\frac{[NO_3^-] + 2[SO_4^{2-}]}{[NH_4^+] + 2[Ca^{2+}]} \text{ Fino}$	2,1	1,25	2,1	1,24	4	1,45	2,2	1,16	1,7	0,98	
$\frac{[NO_3^-] + 2[SO_4^{2-}]}{[NH_4^+] + 2[Ca^{2+}]} \text{ Grosso}$	2,6	1,88	5	2,52	5,4	2,46	3,2	3,3	3,4	5,51	
$\frac{[NH_4^+] + 2[Ca^{2+}]}{[NO_3^-] + 2[SO_4^{2-}]} \text{ Fino}$	1,5	1,78	1,7	2,65	1,4	1,95	1,8	3,08	3,9	6,92	
$\frac{[NH_4^+] + 2[Ca^{2+}]}{[NO_3^-] + 2[SO_4^{2-}]} \text{ Grosso}$	4	2,39	3,1	5,4	3,1	4,48	5,5	7,11	14	9,15	

De acordo com a Tabela 18, observa-se que o índice de neutralização total aponta que há um excesso de espécies alcalinas no MP do DF diferentemente do resultado obtido a partir da razão considerando apenas o amônio e sulfato da Tabela 17. Considerando-se a presença constante do cálcio nos particulados estudados e sua provável origem na indústria cimenteira em que é encontrado na forma de $CaCO_3$, o resultado obtido a partir do índice de neutralização total aparenta ser mais coerente. O excesso de espécies ácidas seria, nessa hipótese, neutralizado por íons carbonato e bicarbonato.

3.3.4 Influência das indústrias cimenteiras no MP do DF

Como forma de avaliar a hipótese de que o MP gerado pelas indústrias cimenteiras poderia estar afetando as demais áreas do DF, decidiu-se verificar o comportamento dos principais íons provenientes dessa fonte com relação a distância que esse MP teria percorrido. As distâncias foram medidas pelo software Google Earth tomando como referência um ponto médio ($15^\circ 34' 41.65''S$, $47^\circ 51' 53.19''O$) entre as duas indústrias cimenteiras.

Estudar as distâncias, entretanto, não faria sentido se não houvesse vento para transportar o MP para as demais regiões. Assim, analisou-se o regime de ventos do DF, mas para melhor compreensão do efeito do vento na distribuição do material particulado, optou-se por utilizar a direção do vento

resultante e não a do predominante. Isso foi feito, pois a ausência de uma direção única com frequência de 20%, como exigido na metodologia do INMET (INMET, 2009b), não significa ausência de ventos.

A direção resultante foi calculada como a soma de vetores unitários que possuem ângulo θ igual ao ângulo medido para direção do vento, em graus. Esse somatório foi feito decompondo-se o vetor nos eixos cartesianos X e Y e utilizando-se as equações de 5 a 7 (ASABE Standard, 2005; Farrugia e Micallef, 2006):

$$\bar{V}_x = N^{-1} \sum_{i=1}^N \cos(\theta_i) \quad (5)$$

$$\bar{V}_y = N^{-1} \sum_{i=1}^N \sin(\theta_i) \quad (6)$$

$$\theta_R = \tan^{-1}(\bar{V}_y/\bar{V}_x) \quad (7)$$

em que \bar{V}_x é o componente do vetor decomposto para o eixo X, \bar{V}_y o componente em Y, N é o número de dados utilizados no somatório, θ_i a direção do i-ésimo vento em graus e θ_R a direção do vento resultante. As direções de vento resultantes para as estações automáticas, obtidas a partir dos cálculos descritos, se encontram na Tabela 19, em que se observa um padrão similar à direção de vento predominante, nos meses de abril a setembro, mas que demonstra contribuição importante do fator de direção norte.

Tabela 19 – Direção resultante dos ventos do Distrito Federal

Meses	Direção Resultante do Vento (INMET, 2009a)	Período de Coletas	Brasília (INMET, 2016b)	Gama (INMET, 2016b)	Aguas Emendadas (INMET, 2016b)
jan	NNE	jan/16	NNE	N	E
fev	NE	fev/16	N	E	E
mar	ENE	mar/16	ENE	E	E
abr	E	abr/15	N	NE	ENE
mai	ESE	mai/15	E	ENE	E
jun	E	jun/15	E	N	E
jul	E	jul/15	NE	NNE	ENE
ago	E	ago/15	ENE	NNE	ENE
set	E	set/15	NNE	N	E
out	NNW	out/15	NE	NNE	NNW
nov	NNE	nov/15	NNE	N	NE
dez	N	dez/15	N	ENE	ENE
Anual	ENE		NE	NE	ENE

N: norte; NNE: norte-nordeste; NE: nordeste; ENE: leste-nordeste; E: leste; NNW: norte-noroeste.

A partir da Tabela 19, também é possível compreender como as cimenteiras da Fercal podem afetar as demais áreas do DF, uma vez que o vento resultante do DF favorece o transporte de MP dessa região para dentro do DF, isto é para as demais regiões estudadas. A região de Planaltina, entretanto, encontra-se na direção de onde o vento advém, não sofrendo tanto com o aporte da Fercal e podendo assim ser usada como controle para as demais localidades estudadas.

O primeiro íon a ser analisado com base na sua concentração e na distância das indústrias cimenteiras foi o Ca^{2+} , principal componente do cimento. A Figura 28 apresenta as concentrações médias de cada local amostrado na seca e na chuva, destacando-se a região de Planaltina que é a única que se encontra a leste da Fercal.

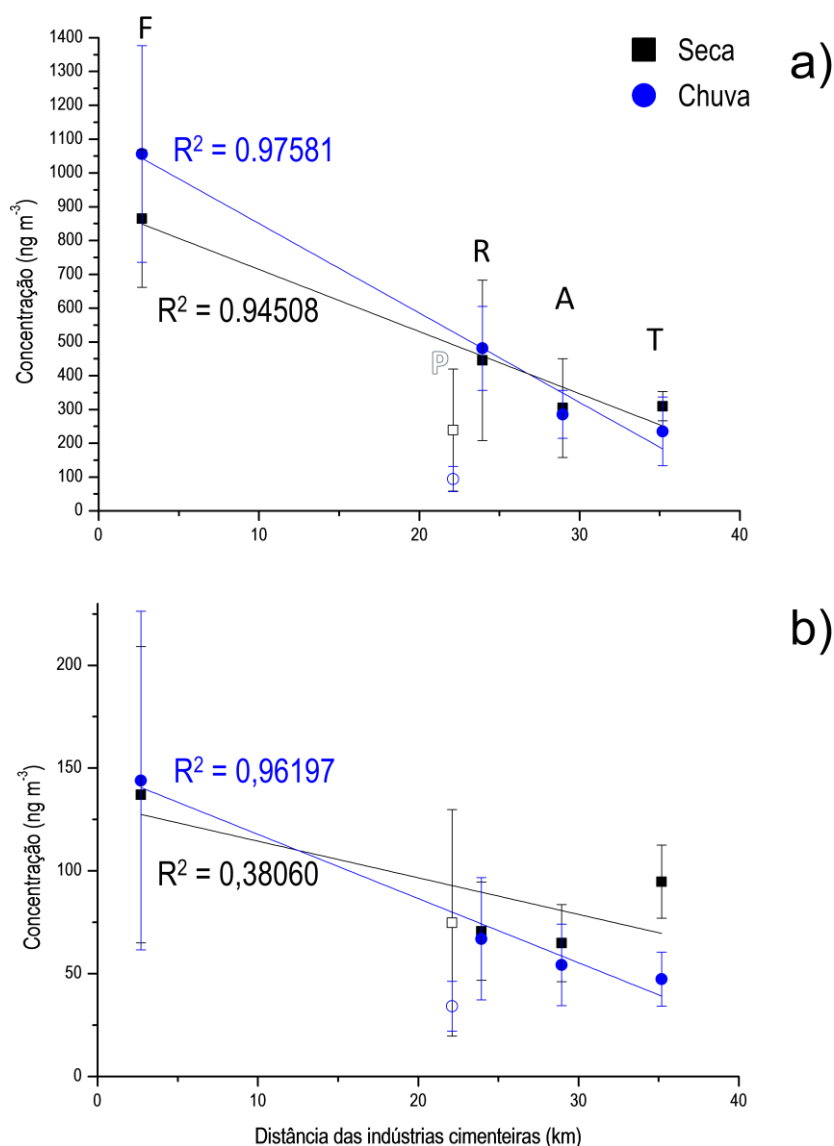


Figura 28 – Gráficos demonstrando a correlação entre a concentração de Ca^{2+} e a distância relativa às indústrias para o MP Grosso (a) e Fino (b). Os locais amostrados são apresentados pelas siglas: F (Fercal), P (Planaltina), R (Rodoviária), A (Asa Sul) e T (Taguatinga). Planaltina é destacada por estar na direção oposta ao vento.

Pode-se ver na Figura 28 que há um decaimento linear das concentrações de cálcio à medida que os pontos de coleta se encontram mais distantes da Fercal. A região de Planaltina foi destacada nos gráficos e não fez parte da correlação, pois como mencionado anteriormente é a única que se encontra no sentido contrário ao do vento resultante, ENE.

A alta linearidade observada para o MP grosso tanto na chuva quanto na seca é mais um indício de que a Fercal é determinante para o MP do DF como um todo. Caso outras fontes fossem responsáveis pela maior parte da concentração de cálcio encontrado nas regiões estudadas, esperava-se não encontrar correlação alguma, uma vez que as fontes seriam independentes entre si. Embora as partículas grossas não costumem ter um tempo de residência grande na atmosfera, é possível que as partículas que conseguem se distribuir pelas demais regiões do DF se encontrem em faixas menores de diâmetro, mais próximas de 2,5 μm . Como este trabalho estudou apenas o fracionamento entre partículas menores ou maiores que 2,5 μm , não é possível verificar essa hipótese.

Para o MP fino também se observou alta linearidade, com exceção da concentração encontrada em Taguatinga no período de seca, que provocou um R^2 baixo. Essa concentração diferenciada se deveu muito provavelmente a uma fonte local de cálcio, proveniente de obras de trânsito realizadas na avenida SAMDU a menos de 200 m de distância do ponto de coleta, no período em questão (Agência Brasília, 2015).

Após verificar a linearidade para o cálcio, realizou-se o mesmo teste para as concentrações de Mg, montando-se os gráficos apresentados na Figura 29, em que as concentrações de cada região são apresentadas. Novamente observou-se uma alta linearidade entre os valores obtidos em cada região, embora seja importante ressaltar que os valores obtidos para o coeficiente de determinação tenham sido menores do que os obtidos para o Ca no MP grosso.

Igualmente como observado para o cálcio, a fração fina de Taguatinga na época da seca apresentou concentração média de Mg acima do que se esperaria para obter o modelo linear baseado no decaimento das concentrações com base na Fercal. Essa similaridade aumenta a probabilidade de que esse excesso de concentração possa ter vindo de uma fonte relacionada a alguma obra de trânsito.

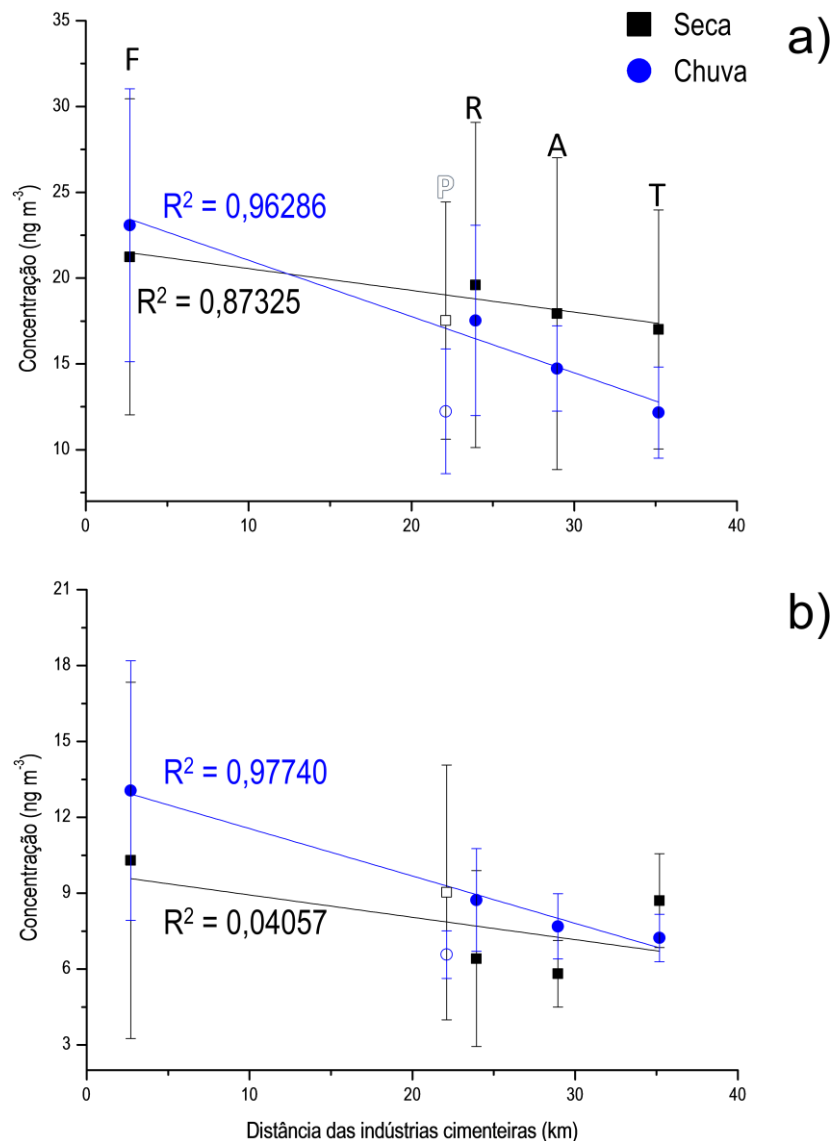


Figura 29 – Gráficos demonstrando a correlação entre a concentração de Mg²⁺ e a distância relativa às indústrias para o MP Grosso (a) e Fino (b). Os locais amostrados são apresentados pelas siglas: F (Fercal), P (Planaltina), R (Rodoviária), A (Asa Sul) e T (Taguatinga). Planaltina é destacada por estar na direção oposta ao vento.

Os gráficos para as concentrações de sulfato são apresentados na Figura 30 da mesma forma como foram apresentados nas duas figuras anteriores. Bem como ocorreu com os dois íons já mencionados, o sulfato também apresentou altos valores de R² para a fração grossa de partículas, todavia no MP fino ele não apresentou correlação entre os locais estudados.

Os íons SO₄²⁻ estão presentes na fabricação do cimento, o que pode ser o fator principal para sua concentração na fração grossa, mas nas frações finas ele também pode ser formado como produto de reações químicas (Gupta et al., 2012; Viana et al., 2008; Wang et al., 2015, 2005).

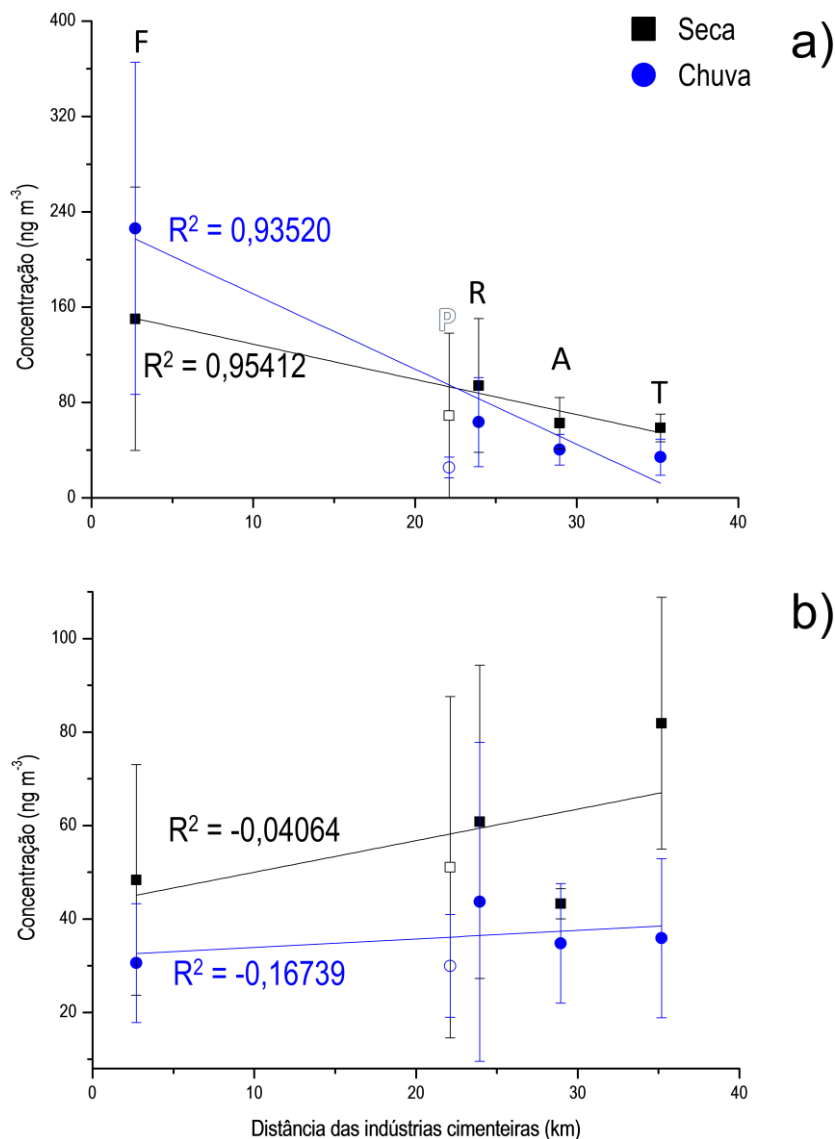


Figura 30 – Gráficos demonstrando a correlação entre a concentração de SO_4^{2-} e a distância relativa às indústrias para o MP Grosso (a) e Fino (b). Os locais amostrados são apresentados pelas siglas: F (Fercal), P (Planaltina), R (Rodoviária), A (Asa Sul) e T (Taguatinga). Planaltina é destacada por estar na direção oposta ao vento.

Dessa forma, a inexistência de correlação entre a concentração de sulfato e a distância das cimenteiras indica que há fontes diversas e não o predomínio de uma única fonte. Provavelmente fontes locais controlaram a concentração desse íon em cada uma das regiões, sendo notável que as concentrações na Rodoviária e Taguatinga foram maiores que nas demais localidades. Essa peculiaridade da Rodoviária e Taguatinga demonstra que o sulfato dessas regiões deve estar relacionado com o maior fluxo de veículos.

O último íon determinado que tem relação com a produção de cimento é o K^+ . Contudo, como ele apresentou características semelhantes as mencionadas para o SO_4^{2-} , em que se nota linearidade para a fração grossa, mas não para a fina, decidiu-se analisá-lo de forma diferente. Dessa forma, a Figura 31 apresenta a razão entre as concentrações na seca e na chuva.

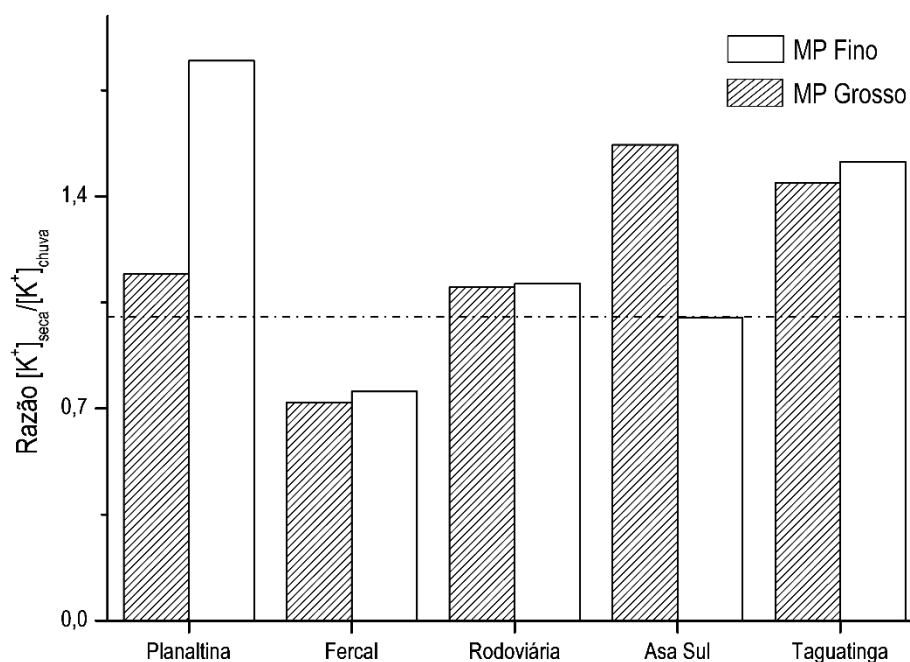


Figura 31 – Razão entre as concentrações de K^+ na seca e na chuva para cada local amostrado

A partir da razão estabelecida, tem-se que valores acima de 1 representam concentrações maiores de potássio durante o período da seca, enquanto valores menores significam o oposto. A linha pontilhada presente no gráfico representa a região onde as concentrações em ambas as épocas seriam iguais, isto é, quando a razão é igual a 1. Dessa maneira, é possível concluir que as concentrações de K^+ de forma geral foram maiores na seca, com exceção da Fercal.

Embora acima de 1, as razões observadas nas duas frações da Rodoviária se encontraram bastante próximas desse valor parâmetro, demonstrando que apesar da concentração ser maior na época de seca ela não foi tão diferente no restante do ano. O mesmo raciocínio pode ser atribuído à fração fina da Asa Sul, que ficou um pouco abaixo da razão unitária. Assim, pode-se concluir que a influência de uma fonte específica da época seca, como as queimadas, teria tido pouca influência nessas partículas.

Por outro lado, as altas razões encontradas para o particulado fino de Planaltina e Taguatinga podem ser um indicativo de que essas duas regiões sofrem maior influência das queimadas do Cerrado. Em Planaltina, o MP Fino apresentou quase o dobro ($R_{seca/chuva} = 1,84$) de K^+ na época seca e nessa mesma época apresentou máximo de concentração de 100 ng m^{-3} , o maior valor medido para a fração fina em qualquer das cinco regiões. Já em Taguatinga, a concentração na seca foi mais de 40% maior que na época de chuva tanto na fração fina quanto na grossa. Esses aumentos expressivos de concentração de K^+ corroboram a ideia previamente apresentada de que Planaltina seria o local mais afetado pela queimada de biomassa e aponta para que Taguatinga também possa ser uma região afetada por essa fonte.

3.3.5 Razão entre Mg e Ca

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 (Allen et al., 2004; Arsene et al., 2011; Paterlini, 2007; Souza et al., 2014). Dessa maneira, a razão entre a concentração desses dois íons em outros trabalhos podem ser comparados com aqueles gerados nesta dissertação, notadamente nas regiões que, conforme nossas discussões, são mais influenciadas pela Fercal.

As razões Mg/Ca calculadas para o MP grosso são apresentadas na Figura 32, junto com razões calculadas com base em outros estudos. Os dados oriundos do trabalho de Allen et al. (2004) foram tratados de modo que os valores obtidos pelos autores durante o inverno, fossem computados como do período de seca, enquanto que os dados obtidos no verão, como do período de chuva. Para os dados de Souza et al. (2014) também se considerou que os dados obtidos no inverno foram análogos ao período de seca. Por fim, Arsene et al. (2011) apresentaram apenas resultados baseados em médias anuais.

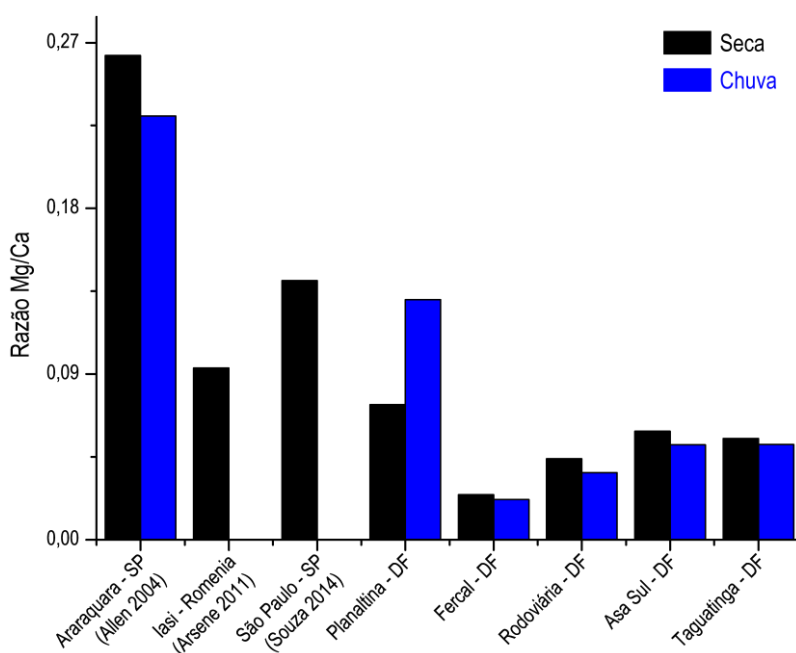


Figura 32 – Razão Mg/Ca para MP grosso de cada região coletada e de outros estudos.

Ao observar as razões Mg/Ca apresentadas na Figura 32, nota-se que os valores obtidos no DF são menores do que os encontrados na literatura, com exceção daqueles provenientes de Planaltina, que apresentam certa semelhança com outros estudos. Para as demais regiões estudadas, nota-se um padrão em que as razões crescem à medida que os locais estudados se tornam mais distantes das indústrias cimenteiras da região da Fercal, tanto na época de seca quanto na chuva. Esse padrão

demonstra mais uma vez a influência dessas indústrias, cujo aporte, notadamente de cálcio, reduz a razão Mg/Ca das demais localidades.

Entre as regiões estudadas, Planaltina apresentou as maiores razões, denotando mais uma vez sua diferença com relação aos demais pontos quanto a provável influência das cimenteiras em sua composição. Na época de chuva a razão Mg/Ca para Planaltina ganhou um destaque ainda maior tendo quase o triplo do valor observado nos demais locais estudados. Acredita-se que a razão Mg/Ca em Planaltina aumentou na época de chuva devido a diminuição das concentrações de Ca^{2+} com relação as de Mg^{2+} , o que poderia indicar que nessa região também há um aporte de cálcio proveniente de fonte diferente daquela de magnésio.

Comparando-se as razões de Planaltina com as calculadas para os dados da literatura, tem-se valores consideravelmente mais próximos. Embora a razão Mg/Ca obtida na época de seca seja relativamente diferente dos demais estudos, a época de chuva apresentou razão similar a observada em São Paulo em Souza et al. (2014), podendo indicar que para esse período os dois íons seriam provenientes da resuspensão de solo.

A mesma razão foi aplicada para as partículas finas, sendo os valores calculados reportados na Figura 33, em que se aplicam as mesmas considerações quanto ao período de coleta mencionadas para as partículas grossas.

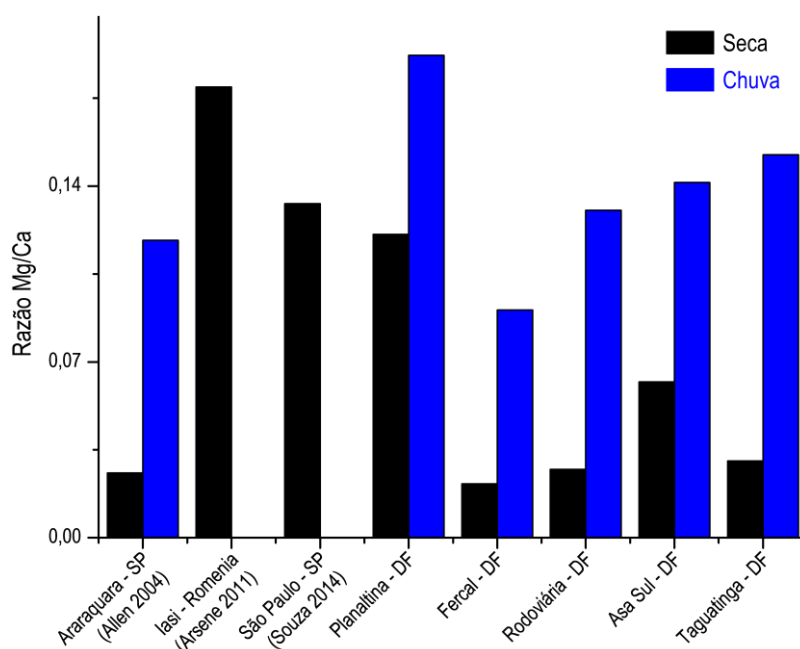


Figura 33 – Razão Mg/Ca para MP fino de cada região coletada e de outros estudos.

De forma semelhante com o que ocorria no MP grosso, é possível observar um padrão de crescimento das razões à medida que os locais ficam mais distantes da região da Fercal. Esse padrão,

entretanto, foi quebrado apenas na época de seca na região da Asa Sul, que apresentou razão quase duas vezes maior do que o esperado.

Nas partículas finas, todavia, as razões obtidas se assemelharam mais aos valores calculados para outros estudos, com as épocas seca e chuvosa sendo similares à razão obtida em Araraquara em Allen et al. (2004). Já Planaltina apresentou razão próxima a observada em São Paulo em Souza et al. (2014) na época de seca, com a época chuvosa se aproximando dos valores obtidos para média anual de Arsene et al. (2011). Essa maior semelhança das partículas finas com outros estudos, indica uma influência mais difusa da Fercal nos elementos escolhidos para a razão, o que tornou as razões obtidas mais próximas de ambientes que são influenciados mais pelo solo do que por outras fontes.

Caso Planaltina seja adotada como controle, a razão das demais regiões serem menores pode indicar um aporte antrópico interferindo na concentração principalmente de cálcio. Contudo é bom ressaltar que como observado para a fração de MP grosso, a região de Planaltina também pode estar recebendo aporte de íons Ca^{2+} por efeito antrópico, embora resultante de outra fonte que não as indústrias cimenteiras.

3.3.6 Proporção de cátions no MP e no solo do DF

De modo a verificar a validade do uso de Ca e Mg como indicadores da resuspensão de solo no Distrito Federal, procurou-se na literatura a composição dos solos da região para que se pudesse verificar a razão massa por massa desses elementos com relação aos solos mais comuns. Segundo estudo da Embrapa realizado por Reatto et al. (2004), os Latossolos Vermelho e Vermelho-Amarelo ocupam cerca de 54,50% da extensão do DF, seguidos pelos Cambissolos que representam 30,98%. Esses dois tipos de solo então representariam 85,48% do solo presente no DF. O mapa pedológico do Distrito Federal levantado pelo estudo é apresentado na Figura 34.

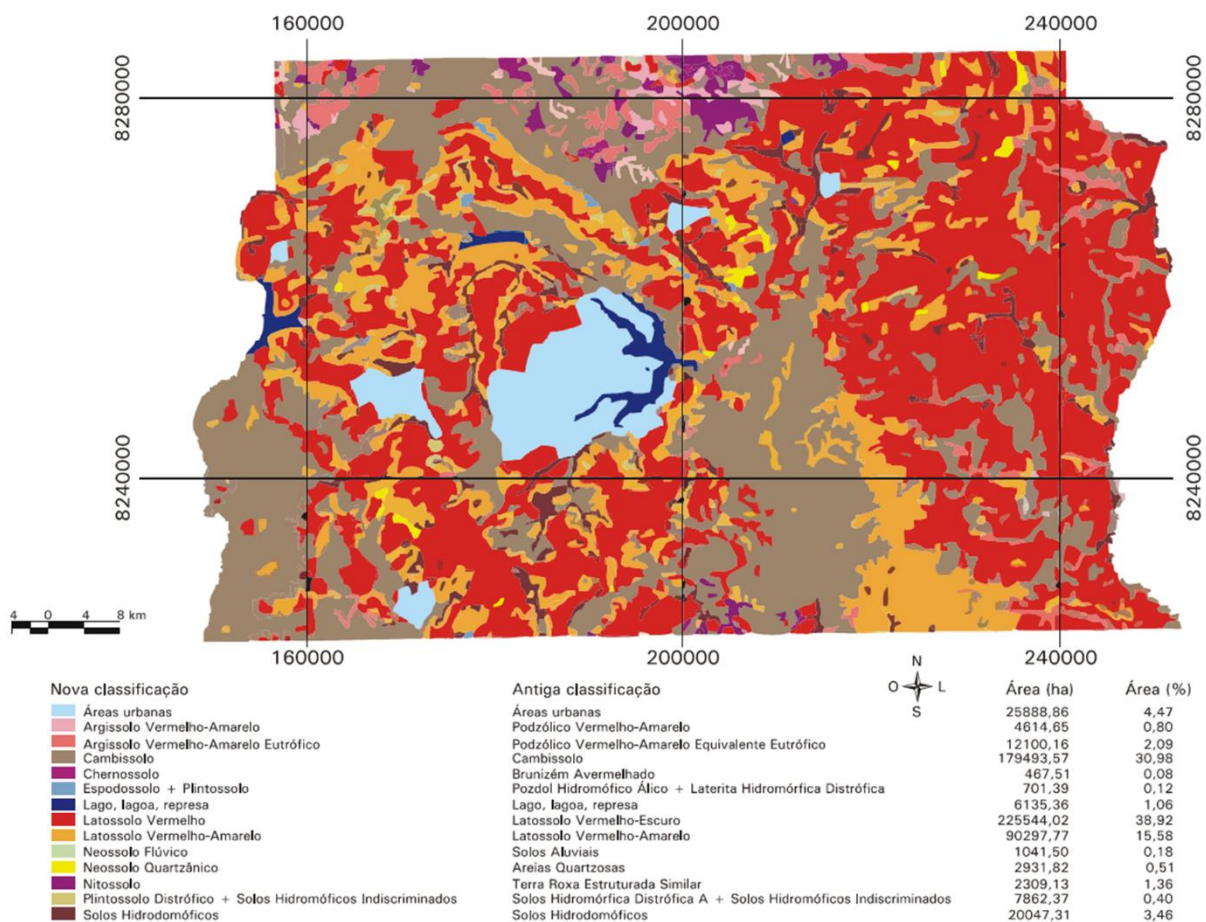


Figura 34 – Mapa pedológico do DF (Reatto et al., 2004).

A região da Fercal se encontra em uma área com alguns casos de nitossolo, que são derivados de rochas calcárias, porém como esse tipo de solo está presente em apenas 1,36% da área do DF ele não foi considerado nas análises subsequentes.

Baseado nesse predomínio do Latossolo e Cambissolo, Barbosa, (2007) determinou a concentração de elementos maiores e menores da topossequência, indicando as concentrações para os variados horizontes encontrados. Como o interesse deste trabalho está na suspensão desse material, considerou-se apenas as concentrações obtidas para o horizonte A. Deste modo, as concentrações consideradas estão apresentadas na Tabela 20.

Tabela 20 – Concentração de Ca e Mg nos principais solos do DF (adaptado de Barbosa, 2007).

Tipos de solos	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)
Cambissolo	94,9	1023
Latossolo Vermelho-Amarelo	111,9	638,5
Latossolo Vermelho	163,2	813,6

As concentrações dos elementos reportados na Tabela 20 são reconhecidamente baixas para solos, por serem referentes a solos altamente intemperizados. Dessa forma, esperava-se encontrar concentrações baixas desses elementos no material particulado estudado, caso ele fosse influenciado majoritariamente pelo solo da região. A Figura 35 compara as concentrações apresentadas na Tabela 20 com as concentrações médias encontradas no MP relativas ao peso encontrado nos filtros amostrados.

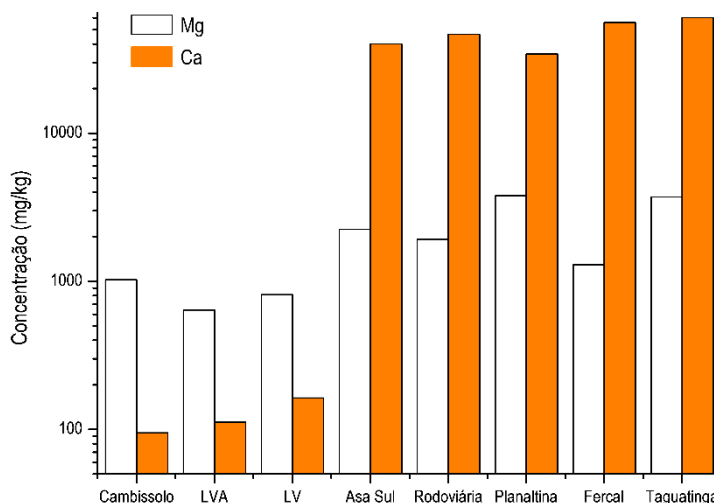


Figura 35 – Concentração em mg/kg de Ca e Mg nos diferentes solos do DF e no MP grosso.

Na Figura 35 observa-se que as concentrações em mg/kg encontradas nas partículas do DF estiveram acima das concentrações presentes naturalmente no solo da região. As concentrações de Mg no particulado se apresentaram entre duas e cinco vezes maiores que as encontradas nos três diferentes solos, enquanto as concentrações de Ca apresentaram diferenças de duas ordens de grandeza. Outra característica que diferenciou as concentrações encontradas no solo e as das partículas foi a maior concentração de magnésio em relação ao cálcio no solo, ao passo que no MP as concentrações de cálcio sempre foram maiores que as de magnésio.

Também foram estudadas as concentrações em mg/kg dos dois elementos no MP fino do DF, sendo a comparação apresentada na Figura 36 abaixo. Por se tratar de uma fração em que as reações químicas são mais influentes que o cisalhamento mecânico de partículas maiores, já se esperava que essas partículas apresentariam características ainda mais diferenciadas do solo da região.

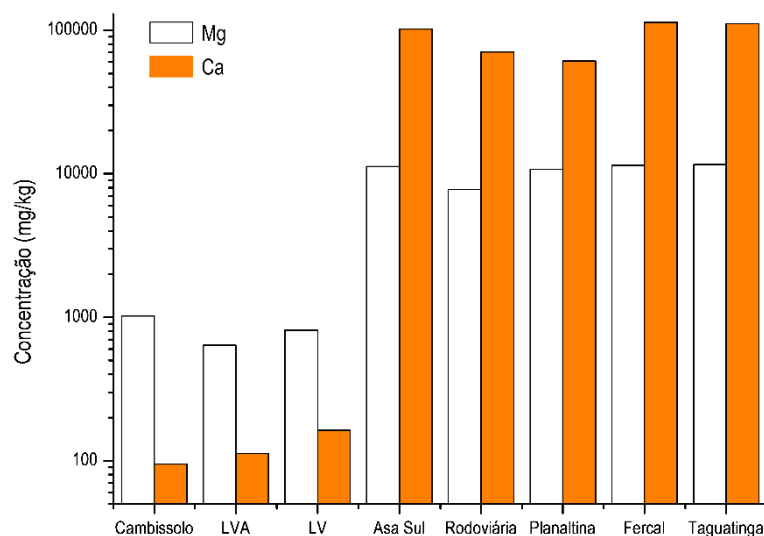


Figura 36 – Concentração em mg/kg de Ca e Mg nos diferentes solos do DF e no MP fino.

3.3.7 Correlações de Pearson

Com base nos dados obtidos, foram realizadas correlações de Pearson entre os íons determinados para verificar a existência de outras relações de interesse. Correlações lineares significativas indicam que as duas variáveis têm maior probabilidade de serem originárias da mesma fonte emissora e, assim, é possível utilizar esse tipo de análise para prever as prováveis fontes emissoras de particulado (Abril et al., 2014; Da Rocha et al., 2012; Ercan e Dinçer, 2016; Mkoma et al., 2014).

Foram calculadas as correlações para todas as áreas estudadas e para cada fração separadamente. Essa separação foi preferida a uma análise global, para que se pudesse verificar as fontes específicas de cada localidade, se essa característica estivesse presente. Uma separação dos dados baseado na sazonalidade não foi realizada, pois o domínio de dados a serem estudados se tornaria pequeno e as correlações obtidas ao final poderiam ser inconclusivas.

Fercal

As primeiras correlações calculadas foram para os dados obtidos na região da Fercal, para que se pudesse verificar a hipótese de que a alta concentração de elementos relacionados a produção de cimento estaria ligada a uma fonte única. A Tabela 21 apresenta as correlações obtidas para o MP grosso com destaque para as correlações significativas para níveis de 0,05 e 0,01.

Tabela 21 – Correlações de Pearson para os íons encontrados na fração grossa da Fercal.

Íons	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Ca ²⁺	0,013	0,402	0,533*	0,896**	-0,331	0,121	0,030	0,704*	0,808**	1
Mg ²⁺	-0,017	0,759**	0,595*	0,874**	-0,204	0,357	0,074	0,740*	1	
K ⁺	-0,299	0,389	0,848**	0,657**	-0,470	0,294	0,352	1		
NH ₄ ⁺	-0,013	0,298	0,584*	-0,178	0,565	0,133	1			
Na ⁺	0,223	0,407	0,249	0,083	0,024	1				
PO ₄ ³⁻	0,817	0,344	-0,499	-0,250	1					
SO ₄ ²⁻	-0,061	0,516*	0,403	1						
NO ₃ ⁻	-0,387	0,420	1							
Cl ⁻	0,228	1								
F ⁻	1									

*Correlação significativa para nível de 0,05 ** Correlação significativa para nível de 0,01

Como se pode ver na tabela acima, os íons Ca²⁺, Mg²⁺ e SO₄²⁻ apresentam correlações significativa a um nível 0,01 entre si. Esse agrupamento reforça assim que esses elementos foram provenientes de uma mesma fonte emissora, corroborando a ideia inicial de que as indústrias cimenteiras estariam sendo responsáveis por parte do MP encontrado na Fercal. Os elementos presentes no agrupamento mencionado anteriormente também foram correlacionados de forma significativa com o íon K⁺, embora em alguns casos para significância de 0,05 e com valores de r menores que 0,8. Essa menor correlação com o potássio pode indicar que nem toda a concentração desse íon foi proveniente de uma mesma fonte. De maneira similar ao potássio, o íon NO₃⁻ também está correlacionado ao Ca²⁺ e Mg²⁺ de forma significativa, porém com valores de correlação ainda menores que os encontrados para o K⁺. A inexistência de correlação significativa entre nitrato e sulfato igualmente chama a atenção, uma vez que indica que embora o nitrato possa ter uma fonte conjunta com cálcio e magnésio, essa seria uma fonte diferente da notada no agrupamento Ca²⁺/ Mg²⁺/ SO₄²⁻.

As correlações encontradas para a fração fina são apresentadas na Tabela 22, com destaque para as correlações significativas como foi feito anteriormente. Entre as correlações, entretanto não é possível ver o mesmo agrupamento observado para o MP grosso. Há correlação significativa entre cálcio e magnésio (r = 0,875) e entre cálcio e sulfato (r = 0,747), mas a correlação entre magnésio e sulfato não foi significativa. Essa diferença pode estar relacionada com as matérias primas utilizadas na fabricação do cimento, com o cálcio e magnésio se relacionando ao material carbonático, enquanto o cálcio e sulfato estariam relacionados aos aditivos do cimento como gesso (ABNT, 1991; Lacerda, 2010; Santos, 2011).

Tabela 22 – Correlações de Pearson para os íons encontrados na fração fina da Fercal

Íons	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Ca ²⁺	0,476	0,688**	0,747**	0,626	-0,086	0,509	0,699	0,875**	1,000
Mg ²⁺	0,314	0,763**	0,525	0,119	-0,222	0,324	0,858**	1,000	
K ⁺	0,319	0,726**	0,526	0,216	-0,062	0,512	1,000		
NH ₄ ⁺	0,563*	0,443	0,776**	0,251	0,140	1,000			
Na ⁺	-0,066	0,090	-0,101	-0,081	1,000				
PO ₄ ³⁻	-0,148	0,239	0,537	1,000					
SO ₄ ²⁻	0,839**	0,583*	1,000						
NO ₃ ⁻	0,344	1,000							
Cl ⁻	1,000								

*Correlação significativa para nível de 0,05 ** Correlação significativa para nível de 0,01

As correlações observadas de certos elementos com o nitrato também podem indicar a influência da fornalha das indústrias em si, uma vez que o nitrato pode ser proveniente da queima de combustíveis (Allen et al., 2004; Allen e Miguel, 1995; Da Rocha et al., 2012; Mkoma et al., 2014). A correlação entre NO₃⁻ e K⁺ especificamente pode estar relacionada com a fonte de combustível da fornalha, uma vez que o íon potássio pode ser usado como um marcador de queima de biomassa (Da Rocha et al., 2012; Maenhaut et al., 2016; Meng et al., 2016; Tahir et al., 2013; Wang et al., 2005). As fornalhas de cimenteiras utilizam normalmente combustíveis derivados do petróleo, no entanto como forma de diminuir o uso desses combustíveis algumas fábricas de cimento podem realizar coprocessamento (CONAMA, 1999; Costa et al., 2013; Freitas e Nóbrega, 2014; Rocha et al., 2011).

O coprocessamento é a utilização de resíduos industriais como substituto parcial para o combustível ou alguma matéria-prima, podendo-se usar resíduos como pneus, madeiras e biomassa. Desde 2004 a cimenteira do grupo Votorantim utiliza o coprocessamento, usando cerca de 85 toneladas de casca de arroz e cavaco de madeira por dia e 36 toneladas de pneus em sua fornalha (Milhomem e Terra, 2016). De modo que é provável que o potássio encontrado nas amostras fosse proveniente dessa queima de biomassa.

Por fim, a correlação do sulfato com o amônio indica a formação de particulados secundários, resultantes de reações químicas entre outros compostos encontrados na atmosfera (Viana et al., 2008; Wang et al., 2015, 2005). O que indica uma segunda possível fonte para o sulfato além dos aditivos usados na fabricação de cimento.

Planaltina

As correlações de Planaltina foram calculadas em seguida para que se pudesse verificar a hipótese de ela ser usada como local de controle para as demais regiões. Todas as correlações são apresentadas na Tabela 23, destacando-se as significativas.

Tabela 23 – Correlações de Pearson para os íons encontrados na fração grossa da Planaltina

Íons	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Ca ²⁺	-0,714	0,513*	0,347	0,870**	0,087	0,299	0,875**	0,603**	0,818**	1
Mg ²⁺	0,035	0,618**	0,699**	0,835**	0,574	0,657**	0,828**	0,719**	1	
K ⁺	-0,330	0,658**	0,171	0,500	-0,162	0,480	0,725**	1		
NH ₄ ⁺	-0,035	0,533*	0,161	0,839**	-0,304	0,315	1			
Na ⁺	0,173	0,712**	0,724**	0,468	0,446	1				
PO ₄ ³⁻	-0,881	-0,160	0,791**	0,957**	1					
SO ₄ ²⁻	-0,067	0,384	0,817**	1						
NO ₃ ⁻	-0,086	0,421	1							
Cl ⁻	-0,379	1								
F ⁻	1									

*Correlação significativa para nível de 0,05 ** Correlação significativa para nível de 0,01

No particulado de Planaltina foram encontradas várias correlações significativas entre os íons estudados, no entanto os aglomerados de correlações entre íons mostram uma quantidade pequena de fontes distintas.

Um primeiro aglomerado de correlações é formado entre os ânions nitrato, sulfato e fosfato, que apresentaram correlações significativas para uma probabilidade de 99% e correlação entre SO₄²⁻ e PO₄³⁻ de 0,957. Por se tratar de uma região agrícola, a correlação entre esses íons sugere que parte do particulado da região poderia ser proveniente do uso de fertilizantes (Patil et al., 2013). A alta correlação entre amônio e sulfato e cálcio e sulfato, corrobora essa hipótese, uma vez que essas combinações remetem a sais comumente encontrados em fertilizantes (Carvalho et al., 2008; Costa et al., 2006; SOARES et al., 2014). Como mostrado na Figura 1, sprays agrícolas costumam formar partículas em frações mais grossas. Além disso, o uso de adubos já foi associado com a elevação da concentração de emissão de gases de óxido nitroso, de forma que não seria de se estranhar que eles também tivessem influência nas partículas geradas pelo solo (Carvalho et al., 2008; Morais et al., 2011).

Outro grupo que pode ser observado é o formado pelos cátions Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺. Esses íons, costumam ser relacionados com a crosta terrestre por sua grande quantidade nela, no entanto, esses elementos são encontrados em baixas concentrações em Latossolos o que desfavoreceria essa forma de interpretação. Porém, a correlação desses elementos com o NH₄⁺ indica que assim como no agrupamento anterior, esse também pode estar relacionado com fertilizantes. Assim, esses elementos estariam relacionados a suspensão de solo, porém não com o solo em suas características originais.

Para o MP fino, novamente foram encontradas várias correlações entre os íons determinados e suas fontes guardam relação com as fontes de partículas grossas. As correlações para as partículas finas são apresentadas na Tabela 24, em que é possível notar que o íon sulfato se correlacionou de maneira significativa com quase todos os elementos, com exceção dos ânions fluoreto, cloreto e fosfato. A correlação significativa entre o sulfato e todos os cátions estudados, bem como de todos os cátions

entre si, sugere um agrupamento de todos os compostos pouco encontrados no solo do DF sendo provenientes de uma mesma fonte. Por conta disso, foi proposto novamente que a sua fonte principal seriam os fertilizantes usados na agricultura local.

Tabela 24 – Correlações de Pearson para os íons encontrados na fração fina da Planaltina

Íons	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Ca ²⁺	0,904	0,540	0,585*	0,878**	-0,021	0,619**	0,824**	0,721**	0,938**	1
Mg ²⁺	0,790	0,407	0,280	0,844**	-0,089	0,554*	0,784**	0,629**	1	
K ⁺	0,042	0,936**	0,598*	0,815**	0,023	0,937**	0,864**	1		
NH ₄ ⁺	0,339	0,723	0,312	0,884**	0,303	0,830	1			
Na ⁺	-0,321	0,879**	0,514*	0,815**	0,515	1				
PO ₄ ³⁻	--	-0,157	0,048	0,260	1					
SO ₄ ²⁻	-0,345	0,665	0,660**	1						
NO ₃ ⁻	-0,444	0,685**	1							
Cl ⁻	-0,052	1								
F ⁻	1									

*Correlação significativa para nível de 0,05 ** Correlação significativa para nível de 0,01

A presença da correlação de NO₃⁻ e Cl⁻ com K⁺ indica a influência da queima de biomassa do cerrado, uma vez que se trata do MP fino de uma região pouco urbanizada. A correlação menor entre nitrato e potássio, no entanto, pode sugerir que parte do nitrato encontrado na região provém de outra fonte, que possivelmente pode ser os fertilizantes mencionados anteriormente, uma vez que o nitrato é uma das formas utilizadas em fertilizantes nitrogenados e o nitrogênio apresenta correlação significativa com o sulfato.

Rodoviária

As correlações obtidas para as partículas grossas da Rodoviárias são apresentadas na Tabela 25 abaixo. Diferentemente das tabelas referentes a Planaltina, as da Rodoviárias apresentaram consideravelmente menos correlações entre elementos. Para essa fração de particulado, notam-se relações significativas entre Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ e K⁺, o mesmo grupo de íons que foi observado no MP da Fercal. Com isso é possível novamente demonstrar que as cimenteiras da Fercal são uma fonte importante para a constituição do particulado da Rodoviária. As correlações menores entre os íons do grupo indicam que as cimenteiras não são as únicas fontes desses íons, mas que mesmo estando a quase 25 km de distância elas ainda são as fontes mais importantes para eles.

Tabela 25 – Correlações de Pearson para os íons encontrados na fração grossa da Rodoviária

Íons	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Ca ²⁺	0,169	0,125	0,364	0,753**	0,019	-0,030	0,123	0,637**	0,626**	1
Mg ²⁺	-0,111	0,606**	0,545*	0,837**	0,108	0,434	-0,057	0,828**	1	
K ⁺	0,125	0,448*	0,364	0,815**	-0,031	0,194	0,130	1		
NH ₄ ⁺	0,258	0,132	0,084	0,092	-0,112	-0,078	1			
Na ⁺	0,131	0,667**	0,110	0,227	0,270	1				
PO ₄ ³⁻	-0,326	0,528	0,680*	0,464	1					
SO ₄ ²⁻	0,170	0,507*	0,564**	1						
NO ₃ ⁻	-0,472	0,183	1							
Cl ⁻	0,212	1								
F ⁻	1									

*Correlação significativa para nível de 0,05 ** Correlação significativa para nível de 0,01

Na parte fina das partículas da Rodoviária, representada na Tabela 26, é possível ver a correlação entre os ânions nitrato e sulfato. Essa relação evidencia a influência de veículos no MP da região, o que já era esperado por se tratar de uma região de intenso fluxo de carros e ônibus (García et al., 2009; Mkoma et al., 2014).

Tabela 26 – Correlações de Pearson para os íons encontrados na fração fina da Rodoviária

Íons	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Ca ²⁺	0,434	0,234	0,529*	0,810**	0,719*	0,279	0,684**	0,450	0,526*	1
Mg ²⁺	-0,092	-0,016	0,449	0,440	0,073	0,025	0,264	0,120	1	
K ⁺	0,972	0,536*	0,260	0,298	0,566	0,425	0,725**	1		
NH ₄ ⁺	0,820	0,282	0,449*	0,674**	0,689**	0,268	1			
Na ⁺	0,913	0,774**	0,408	0,264	0,168	1				
PO ₄ ³⁻	0,666	0,768*	0,803*	0,738*	1					
SO ₄ ²⁻	0,137	0,297	0,662**	1						
NO ₃ ⁻	0,232	0,481	1							
Cl ⁻	0,937	1								
F ⁻	1									

*Correlação significativa para nível de 0,05 ** Correlação significativa para nível de 0,01

Outra correlação observada no particulado fino da Rodoviária e que é típica dessa fração é entre os íons sulfato e amônio ($r = 0,674$). Essa relação evidencia a formação de partículas secundárias e a parcial neutralização do sulfato.

Por fim, há também nas partículas finas uma correlação entre íons de cálcio e sulfato, bem como de cálcio e magnésio. Considerando a alta concentração apresentada pelo cálcio mesmo nessa fração, é possível que esteja relacionado com o material produzido na fabricação de cimento.

Asa Sul

Um dos motivos para que as cinco regiões fossem separadas nas análises por coeficiente de correlação de Pearson foi para que se pudesse verificar se existiria fontes diferentes na região do Plano Piloto. Com isso, as correlações da Asa Sul são apresentadas na Tabela 27, dando-se destaque para as correlações significativas.

Tabela 27 – Correlações de Pearson para os íons encontrados na fração grossa da Asa Sul

Íons	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Ca ²⁺	-0,445	0,096	0,024	0,369	-0,817	-0,076	0,476	0,494	0,525	1
Mg ²⁺	-0,175	0,604*	0,459	0,777**	-0,258	0,637	0,681*	0,671*	1	
K ⁺	0,155	0,639	0,432	0,730**	0,527	0,472	0,898**	1		
NH ₄ ⁺	0,128	0,438	0,348	0,717	-0,484	0,249	1			
Na ⁺	0,175	0,840**	0,733**	0,722**	0,588	1				
PO ₄ ³⁻	0,228	0,226	-0,028	-0,250	1					
SO ₄ ²⁻	0,451	0,799**	0,807**	1						
NO ₃ ⁻	0,527	0,621	1							
Cl ⁻	0,442	1								
F ⁻	1									

*Correlação significativa para nível de 0,05 ** Correlação significativa para nível de 0,01

A característica mais marcante da tabela acima é a ausência de correlações significativas entre o Ca²⁺ e qualquer outro íon. A concentração encontrada no material amostrado na região, entretanto apresentou concentrações altas para esse íon considerando-se as características do solo do DF, o que leva a crer que ainda exista influência das cimenteiras nas partículas do local. Uma possível explicação para a falta de correlações seria a menor influência da Fercal no conjunto total da concentração de partículas, isto é, embora ainda houvesse contribuição de cimenteiras, ela poderia estar em competição com outras fontes emissoras de particulado dificultando a visualização das correlações.

Uma fonte que poderia competir com a influência da fabricação de cimentos foi a suspensão de solo local, evidenciada pelas correlações encontradas entre K⁺, Mg²⁺ e SO₄²⁻. Esses três elementos podem ser referentes a fontes relacionadas a crosta terrestre ou suspensão de poeira, e embora o magnésio e potássio sejam encontrados em concentrações baixas nos solos da região, a sua presença na emissão de partículas nas cimenteiras também é reduzida. A suspensão do solo pelo vento pode ser um fator importante, pois o local amostrado se encontrava próximo a um gramado localizado a frente do batalhão do corpo de bombeiros.

As correlações encontradas para Na⁺ e Cl⁻ e Mg²⁺ e Cl⁻ são atribuídas em vários trabalhos da literatura a influência do spray marinho, no entanto essa fonte não seria condizente com a localização do DF que se encontra a mais de 900 km de distância do litoral e a uma altitude de mais de 1000 metros

(Horemans et al., 2011; Viana et al., 2008). Desse modo é proposto que essas correlações se deveriam ao Lixão da Estrutural, localizado a noroeste do ponto de coleta, mesmo que a direção do vento local não favoreça o aporte de MP proveniente do local para o Plano Piloto. A concentração de íons cloreto poderia ser atribuído a queima de resíduos sólidos encontrados em lixões, como plásticos de policloreto de vinila (PVC) (Arsene et al., 2011; Da Rocha et al., 2012; Kouyoumdjian e Saliba, 2006; Sun et al., 2004). Além disso, o lixão da Estrutural é o maior lixão aberto da América Latina atualmente, podendo ser uma importante fonte de partículas para o DF.

A variedade de fontes nesse ponto foi maior que as encontradas na região da Rodoviária, onde ainda se percebia uma influência maior da Fercal. A diferença quanto ao aporte do solo local pode ser devido a área da rodoviária ser mais pavimentada nos arredores do local de coleta, embora haja grandes áreas verdes próximas ao terminal rodoviário.

O material fino também teve suas correlações estudadas, sendo os resultados encontrados apresentados na Tabela 28 abaixo. Bem como na fração mais grossa, aqui também não foram encontradas correlações de Ca^{2+} com Mg^{2+} ou com SO_4^{2-} .

Tabela 28 – Correlações de Pearson para os íons encontrados na fração fina da Asa Sul

Íons	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Ca ²⁺	0,698	0,498	0,720**	0,183	0,819	0,196	0,203	0,696*	0,096	1
Mg ²⁺	0,789	-0,420	-0,440	-0,398	-0,173	-0,250	0,333	0,513	1	
K ⁺	0,588	0,446	0,384	0,340	0,473	0,296	0,455	1		
NH ₄ ⁺	0,413	0,283	0,019	0,402	0,846	0,337	1			
Na ⁺	-0,645	0,518	0,389	0,713**	-0,256	1				
PO ₄ ³⁻	--	0,847	0,939*	0,620	1					
SO ₄ ²⁻	-0,277	0,852**	0,514	1						
NO ₃ ⁻	-0,356	0,684*	1							
Cl ⁻	-0,249	1								
F ⁻	1									

*Correlação significativa para nível de 0,05 ** Correlação significativa para nível de 0,01

Diferente também das demais tabelas de correlações apresentadas até o momento, neste ponto foram encontradas poucas correlações significativas. Trata-se também da única fração fina em que não há a correlação entre sulfato e amônio, o que pode indicar uma baixa formação de partículas secundárias. As correlações significativas entre Cl⁻, SO₄²⁻ e NO₃⁻ corroboram a ideia apresentada anteriormente de que a queima de resíduos sólidos do lixão possa estar influenciando o particulado da região, uma vez que o nitrato está normalmente associado a fontes onde ocorrem queimas e o sulfato a produtos oxidados de gases produzidos nessas queimas, como o SO₂. A maior correlação entre cloreto e sulfato (r = 0,852) também favorece essa hipótese, uma vez que sulfatos são relacionados a emissões por fontes estacionárias.

Taguatinga

Por último, foram calculadas as correlações de Pearson para a região de Taguatinga. Na Tabela 29 são apresentadas as correlações encontradas, com destaque para as significativas em nível de 0,05 e 0,01.

Tabela 29 – Correlações de Pearson para os íons encontrados na fração grossa de Taguatinga

Íons	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Ca ²⁺	0,696	0,044	0,311	0,481	-0,407	0,164	0,344	0,237	0,429	1
Mg ²⁺	0,549	0,728**	0,576*	0,585	0,098	0,802**	0,803**	0,786**	1	
K ⁺	0,377	0,824**	0,677**	0,508	-0,139	0,776**	0,918**	1		
NH ₄ ⁺	0,061	0,777**	0,708**	0,592*	0,766	0,739**	1			
Na ⁺	0,480	0,962**	0,770**	0,723**	0,505	1				
PO ₄ ³⁻	-0,672	0,547	0,709	0,728	1					
SO ₄ ²⁻	0,136	0,642*	0,877**	1						
NO ₃ ⁻	-0,237	0,746**	1							
Cl ⁻	-0,162	1								
F ⁻	1									

*Correlação significativa para nível de 0,05 ** Correlação significativa para nível de 0,01

Como nas correlações encontradas na Asa Sul, também não foram encontradas afinidades significativas de cálcio com outros íons. Por se tratar da região mais distante da Fercal, já era esperado que a influência das cimenteiras seria a menor, o que pode ser visto pelo menor coeficiente observado entre Ca e Mg.

Observa-se também a partir da Tabela 29 correlações significativas entre Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻, o que pode indicar uma fonte de cloreto relacionada a queima, sendo uma possibilidade para tanto a queima de resíduos sólidos no lixão da Estrutural, como mencionado para a Asa Sul. O aporte de partículas desse lixão em Taguatinga, entretanto faria mais sentido com a direção resultante do vento, uma vez que Taguatinga se encontra a sudoeste do lixão em questão.

Considerando-se essa possibilidade de fonte, tem-se que as correlações entre Mg²⁺, K⁺, Na⁺, NO₃⁻ e Cl⁻ podem sugerir que a queima de resíduos no lixão da Estrutural estaria acompanhada da suspensão de partículas de solo pelo vento. O magnésio e o potássio, embora encontrados em pequenas concentrações no solo da região, poderiam indicar essa suspensão da poeira do solo, por serem mais concentrados do que o cálcio em Latossolos e Cambissolos. O nitrato estaria relacionado com a queima dos resíduos encontrados no local, com a correlação entre potássio e o nitrato também indicando a presença de restos de biomassa nesse lixo. Por fim, as correlações desses cinco íons com o amônio indicam que as partículas reagiram com a amônia da atmosfera, formando sais de amônio. A

formação desses sais sugere um transporte de partículas de longa distância, o que seria condizente uma vez que o local de coleta está a mais de 9 km de distância do lixão da Estrutural.

As correlações de Pearson encontradas para o material particulado fino de Taguatinga são apresentadas na Tabela 30 apresentada abaixo, com destaque para as correlações significativas para probabilidade de 95% e 99%.

Tabela 30 – Correlações de Pearson para os íons encontrados na fração fina de Taguatinga

Íons	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Ca ²⁺	0,845	0,735**	0,635*	0,607*	-0,671	0,431	0,631*	0,788**	0,629*	1
Mg ²⁺	0,648	0,261	0,282	0,355	-0,934	0,302	0,562	0,439	1	
K ⁺	0,969	0,871**	0,532	0,471	0,015	0,368	0,527	1		
NH ₄ ⁺	0,283	0,468	0,847**	0,878**	0,816	0,696**	1			
Na ⁺	0,249	0,445	0,555*	0,509	0,871	1				
PO ₄ ³⁻	1,000	0,607	0,824	0,846	1					
SO ₄ ²⁻	-0,047	0,403	0,933**	1						
NO ₃ ⁻	0,174	0,503	1							
Cl ⁻	0,763	1								
F ⁻	1									

*Correlação significativa para nível de 0,05 ** Correlação significativa para nível de 0,01

As correlações encontradas entre NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ indicam a formação de partículas secundárias, com a relação entre nitrato e sulfato sendo um indicativo de que elas possam estar relacionadas com o trânsito da região. As correlações desses íons com o sódio e cálcio demonstram que sais de amônio não são os únicos encontrados nessa região, sendo provável encontrar sais de nitrato de sódio e de cálcio também.

A relação observada entre K⁺ e Cl⁻ pode ser um indicativo da queima de biomassa, entretanto, não é possível identificar se essa queima seria referente a queima natural de biomassa do cerrado ou se ela poderia ser proveniente da queima de biomassa de uma fonte como o lixão da Estrutural. A correlação desses íons com o cálcio sugere que essa fonte pode estar relacionada também com a suspensão de poeira, o que poderia favorecer a hipótese de a queima vir da região do lixão onde há grandes áreas de solo descampado. Todavia, essa correlação também poderia indicar a suspensão de solo a partir da fumaça gerada pela queima do cerrado, o que torna essa distinção difícil de ser feita sem a determinação de componentes orgânicos.

3.3.8 Análise Multivariada

Como última forma de avaliar as fontes emissoras de material particulado do Distrito Federal, análises multivariadas foram empregadas. Para verificar se os locais de estudo eram significativamente

diferentes, realizou-se uma análise hierárquica de agrupamentos (HCA). O dendrograma obtido é apresentado na Figura 37, tendo-se utilizado a distância Euclidiana e o método de Ward para montá-lo. Os dados foram pré-processados por meio de transformação logarítmica e normalização com base nos valores médios e desvio padrão e as variáveis usadas foram Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} .

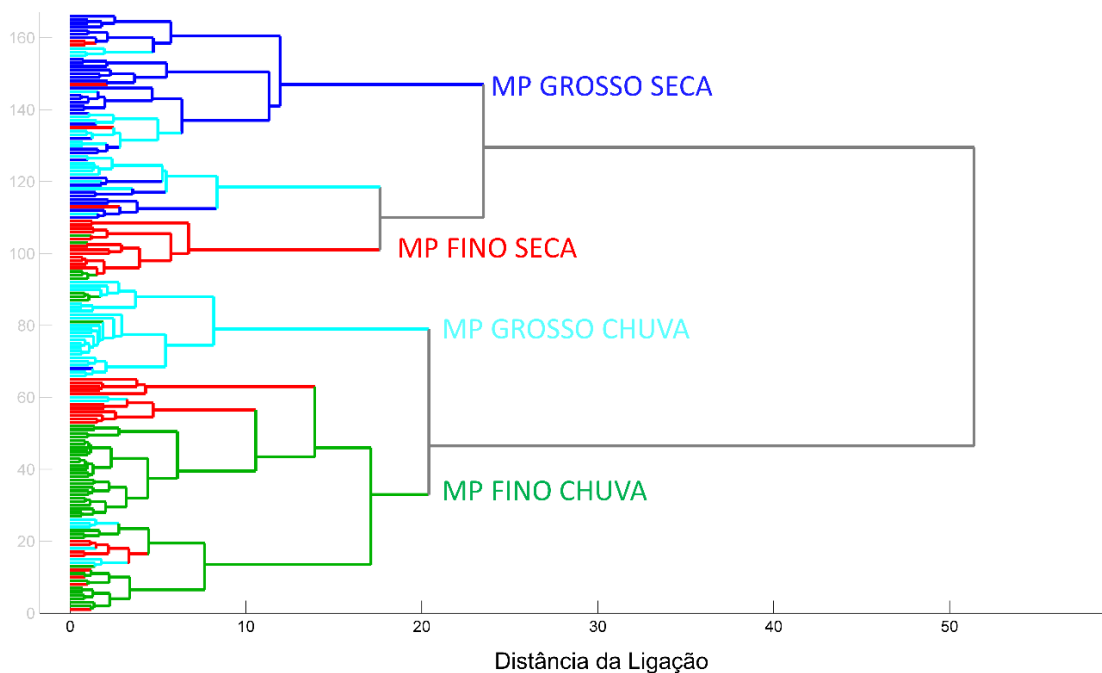


Figura 37 – Dendrograma para as amostras de MP do DF com os agrupamentos observados.

Como é possível verificar no dendrograma acima, o MP do DF não se agrupou conforme os locais de coleta, mas sim com relação ao tamanho da fração e a época do ano em que as coletas foram realizadas. Dessa forma, observaram-se quatro grupos principais: o mais homogêneo, referente ao MP fino da época de chuva (verde); um pequeno grupo formado por amostras de MP fino coletados na seca principalmente na Rodoviária e Fercal (vermelho); outro grupo relativamente homogêneo composto por partículas grossas da época de chuva (ciano); e um grupo heterogêneo composto majoritariamente por particulados grossos amostrados na época seca (azul).

Os agrupamentos finos apresentam menores distâncias quando comparados com suas contrapartes grossas, tendo partículas finas da época de chuva distâncias menores que as encontradas para o material grosso de mesma sazonalidade.

As partículas grossas na seca apresentam um grupo mais heterogêneo, com menos similaridades entre seus componentes. Essa característica é condizente com essa fração, uma vez que tem interferência de fontes locais e teria um transporte menor para as demais regiões, diminuindo as

similaridades entre as amostras. Mesmo assim, as partículas grossas da chuva formaram pequenos grupos com concentrações similares entre si e parecidas com as encontradas no MP fino.

Ainda como forma de verificar a diferenciação de grupos de MP e para verificar a relação entre os particulados e os analitos determinados, realizou-se uma análise de componentes principais (PCA). Como na HCA, os dados usados para a análise foram pré-processados por meio de transformação logarítmica das variáveis e da normalização delas com base nos seus valores médios e desvio padrão. As variáveis utilizadas foram Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} . Essa análise indicou que o particulado poderia ser explicado a partir de três componentes principais que juntamente explicariam mais de 79% da variância dos dados: CP1 de 53,86%; CP2 de 15,88%; e CP3 de 9,33%. O gráfico formado ao analisar as componentes principais 1 e 2 é apresentado na Figura 38.

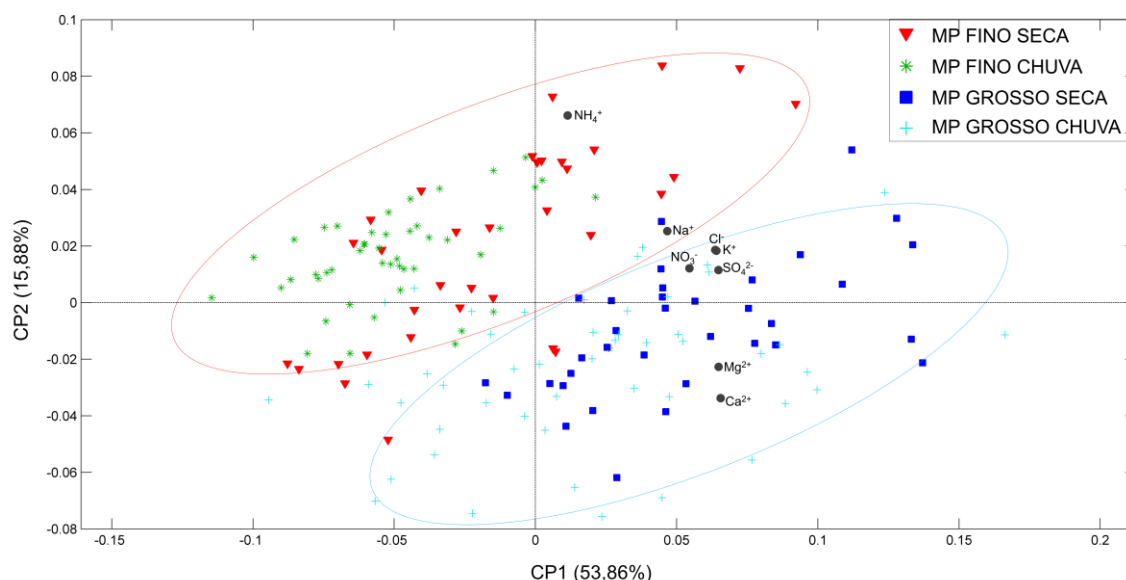


Figura 38 – Análise das Componentes Principais 1 e 2, que explicariam 69,74% da variância

Pelo gráfico acima é possível ver a separação entre partículas finas e grossas, tendo-se desenhado duas elipses para mostrar um possível agrupamento observado a partir dessa análise. Embora haja casos de amostras fora da região delimitada para os dois grupos, nota-se que a maior parte das amostras finas se encontram dentro da elipse vermelha, enquanto que a maior parte das amostras grossas se encontram dentro da elipse azul.

Assim como ocorreu no dendrograma, a dispersão dos dados para o material particulado fino no período de seca mostrou-se maior que o da época de chuva, que cobre uma região menor no gráfico da Figura 38. Além disso, é possível ver que o agrupamento de partículas finas ocorre por uma relação inversa com os analitos, de forma que o agrupamento se dá mais pelas concentrações baixas em praticamente todos os analitos e não pela predominância de um deles em todas as amostras. A presença de amônio parece ser um dos poucos íons que de certa forma separa as partículas finas com

base em sua afinidade com o elemento. O particulado fino da seca, por exemplo, se apresenta majoritariamente no quadrante oposto ao quadrante em que se encontram relações positivas com a concentração de cálcio, magnésio e a concentração de partículas de cada amostra estudada.

Por fim, como as análises realizadas apontaram existência de dois grupos principais decidiu-se realizar nova análise de componentes principais, separando-se cada fração, para que se pudesse analisar melhor as fontes de cada uma delas e o seu aporte. Diferentemente das correlações de Pearson em que se separaram os dados de cada região, nessa análise todas as regiões foram analisadas em conjunto, uma vez que não foi observada diferença expressiva entre as concentrações dos íons para que as regiões formassem grupos separados.

Para melhor entender a relação dos componentes principais com as fontes de MP e seu aporte na atmosfera, calculou-se o *factor loading* relativo a cada uma das componentes principais, isto é, qual o peso de cada analito com relação ao componente principal em questão. Para tanto, realizou-se a rotação dos componentes principais de cada fração segundo o método de rotação ortogonal Varimax, que tem como objetivo obter a maior variância dos pesos (*loadings*) (Almeida et al., 2005; Gielar et al., 2012; Paterlini, 2007).

A Tabela 31 apresenta os três principais fatores obtidos a partir da rotação das três componentes principais observadas para o MP grosso, destacando-se os íons mais relevantes para cada fator. A soma dos três fatores explicou 80% da variância, de forma que se pode considerar que explicaria cerca de 80% das fontes de material particulado da fração grossa.

Tabela 31 – *Factor loadings* obtidos para a fração grossa após rotação Varimax das CPs

Fator Variância (%)	Fator 1 37%	Fator 2 27%	Fator 3 16%
Cl ⁻	0,500666	0,669104	0,139733
NO ₃ ⁻	0,008007	0,753470	0,335819
SO ₄ ²⁻	0,873818	0,247003	0,171622
Na ⁺	0,264010	0,880643	-0,070724
NH ₄ ⁺	0,143589	0,057596	0,950075
K ⁺	0,683478	0,322535	0,389145
Mg ²⁺	0,747974	0,469165	0,160543
Ca ²⁺	0,923360	0,029020	0,008956

O primeiro fator, responsável por 37% do aporte de partículas na atmosfera, apresentou relação com os íons cálcio, magnésio e sulfato, indicando que esse fator estaria relacionado a uma fonte de material proveniente da crosta terrestre. Cabe reforçar que, essa fonte, para o DF, foi principalmente atribuída às indústrias cimenteiras encontradas na região da Fercal.

O segundo fator obtido para as partículas grossas, responsável por 27% da variância dessas partículas na atmosfera do DF, foi relacionado a Na⁺ e NO₃⁻. O sódio não é um íon marcador quando

considerado isoladamente, mas o nitrato é um indicativo da queima de combustíveis, normalmente associado a queima de combustíveis veiculares quando analisado em localidades urbanas.

O último fator estudado para essa fração foi atribuído ao íon amônio. O íon amônio é normalmente um produto de reações químicas atmosféricas, de forma que se sugere que 16% do particulado grosso do DF seria proveniente de partículas secundárias. Dessa forma, tem-se que para a fração mais grossa do particulado do DF as fontes emissoras mais importantes seriam as cimenteiras, seguidas dos veículos e partículas secundárias.

Para as partículas finas, realizou-se o mesmo processo, com as componentes principais obtidas sendo rotacionadas segundo o método Varimax. A Tabela 32 apresenta os três fatores principais observados para essa fração.

Tabela 32 – *Factor loadings* obtidos para a fração fina após rotação Varimax das CPs

Fator Variância (%)	Fator 1 35%	Fator 2 24%	Fator 3 16%
Cl⁻	0,797271	0,072951	0,321198
NO₃⁻	0,469389	0,703733	0,030584
SO₄²⁻	0,791518	0,201868	0,307063
Na⁺	0,693313	0,015976	0,193765
NH₄⁺	0,714198	0,300762	-0,073555
K⁺	0,470525	0,756122	0,088316
Mg²⁺	-0,195953	0,817934	0,444887
Ca²⁺	0,251553	0,215592	0,913203

Como pode ser observado na Tabela 32, o fator principal para a fração mais fina do material particulado está relacionado com os íons amônio e sulfato, indicando que estaria relacionado com a formação de partículas secundárias. Esse fator seria responsável por mais de um terço das partículas, indicando que parte considerável desse particulado está relacionada com a concentração de gases SO₂ e NO_x na atmosfera do DF.

O segundo fator encontrado nessa análise está relacionado com os íons K⁺ e NO₃⁻, indicando relação com queimas. O potássio é usualmente usado como traçador de queima de biomassa, enquanto o nitrato é um marcador de queima de combustíveis veiculares, assim, sugere-se que as duas contribuições poderiam estar sendo agrupadas em um mesmo fator. Essa fonte seria responsável por quase um quarto de toda a fração fina observada.

Por último, o terceiro fator está altamente relacionado com a concentração de íons cálcio. Esse fator indica que as cimenteiras também contribuem de maneira significativa para o particulado fino do DF, sendo responsáveis por 16% dessa fração.

Assim, foi possível identificar que as principais fontes de MP fino seriam, em ordem decrescente de importância, as partículas secundárias formadas de reações de gases da atmosfera, a queima de combustíveis veiculares e de biomassa, seguidas pelas cimenteiras da Fercal.

3.4 Considerações finais sobre o MP do DF

Com base nas análises dos dados apresentadas nos itens anteriores, depreende-se que as indústrias cimenteiras da Fercal são a fonte principal de MP no Distrito Federal. Essa fonte emissora foi responsável por alterações na composição das frações finas e grossas de quase todas as regiões estudadas por conta do regime de ventos do DF que favoreceu esse transporte de partículas.

A região da Fercal, mais próxima e mais afetada pelas indústrias cimenteiras, apresenta as maiores concentrações de PTS do DF tanto neste projeto, quanto no monitoramento realizado pelo IBRAM. Essa fonte de partículas então precisa ser melhor estudada, para que se possa garantir um menor impacto ambiental e uma melhor qualidade de vida tanto para os moradores da região, quanto da população do DF como um todo.

O projeto realizado por Moraes (2016), corrobora a importância de se estudar as partículas provenientes da Fercal ao determinar a presença de Hg no material particulado do DF. Mesmo sendo um estudo realizado com base em PTS, a presença de uma espécie potencialmente tóxica nas partículas encontradas na atmosfera do DF pode ter extrema relevância para a saúde pública distrital.

A determinação de Hg nas partículas também pode ser um indicativo da presença de outros metais tóxicos como Pb e Cd, uma vez que a Resolução CONAMA nº264/99 prevê limites para a emissão de Hg, Pb, Cd e outros metais pesados para fornos que utilizam o coprocessamento de resíduos na produção de cimentos. O As assim como Hg também possui certa relação com a produção do cimento, porém ainda não foi determinado no MP do DF (Gupta et al., 2012; Yan et al., 2015).

Apesar dessa relevância das cimenteiras, os poucos trabalhos realizados no DF foram baseados no princípio de que as fontes automotivas que seriam as principais fontes emissoras de partículas (Réquia, 2015; Requia et al., 2016; Requia e de Abreu, 2011). As fontes automotivas provavelmente foram atribuídas como mais proeminentes pela baixa presença de indústrias, porém, como demonstrado neste projeto mesmo o DF possuindo poucas indústrias, elas já são suficientes para influenciar consideravelmente na composição química as partículas. Há também que se ressaltar novamente que embora o DF tenha apenas duas indústrias cimenteiras, ele é uma das cinco unidades da federação com maior produção de cimento, tendo produzido em 2013 quase metade de toda produção da região Centro-Oeste ou mais do que toda a Região Norte (SNIC, 2013).

Assumir a importância das fontes automotivas não é errado, pois essa é uma fonte considerável para o DF como evidenciado pelos dados deste projeto. Foram encontradas correlações de Pearson entre íons que poderiam indicar essa fonte e a análise multivariada indicou essa fonte como um dos três fatores principais na composição das partículas grossas e sendo parte de um dos fatores das

partículas finas. No entanto, atribuir a ela maior importância que as indústrias cimenteiras não parece condizente com a composição química das partículas das regiões estudadas.

Para as partículas finas, o fator relacionado as fontes automotivas na análise multivariada apresentou maior importância que a indústria cimenteira, porém era um fator conjunto entre fontes automotivas e a queima de biomassa típica da época de seca do Cerrado, não permitindo que se conclua a maior importância das fontes automotivas sobre as cimenteiras.

De maneira a se obter uma melhor compreensão das fontes de MP e uma menor confusão entre fontes similares, a análise de mais espécies químicas seriam necessárias. A análise de compostos orgânicos pode ajudar nesta questão, uma vez que a queima de biomassa pode ser relacionada tanto ao K⁺ quanto a biomarcadores, como o levoglucosan (Maenhaut et al., 2016; Simoneit et al., 1999; Souza et al., 2014). A determinação de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA ou na sigla inglesa PAH) também podem contribuir para uma melhor identificação das fontes, uma vez que diferentes fontes emitem diferentes hidrocarbonetos ou proporções diferentes entre HPA (Ercan e Dinçer, 2016; Gonçalves et al., 2010; He et al., 2010; Ravindra et al., 2008; Slezakova et al., 2011)

A determinação de metais no MP pode ser outra forma de adicionar informação aos dados obtidos e que permitiria uma melhor compreensão das partículas do DF. Alguns metais como Zn possuem relação com fontes automotivas, enquanto Ni pode ser indicativo de fontes em que haja queima de óleos pesados (de Miranda et al., 2012; García et al., 2009; Maenhaut et al., 2016; Viana et al., 2008).

Todavia, como nenhuma dessas análises foi realizada neste ou em outros projetos, a indicação das fontes de material particulado no Distrito Federal fica restrita as limitações mencionadas anteriormente. De modo que as indústrias cimenteiras podem ser consideradas como a mais importante fonte individual de MP para o DF.

4 Conclusões

Este trabalho realizou o primeiro estudo envolvendo frações de material particulado no Distrito Federal, utilizando-se de um sistema de amostragem construído em laboratório que se mostrou funcional e uma alternativa mais barata que os equipamentos de amostragem convencionais. Embora o sistema de filtros sequenciais já esteja consolidado na literatura, as etapas para a construção das caixas amostradoras não costumam ser mencionadas.

A análise gravimétrica dos filtros permitiu calcular a concentração de PTS e MP_{2,5}, que se apresentaram abaixo dos limites estabelecidos pelo CONAMA e os valores recomendados pela OMS em quase todas as amostras realizadas nas cinco regiões do DF. O método de amostragem usado, no entanto, não é a melhor forma de se medir essas concentrações, sendo elas calculadas como valores indicativos.

A determinação de espécies inorgânicas catiônicas e aniônicas dos cinco locais de amostragem do DF permitiram verificar diferenças entre as regiões estudadas. A região da Fercal mais afetada pelas indústrias cimenteiras, a região de Planaltina com contribuições de partículas da produção agrícola e as regiões de Taguatinga e Plano Piloto com partículas provenientes de ambientes mais urbanizados.

Efeitos da sazonalidade também foram observados, com alterações nas concentrações dos íons estudados e na sua importância em relação aos demais íons. Em algumas regiões a sazonalidade também influenciou na presença de certas fontes, como a presença de queimada em Planaltina na época de seca.

A acidez da atmosfera do DF foi estimada com base nas espécies encontradas e mesmo com baixas concentrações relativas de amônio, a atmosfera apresentou características mais alcalinas pela presença marcante de cálcio.

Essa presença constante de cálcio em altas concentrações em todas as regiões, frações e épocas estudadas foi atribuída às indústrias cimenteiras localizadas na região da Fercal. Demonstrou-se neste trabalho que as concentrações de cálcio e magnésio diminuía de forma linear à medida que os locais de coleta se distanciavam das cimenteiras. Comparou-se também a concentração relativa desses íons no MP e nos solos da região corroborando a ideia de que as concentrações desses elementos se encontravam em excesso nas partículas.

Correlações de Pearson foram realizadas para cada um dos cinco locais estudados de modo a encontrar as fontes mais significativas em cada local. Algumas fontes foram encontradas em quase todas as regiões, como o aporte das cimenteiras no MP grosso e de veículos e poluentes secundários no MP fino. Outras fontes emissoras foram mais específicas, como fertilizantes em Planaltina e o lixão da Estrutural para Taguatinga e Asa Sul.

Por fim, a partir da análise de *clusters* e de componentes principais obteve-se que, mesmo com certas características locais, as partículas do DF se agrupavam em apenas dois grandes grupos, MP grosso e MP fino. Esses grupos foram então analisados separadamente e suas componentes principais

rotacionadas para que se pudesse verificar quais suas principais fontes e a contribuição delas para o MP. Encontrou-se assim que o MP grosso é composto por três principais fontes responsáveis por 80% de sua composição, cimenteiras (37%), veículos (27%) e poluentes secundários (16%). O MP fino também é resultado de fontes similares, sendo proveniente de poluentes secundários (35%), queima de combustíveis e biomassa (24%) e as indústrias cimenteiras (16%).

De tal modo, é possível concluir que a principal fonte de MP do DF é as indústrias cimenteiras, mas que as partículas encontradas também são influenciadas por fontes veiculares e de queimas de biomassa. Outros possíveis poluentes presentes na atmosfera também contribuem para a concentração de partículas atmosféricas, ao produzirem partículas a partir de reações químicas ou por outros processos de transformação.

Como perspectiva para trabalhos seguintes, verificou-se a necessidade de analisar outras espécies que auxiliem na melhor separação das fontes emissoras de partículas, como metais ou espécies orgânicas. O fracionamento da parte grossa também pode contribuir para tanto ao permitir um melhor entendimento da quantidade de partículas que está sendo transportada para outras regiões. Além disso, a obtenção de dados meteorológicos dos locais de coleta, ao invés do uso dos dados disponibilizados pelas estações do INMET, pode contribuir para melhor compreensão do comportamento do MP.

5 Bibliografia

- ABNT, A.B. de N.T., 1991. NBR 5732 Cimento Portland comum.
- Abril, G.A., Wannaz, E.D., Mateos, A.C., Pignata, M.L., 2014. Biomonitoring of airborne particulate matter emitted from a cement plant and comparison with dispersion modelling results. *Atmos. Environ.* 82, 154–163.
- Agência Brasília, 2015. Obras de recapeamento mudam trânsito na Avenida Samdu, em Taguatinga. *Corr. Braziliense* 1.
- Allen, A.G., Cardoso, A.A., Da Rocha, G.O., 2004. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil. *Atmos. Environ.* 38, 5025–5038.
- 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., Davison, B.M., James, J.D., Robertson, L., Harrison, R.M., Hewitt, C.N., 2002a. Influence of transport over a mountain ridge on the chemical composition of marine aerosols during the ACE-2 Hillcloud experiment. *J. Atmos. Chem.* 41, 83–107.
- Allen, A.G., Dick, A.L., Davison, B.M., 1997. Sources of atmospheric methanesulphonate, non-sea-salt sulphate, nitrate and related species over the temperate south Pacific. *Atmos. Environ.* 31, 191–205.
- Allen, A.G., Miguel, A.H., 1995. Indoor Organic and Inorganic Pollutants: in-Situ Formation and Dry Deposition in Southeastern Brazil. *Atmos. Environ.* 29, 3519–3526.
- 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.
- ANVISA, 2003. Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003 - GUIA PARA VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS E BIOANALÍTICOS, Diário Oficial da República Federativa do Brasil.
- APA, 2014. APA Dictionary of Statistics and Research Methods, 1ª. ed. American Psychological Association, Washington.
- Arsene, C., Olariu, R.I., Zampas, P., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., 2011. Ion composition of coarse and fine particles in Iasi, north-eastern Romania: Implications for aerosols chemistry in the area. *Atmos. Environ.* 45, 906–916.
- ASABE Standard, 2005. Measurement and Reporting Practices for Automatic Agricultural Weather Stations.
- Bagchi, R., Haddad, P.R., 1986. Contamination sources in the clean-up of samples for inorganic ion analysis. *J. Chromatogr.* 351, 541–547.
- Baird, C., Cann, M., 2011. Química Ambiental, 4ª. ed. Bookman, Porto Alegre.
- Barbosa, I.O., 2007. Distribuição dos solos nas chapadas elevadas do Distrito Federal, com emprego de geoprocessamento. Universidade de Brasília.
- Bermudez, G.M.A., Moreno, M., Invernizzi, R., Plá, R., Pignata, M.L., 2010. Heavy metal pollution in topsoils near a cement plant: The role of organic matter and distance to the source to predict total and HCl-extracted heavy metal concentrations. *Chemosphere* 78, 375–381.
- Brait, C.H.H., Antoniosi Filho, N.R., 2010. Desenvolvimento e Aplicação de Sistema Passivo de Coleta

- de Poluentes Atmosféricos para Monitoramento de Cd, Cr, Pb, Cu, Fe, Mn, Zn e Particulados Totais. *Quim. Nova* 33, 7–13.
- Canha, N., Almeida, S.M., Freitas, M.D.C., Trancoso, M., Sousa, A., Mouro, F., Wolterbeek, H.T., 2014. Particulate matter analysis in indoor environments of urban and rural primary schools using passive sampling methodology. *Atmos. Environ.* 83, 21–34.
- Carvalho, A.M., Souza, L.L.P., Alves, B.J.R., Miranda, L.N. de, 2008. Aplicações de diferentes fertilizantes nitrogenados: emissões de óxido nitroso em latossolo sob feijão e milho, in: II Simpósio International Savanas Tropicais. Brasília, p. 7.
- Chuang, K.-J., Yan, Y.-H., Chiu, S.-Y., Cheng, T.-J., 2011. Long-term air pollution exposure and risk factors for cardiovascular diseases among the elderly in Taiwan. *Occup. Environ. Med.* 68, 64–68.
- CODEPLAN, 2014. Pesquisa distrital por amostra de domicílios - Distrito Federal - PDAD/DF 2013.
- Coelho, L.L., Steinke, E.T., Steinke, V.A., 2012. Caracterização prévia do início e fim da estação chuvosa no distrito federal: estudo de caso da bacia do lago paranoá. *Rev. Geonorte* 1, 441–450.
- CONAMA, 1999. RESOLUÇÃO CONAMA nº 264, de 26 de agosto de 1999 677–687.
- Conama, 1990. Resolução CONAMA nº 3, de 28 de junho de 1990.
- Connor, N.P., Sarraino, S., Frantz, D.E., Bushaw-Newton, K., MacAvoy, S.E., 2014. Geochemical characteristics of an urban river: Influences of an anthropogenic landscape. *Appl. Geochemistry* 47, 209–216.
- Correia, A.W., Pope III, C.A., Dockery, D.W., Wang, Y., Ezzati, M., Dominici, F., 2013. The Effect of Air Pollution Control on Life Expectancy in the United States: An Analysis of 545 US counties for the period 2000 to 2007. *Epidemiology* 24, 23–31.
- Costa, E.B., Nobre, T.R.S., Guerreiro, A., Mancio, M., Kirchheim, A.P., 2013. Clínquer Portland com reduzido impacto ambiental. *Ambient. Construído* 13, 75–86.
- Costa, K.A. de P., Oliveira, I.P. de, Faquin, V., 2006. Adubação Nitrogenada para Pastagens do Gênero *Brachiaria* em solos do Cerrado.
- Da Rocha, G.O., Allen, A.G., Cardoso, A. a., 2005. Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in southeastern Brazil. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5293–5301.
- Da Rocha, G.O., Vasconcellos, P.C., Ávila, S.G., Souza, D.Z., Reis, E. a O., Oliveira, P. V., Sanchez-Ccoyllo, O., 2012. Seasonal distribution of airborne trace elements and water-soluble ions in são paulo megacity, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* 23, 1915–1924.
- Dassi, L., 2011. Investigation by multivariate analysis of groundwater composition in a multilayer aquifer system from North Africa: A multi-tracer approach. *Appl. Geochemistry* 26, 1386–1398.
- de Carvalho, L., Noronha, R., Garcia, L.F.A., Mandalho, L.G.H., 2014. 1º Diagnostico da rede de monitoramento da qualidade do ar no Brasil.
- de Miranda, R.M., de Fatima Andrade, M., Fornaro, A., Astolfo, R., de Andre, P.A., Saldiva, P., 2012. Urban air pollution: A representative survey of PM 2.5 mass concentrations in six Brazilian cities. *Air Qual. Atmos. Heal.* 5, 63–77.
- de Oliveira, P.L., Figueiredo, B.R., Cardoso, A.A., Angélica, R.S., 2013. Elementos Traço em Material Particulado Atmosférico de uma Região Agroindustrial do Sudoeste do Brasil. *Quim. Nova* 36, 533–539.
- Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013, 2013. . São Paulo.

- Decreto Nº 3463-R, de 16 de dezembro de 2013, 2013. . Espírito Santo.
- DENATRAN, 2015. Frota por Município e Tipo (Julho de 2015) [WWW Document]. URL <http://www.denatran.gov.br/frota2015.htm> (accessed 9.7.15).
- Domingos, J.S.S., Regis, A.C.D., Santos, J.V.S., de Andrade, J.B., da Rocha, G.O., 2012. A comprehensive and suitable method for determining major ions from atmospheric particulate matter matrices. *J. Chromatogr. A* 1266, 17–23.
- Dos Santos, M., Gómez, D., Dawidowski, L., Gautier, E., Smichowski, P., 2009. Determination of water-soluble and insoluble compounds in size classified airborne particulate matter. *Microchem. J.* 91, 133–139.
- Duan, F.K., Liu, X.D., He, K.B., Lu, Y.Q., Wang, L., 2003. Atmospheric aerosol concentration level and chemical characteristics of water-soluble ionic species in wintertime in Beijing, China. *J. Environ. Monit.* 5, 569–73.
- Ercan, Ö., Dinçer, F., 2016. Atmospheric concentrations of PCDD/Fs, PAHs, and metals in the vicinity of a cement plant in Istanbul. *Air Qual. Atmos. Heal.* 9, 159–172.
- Farrugia, P.S., Micallef, A., 2006. Comparative analysis of estimators for wind direction standard deviation. *Meteorol. Appl.* 13, 29.
- Ferreira, M.M.C., 2015. *Quimiometria: Conceitos, Métodos e Aplicações*, 1ª. ed. Editora da Unicamp, Campinas.
- Freitas, S.S., Nóbrega, C.C., 2014. Os benefícios do coprocessamento de pneus inservíveis para a indústria cimenteira. *Eng. Sanit. e Ambient.* 19, 293–300.
- Fritz, J.S., Gjerde, D.T., 2009. *Ion Chromatography*, 4th ed. Wiley-VCH, Weinheim.
- García, R., Belmont, R., Padilla, H., Torres, M.D.C., Baez, a. P., 2009. Determination of inorganic ions and trace elements in total suspended particles at three urban zones in the Mexico City Metropolitan Area and one rural site. *Atmos. Res.* 94, 313–319.
- Gielar, A., Helios-Rybicka, E., Möller, S., Einax, J.W., 2012. Multivariate analysis of sediment data from the upper and middle Odra River (Poland). *Appl. Geochemistry* 27, 1540–1545.
- Gioda, A., Amaral, B.S., Monteiro, I.L.G., Saint’Pierre, T.D., 2011. Chemical composition, sources, solubility, and transport of aerosol trace elements in a tropical region. *J. Environ. Monit.* 13, 2134–2142.
- Godish, T., 2005. *Air Quality*, 4th ed. Lewis, Boca Raton.
- Godoy, M.L.D.P., Godoy, J.M., Roldão, L.A., Soluri, D.S., Donagemma, R. a., 2009. Coarse and fine aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brazil. *Atmos. Environ.* 43, 2366–2374.
- Gonçalves, C., Alves, C., Evtyugina, M., Mirante, F., Pio, C., Caseiro, A., Schmidl, C., Bauer, H., Carvalho, F., 2010. Characterisation of PM10 emissions from woodstove combustion of common woods grown in Portugal. *Atmos. Environ.* 44, 4474–4480.
- Guaita, R., Pichiule, M., Maté, T., Linares, C., Díaz, J., 2011. Short-term impact of particulate matter (PM 2.5) on respiratory mortality in Madrid. *Int. J. Environ. Health Res.* 21, 260–274.
- 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.
- Hazi, Y., Heikkinen, M.S.A., Cohen, B.S., 2003. Size distribution of acidic sulfate ions in fine ambient particulate matter and assessment of source region effect. *Atmos. Environ.* 37, 5403–5413.
- He, C., Ge, Y., Tan, J., You, K., Han, X., Wang, J., 2010. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons emissions of diesel engine fueled with biodiesel and diesel. *Fuel* 89, 2040–2046.

- Heidam, N.Z., 1981. Review : Aerosol Fractionation by Sequential Filtration with Nuclepore Filters. *Atmos. Environ.* 15, 891–904.
- Horemans, B., Cardell, C., Bencs, L., Kontozova-Deutsch, V., De Wael, K., Van Grieken, R., 2011. Evaluation of airborne particles at the Alhambra monument in Granada, Spain. *Microchem. J.* 99, 429–438.
- 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.
- Huang, X., Qiu, R., Chan, C.K., Ravi Kant, P., 2011. Evidence of high PM_{2.5} strong acidity in ammonia-rich atmosphere of Guangzhou, China: Transition in pathways of ambient ammonia to form aerosol ammonium at $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1.5$. *Atmos. Res.* 99, 488–495.
- 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.
- Ianistcki, M., Dallarosa, J., Sauer, C., Teixeira, C.E., da Silva, J., 2009. Genotoxic effect of polycyclic aromatic hydrocarbons in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil, evaluated by *Helix aspersa* (Müller, 1774). *Environ. Pollut.* 157, 2037–2042.
- IBRAM, 2016. Monitoramento da Qualidade do Ar no Distrito Federal - 2015. Brasília.
- IBRAM, 2015. Monitoramento da Qualidade do Ar No Distrito Federal - 2014.
- INMET, 2016a. Banco de Dados Meteorológicos para Ensino e Pesquisa [WWW Document]. URL <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=bdmep/bdmep> (accessed 1.22.16).
- INMET, 2016b. INMET [WWW Document]. URL <http://www.inmet.gov.br/> (accessed 5.4.16).
- INMET, 2009a. NORMAIS CLIMATOLÓGICAS DO BRASIL 1961-1990 [WWW Document]. URL <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/normaisclimatologicas> (accessed 10.10.16).
- INMET, 2009b. Metodologia, in: Normais Climatológicas Do Brasil: 1961-1990. p. 9.
- Innovation nilu [WWW Document], 2015. URL <http://innovationnilu.com/> (accessed 9.5.15).
- Khoder, M.I., Hassan, S.K., 2008. Weekday/weekend differences in ambient aerosol level and chemical characteristics of water-soluble components in the city centre. *Atmos. Environ.* 42, 7483–7493.
- Kim, K.-H., Kabir, E., Kabir, S., 2015. A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environ. Int.* 74, 136–143.
- Kouyoumdjian, H., Saliba, N.A., 2006. Mass concentration and ion composition of coarse and fine particles in an urban area in Beirut: effect of calcium carbonate on the absorption of nitric and sulfuric acids and the depletion of chloride. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 1865–1877.
- Lacerda, M.A.X.L., 2010. AVALIAÇÃO GEOLÓGICA E TECNOLÓGICA DE ARGILAS POZOLÂNICAS DO DISTRITO FEDERAL E ENTORNO Avaliação geológica e tecnológica de Argilas pozolânicas do Distrito Federal e entorno.
- Li, F., Liu, Y., Lü, J., Liang, L., Harmer, P., 2015. Ambient air pollution in China poses a multifaceted health threat to outdoor physical activity. *J. Epidemiol. Community Health* 69, 201–4.
- Maenhaut, W., Karnieli, A., Andreae, M.O., 2014. Ten-year study of fine aerosol at Sde Boker, Israel, using PIXE: Time trends, seasonal variation, correlations, and source areas for anthropogenic elements. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 318, 119–124.

- Maenhaut, W., Vermeylen, R., Claeys, M., Vercauteren, J., Roekens, E., 2016. Sources of the PM10 aerosol in Flanders, Belgium, and re-assessment of the contribution from wood burning. *Sci. Total Environ.* 562, 550–560.
- Magalhães, L.C., Nalini Junior, H.A., Lima, A. da C., Coutrim, M.X., 2010. Determinação de metais traço no material particulado em suspensão em Ouro Preto, Minas Gerais. *Quim. Nova* 33, 519–523.
- Manahan, S.E., 2013. *Química Ambiental*, 9ª. ed. Bookman, Porto Alegre.
- Marinho, M.D.S., Miranda, H.S., 2013. Efeito do Fogo Anual na Mortalidade e no Banco de Sementes de *Andropogon gayanus* Kunth. no Parque Nacional de Brasília/DF. *Biodiversidade Bras.* 3, 149–158.
- Mateus, V.L., Monteiro, I.L.G., Rocha, R.C.C., Saint’Pierre, T.D., Gioda, A., 2013. 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. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 86, 131–136.
- McFarland, A.R., Ortiz, C.A., Rodes, C.E., 1979. Characteristics of aerosol samplers used in ambient air monitoring.
- Meng, C.C., Wang, L.T., Zhang, F.F., Wei, Z., Ma, S.M., Ma, X., Yang, J., 2016. Characteristics of concentrations and water-soluble inorganic ions in PM2.5 in Handan City, Hebei province, China. *Atmos. Res.* 171, 133–146.
- 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.
- Milhomem, S., Terra, R., 2016. Vice-governador do Distrito Federal conhece o coprocessamento realizado na Votorantim Cimentos. *Maxpress* 1.
- Miller, J.N., Miller, J.C., 2010. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 6th ed. Pearson Education Limited, Harlow.
- Mkoma, S.L., Da Rocha, G.O., Regis, A.C.D., Domingos, J.S.S., Santos, J.V.S., De Andrade, S.J., Carvalho, L.S., De Andrade, J.B., 2014. Major ions in PM2.5 and PM10 released from buses: The use of diesel/biodiesel fuels under real conditions. *Fuel* 115, 109–117.
- Morais, R.F., Boddey, R.M., Jantália, C.P., Soares, L.H. de B., Urquiaga, S., Alves, B.J.R., 2011. Emissões de N2O provenientes da aplicação de uréia e sulfato de amônio em um Argissolo cultivado com campim-elefante. *Seropédica*.
- Morais, L.M. de, 2016. Determinação de mercúrio total no material particulado atmosférico do Distrito Federal, Brasil. Universidade de Brasília.
- Nie, W., Wang, T., Gao, X., Pathak, R.K., Wang, X., Gao, R., Zhang, Q., Yang, L., Wang, W., 2010. Comparison among filter-based, impactor-based and continuous techniques for measuring atmospheric fine sulfate and nitrate. *Atmos. Environ.* 44, 4396–4403.
- Ocskay, R., Salma, I., Wang, W., Maenhaut, W., 2006. Characterization and diurnal variation of size-resolved inorganic water-soluble ions at a rural background site. *J. Environ. Monit.* 8, 300–306.
- Pant, P., Baker, S.J., Shukla, A., Maikawa, C., Godri Pollitt, K.J., Harrison, R.M., 2015. The PM10 fraction of road dust in the UK and India: Characterization, source profiles and oxidative potential. *Sci. Total Environ.* 530–531, 445–452.
- Park, S., Cho, S.Y., Bae, M.-S., 2015. Source identification of water-soluble organic aerosols at a roadway site using a positive matrix factorization analysis. *Sci. Total Environ.* 533, 410–421.
- Paterlini, W.C., 2007. Fontes e Composição das Partículas Atmosféricas na Área urbana e Rural da

Região Central do Estado de São Paulo. Universidade Estadual Paulista.

- Patil, R.S., Kumar, R., Menon, R., Shah, M.K., Sethi, V., 2013. Development of particulate matter speciation profiles for major sources in six cities in India. *Atmos. Res.* 132–133, 1–11.
- Pereira, P.A. de P., Lopes, W.A., Carvalho, L.S., da Rocha, G.O., Bahia, N. de C., Loyola, J., Quiterio, S.L., Escaleira, V., Arbilla, G., de Andrade, J.B., 2007. Atmospheric concentrations and dry deposition fluxes of particulate trace metals in Salvador, Bahia, Brazil. *Atmos. Environ.* 41, 7837–7850.
- Pokorná, P., Hovorka, J., Hopke, P.K., 2012. Source apportionment of size resolved particulate matter in European air pollution hot spot. *Sci. Total Environ.* 502, 5933.
- Querol, X., Alastuey, A., Puigcercus, J., Mantilla, E., Ruiz, C.R., Lopez-Soler, A., Plana, F., Juan, R., 1998. Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: Chemical characterization. *Atmos. Environ.* 32, 719–731.
- 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.
- Ravindra, K., Sokhi, R., Van Grieken, R., 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmos. Environ.* 42, 2895–2921.
- Reatto, A., Martins, É.D.S., Farias, M.F.R., Silva, A.V., Carvalho Jr, O.A., 2004. Mapa Pedológico Digital - SIG Atualizado do Distrito Federal Escala 1:100.000 e uma Síntese do Texto Explicativo., Documentos/Embrapa Cerrados. Planaltina.
- Réquia, W.J., 2015. Modelagem espacial da exposição humana às fontes de poluição do ar no Distrito Federal: o uso e ocupação do solo como variável preditora. Universidade de Brasília.
- Requia, W.J., de Abreu, L.M., 2011. Poluição atmosférica e a saúde de crianças e idosos no Distrito Federal no período de 2007 a 2009: utilização do método de correlação com time delay. *Hygeia* 7, 94–107.
- Requia, W.J., Roig, H.L., Koutrakis, P., Rossi, M.S., 2016. Mapping alternatives for public policy decision making related to human exposures from air pollution sources in the Federal District, Brazil. *Land use policy* 59, 375–385.
- Rocha, J.C., Rosa, A.H., Cardoso, A.A., 2007. Introdução à Química Ambiental, 1ª. ed. Bookman, Porto Alegre.
- Rocha, S.D.F., de Freitas Cunha Lins, V., do Espírito Santo, B.C., Denise, S., Rocha, F., Freitas, V. De, Lins, C., 2011. Aspectos do coprocessamento de resíduos em fornos de clínquer. *Asp. waste co-processing clinker kilns* 16, 1–10.
- Santi, A.M.M., Sevá Filho, A.O., 1999. Resíduos renováveis e perigosos como combustíveis industriais . Estudo sobre a difícil sustentação ambiental da fabricação de cimento no Brasil , anos 1990., in: VIII Congresso Brasileiro de Energia. pp. 1–18.
- Santos, C.M. dos, 2011. Biomonitoramento passivo utilizando casca de aroeira vermelha (Myracrodoun urundeuva): Estudo de Caso da Região da Fercal - DF. Universidade de Brasília.
- Sapkota, A., Symons, J.M., Kleissl, J., Wang, L., Parlange, M.B., Ondov, J., Breyse, P.N., Diette, G.B., Eggleston, P. a, Buckley, T.J., 2005. Impact of the 2002 Canadian forest fires on particulate matter air quality in Baltimore city. *Environ. Sci. Technol.* 39, 24–32.
- Shrivastava, A., Gupta, V., 2011. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chronicles Young Sci.* 2, 21.
- Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., Cass, G.R., 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles.

Atmos. Environ. 33, 173–182.

- Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R., 2009. *Princípios de Análise instrumental*, 6ª. ed. Bookman.
- Slezakova, K., Castro, D., Begonha, A., Delerue-Matos, C., Alvim-Ferraz, M. da C., Morais, S., Pereira, M. do C., 2011. Air pollution from traffic emissions in Oporto, Portugal: Health and environmental implications. *Microchem. J.* 99, 51–59.
- SNIC, 2013. *Sindicato Nacional da Indústria do Cimento - Relatório Anual 2013*.
- SOARES, C.M., WADT, P.G.S., Zanienetti, R.A., VALENTIM, J.F., 2014. *Recomendação de Calagem e Adubação para Pastagens no Acre*. Rio Branco.
- Souza, D.Z., Vasconcellos, P.C., Lee, H., Aurela, M., Saarnio, K., Teinilä, K., Hillamo, R., 2014. Composition of PM_{2.5} and PM₁₀ collected at Urban Sites in Brazil. *Aerosol Air Qual. Res.* 14, 168–176.
- 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., Zhuang, G., Wang, Y., Han, L., Guo, J., Dan, M., Zhang, W., Wang, Z., Hao, Z., 2004. The air-borne particulate pollution in Beijing - Concentration, composition, distribution and sources. *Atmos. Environ.* 38, 5991–6004.
- Tahir, N.M., Suratman, S., Fong, F.T., Hamzah, M.S., Latif, M.T., 2013. Temporal distribution and chemical characterization of atmospheric particulate matter in the eastern coast of Peninsular Malaysia. *Aerosol Air Qual. Res.* 13, 584–595.
- Viana, M., Kuhlbusch, T. a J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, a. S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wählin, P., Vecchi, R., Miranda, a. I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitzenberger, R., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *J. Aerosol Sci.* 39, 827–849.
- 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.
- Wakamatsu, S., Utsunomiya, A., Han, J.S., Mori, A., Uno, I., Uehara, K., 1996. Seasonal variation in atmospheric aerosols concentration covering Northern Kyushu, Japan and Seoul, Korea. *Atmos. Environ.* 30, 2343–2354.
- Walker, J.T., Whittall, D.R., Robarge, W., Paerl, H.W., 2004. Ambient ammonia and ammonium aerosol across a region of variable ammonia emission density. *Atmos. Environ.* 38, 1235–1246.
- Wang, F., Wang, S., Zhang, L., Yang, H., Wu, Q., Hao, J., 2014. Mercury enrichment and its effects on atmospheric emissions in cement plants of China. *Atmos. Environ.* 92, 421–428.
- 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 PM_{2.5} mass and species during 2010 in Xi'an, China. *Sci. Total Environ.* 508, 477–487.
- Wang, Y., Zhuang, G., Tang, A., Yuan, H., Sun, Y., Chen, S., Zheng, A., 2005. The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing. *Atmos. Environ.* 39, 3771–3784.
- Wedding, J.B., McFarland, A.R., Cermak, J.E., 1977. Large particle collection characteristics of ambient aerosol samplers. *Environ. Sci. Technol.* 11, 387–390.
- WHO, 2014. *Burden of disease from Ambient Air Pollution for 2012*. Geneva.
- WHO, 2006. *WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: global update 2005: summary of risk assessment*. Geneva World Heal. Organ. 1–22.

- 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. Environ.* 34, 1641–1653.
- Yan, D.H., Peng, Z., Ding, Q., Karstensen, K.H., Engelsen, C.J., Li, L., Ren, Y., Jiang, C., 2015. Distribution of Hg, As and Se in material and flue gas streams from preheater-precalciner cement kilns and vertical shaft cement kilns in China. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 65, 1002–1010.
- Yatkin, S., Bayram, A., 2010. TSP, PM depositions, and trace elements in the vicinity of a cement plant and their source apportionments using chemical mass balance model in Izmir, Turkey. *Environ. Monit. Assess.* 167, 125–141.

ANEXO I

Tabela 33 – Concentrações médias em $\mu\text{g m}^{-3}$ de MP fino, grosso e de PTS em cada uma das cinco regiões para as duas épocas estudadas.

Localidade	MP Fino Seca (M. A.)	MP Fino Chuva (M.A.)	MP Grosso Seca (M. A.)	MP Grosso Chuva (M.A.)	PTS Seca (M. A.)	PTS Chuva (M.A.)	PTS Seca (M. G.)	PTS Chuva (M.G.)
Asa Sul N	1,04 ± 0,72 (4)	0,85 ± 0,42 (9)	8,80 ± 4,18 (4)	6,46 ± 1,78 (9)	9,84 ± 4,55 (4)	7,31 ± 2,02 (9)	9,17 ± 4,55 (4)	7,042 ± 2,02 (9)
Fercal N	4,60 ± 4,15 (8)	1,24 ± 0,87 (8)	22,25 ± 10,25 (8)	17,77 ± 9,23 (8)	26,85 ± 9,36 (8)	19,01 ± 9,55 (8)	25,42 ± 9,36 (8)	16,55 ± 9,55 (8)
Rodoviária N	2,80 ± 2,84 (12)	1,52 ± 1,61 (9)	11,77 ± 5,63 (12)	10,62 ± 4,24 (9)	14,58 ± 8,31 (12)	12,14 ± 5,07 (9)	12,53 ± 8,31 (12)	11,57 ± 5,07 (9)
Taguatinga N	1,91 ± 1,68 (4)	1,11 ± 0,46 (10)	7,70 ± 1,04 (4)	4,24 ± 2,14 (10)	9,61 ± 1,53 (4)	5,35 ± 2,51 (10)	9,51 ± 1,53 (4)	4,70 ± 2,51 (10)
Planaltina N	2,00 ± 1,38 (8)	0,65 ± 0,60 (10)	7,49 ± 3,78 (8)	2,57 ± 0,60 (10)	9,49 ± 3,88 (8)	3,22 ± 0,78 (10)	8,85 ± 3,88 (8)	3,12 ± 0,78 (10)

M.A.: média aritmética; M.G.: média geométrica; N: número de amostras.

ANEXO II

Tabela 34 – Concentrações médias, medianas, mínimas e máximas dos íons determinados neste projeto em ng m⁻³, para cada fração de MP, época e região.

		N	F^-				N	PO_4^{3-}				N	NH_4^+				N	Mg^{2+}				
			\bar{x}	$\mu_{1/2}$	Min	Max		\bar{x}	$\mu_{1/2}$	Min	Max		\bar{x}	$\mu_{1/2}$	Min	Max		\bar{x}	$\mu_{1/2}$	Min	Max	
Pla	S	F	2	1,947	1,947	1,054	2,841	5	7,569	7,432	6,362	8,441	8	16,150	6,596	0,811	44,829	8	9,031	7,941	5,051	20,824
		G	6	0,421	0,359	0,096	0,862	4	33,941	9,377	6,686	110,326	5	11,197	9,779	0,999	31,750	8	17,531	16,953	10,486	32,522
	C	F	1	0,495	0,495	0,495	0,495	5	22,586	21,139	2,139	54,117	10	9,487	9,909	4,820	14,672	10	6,567	6,748	4,405	7,666
		G	3	1,236	1,168	1,154	1,387	7	5,289	3,449	1,547	15,944	10	4,086	4,521	0,294	7,498	10	12,236	12,410	6,186	17,214
Asa	S	F	4	1,585	1,474	0,652	2,739	1	6,024	6,024	6,024	6,024	4	8,786	8,919	3,879	13,427	4	5,814	5,984	4,106	7,180
		G	3	1,495	1,242	1,154	2,089	2	28,888	28,888	8,524	49,252	3	8,817	4,910	3,668	17,873	4	17,930	17,664	9,494	26,896
	C	F	1	0,561	0,561	0,561	0,561	4	1,933	1,879	1,085	2,889	9	10,171	9,810	6,042	14,403	9	7,686	7,396	5,753	9,803
		G	7	0,920	0,507	0,209	2,179	4	7,278	6,655	1,364	14,439	9	4,683	5,041	0,294	8,412	9	14,726	15,068	11,160	18,500
Tag	S	F	3	2,100	2,061	0,998	3,242	0	0,000	0,000	0,000	0,000	4	22,640	21,417	14,503	33,223	4	8,707	9,383	5,978	10,083
		G	1	0,136	0,136	0,136	0,136	2	9,594	9,594	9,561	9,627	4	19,863	15,596	5,978	42,280	4	17,012	17,670	8,120	24,586
	C	F	2	0,351	0,351	0,225	0,476	5	6,662	4,504	1,187	18,075	11	9,805	8,503	6,333	18,927	11	7,230	7,340	5,954	8,652
		G	4	0,634	0,364	0,226	1,581	7	5,789	3,887	1,862	16,943	10	4,042	4,560	0,294	6,778	11	12,166	11,874	8,985	15,781
Rod	S	F	4	1,261	1,041	0,078	2,884	4	8,568	6,756	5,895	14,865	11	16,353	12,150	0,676	45,964	11	6,412	7,263	0,000	13,097
		G	11	9,204	1,583	0,674	28,009	6	9,957	9,090	7,115	14,676	10	5,069	5,161	1,277	9,954	12	19,598	17,381	10,648	45,418
	C	F	2	0,444	0,444	0,306	0,582	4	8,540	7,509	1,906	17,235	9	13,761	9,865	6,515	35,679	9	8,730	8,354	6,660	13,510
		G	8	1,725	1,019	0,067	4,619	7	4,410	2,390	1,535	14,655	9	6,157	6,256	0,294	15,756	9	17,532	16,367	11,866	26,528
Fer	S	F	2	1,205	1,205	0,274	2,137	2	6,934	6,934	6,722	7,145	7	10,295	9,491	0,696	34,412	8	10,296	8,420	3,009	21,806
		G	7	8,877	2,505	0,962	26,157	7	17,729	17,190	8,134	27,083	7	10,360	5,787	0,899	47,747	8	21,241	19,248	10,185	33,318
	C	F	0	0,000	0,000	0,000	0,000	5	7,167	5,383	3,820	13,433	8	5,294	5,724	3,699	6,109	8	13,055	11,323	8,734	24,489
		G	7	1,506	1,097	0,240	3,442	6	4,797	2,952	1,765	10,692	8	4,085	3,976	1,170	6,530	8	23,088	21,358	16,043	41,336

S, seca; C, chuva; F, Fino; G, Grosso; N: número de amostras; \bar{x} , média; $\mu_{1/2}$, mediana; Min, mínimo; Max, máximo

Tabela 34 (Cont.) – Concentrações médias, medianas, mínimas e máximas dos íons determinados neste projeto em ng m⁻³, para cada fração de MP, época e região.

			K^+					Na^+					Cl^-				
			N	\bar{x}	$\mu_{1/2}$	Min	Max	N	\bar{x}	$\mu_{1/2}$	Min	Max	N	\bar{x}	$\mu_{1/2}$	Min	Max
Pla	S	F	8	41,021	31,840	11,140	100,873	8	34,245	22,774	11,099	93,569	8	38,780	32,322	7,116	109,245
		G	8	27,421	21,132	14,938	48,085	8	37,222	32,760	12,585	61,665	8	38,086	42,036	3,597	62,279
	C	F	10	17,628	16,620	12,445	24,193	10	21,223	22,677	9,278	30,037	10	11,470	10,581	5,812	21,809
		G	10	22,810	19,968	14,339	37,195	10	27,121	18,737	2,126	92,798	10	18,189	13,101	3,278	73,367
Asa	S	F	4	17,265	17,186	14,248	20,441	4	26,667	24,990	23,680	33,006	4	22,380	22,145	18,576	26,654
		G	4	33,523	27,604	23,091	55,794	4	54,166	53,513	21,621	88,018	4	41,580	39,205	25,529	62,382
	C	F	9	17,336	18,325	13,051	21,107	9	24,208	26,553	10,176	40,890	9	12,229	11,361	3,949	32,726
		G	9	20,114	18,885	16,811	24,962	9	27,050	13,576	2,890	77,523	9	22,284	10,746	5,967	81,486
Tag	S	F	4	26,826	25,361	21,874	34,709	4	36,362	35,755	27,145	46,792	4	29,503	23,689	19,954	50,679
		G	4	32,281	26,232	19,285	57,375	4	53,712	36,173	28,008	114,493	4	52,895	36,814	28,935	109,017
	C	F	11	18,165	17,220	13,683	35,515	11	25,893	24,248	12,444	45,130	11	13,785	10,723	4,773	33,295
		G	11	20,849	20,629	13,968	29,864	11	30,786	25,447	6,457	72,126	11	28,627	22,045	7,564	69,697
Rod	S	F	9	27,292	19,621	11,759	83,533	12	42,107	32,085	19,867	90,482	12	33,972	23,802	5,578	124,676
		G	12	32,352	32,469	19,801	61,980	12	60,132	64,902	19,068	96,296	12	55,797	38,657	17,726	112,644
	C	F	9	20,470	21,493	12,375	31,788	9	26,445	29,755	11,835	42,430	9	12,670	11,161	6,830	24,924
		G	9	27,905	28,237	18,240	38,046	9	33,985	29,270	4,926	97,837	9	31,661	27,378	8,192	89,051
Fer	S	F	6	17,471	15,573	2,546	33,889	8	33,589	28,819	15,829	61,200	8	24,407	28,791	6,222	35,376
		G	8	38,381	31,038	12,037	79,638	8	59,854	56,260	18,750	107,746	8	73,995	62,249	19,141	141,805
	C	F	8	18,722	18,738	13,086	26,963	8	16,975	16,150	7,706	29,483	8	11,886	10,538	7,051	20,513
		G	8	49,604	43,742	24,975	102,841	8	30,499	22,991	5,875	98,445	8	32,973	24,967	13,168	85,946

S, seca; C, chuva; F, Fino; G, Grosso; N: número de amostras; \bar{x} , média; $\mu_{1/2}$, mediana; Min, mínimo; Max, máximo

Tabela 34 (Cont.) – Concentrações médias, medianas, mínimas e máximas dos íons determinados neste projeto em ng m⁻³, para cada fração de MP, época e região.

			SO_4^{2-}					NO_3^-					Ca^{2+}				
			N	\bar{x}	$\mu_{1/2}$	Min	Max	N	\bar{x}	$\mu_{1/2}$	Min	Max	N	\bar{x}	$\mu_{1/2}$	Min	Max
Pla	S	F	8	51,061	41,229	17,480	126,008	7	83,434	78,375	55,006	129,927	8	74,749	56,911	23,778	196,599
		G	8	68,994	40,907	26,696	228,491	7	121,854	109,463	71,352	185,892	8	238,905	202,345	117,124	669,002
	C	F	10	29,960	31,279	8,887	43,725	10	42,637	37,253	21,465	90,817	10	34,193	34,183	16,750	48,152
		G	10	25,556	29,200	8,218	34,737	10	74,975	78,724	22,846	114,480	10	93,790	86,263	39,730	164,637
Asa	S	F	4	43,257	42,703	40,069	47,552	4	77,732	77,433	70,715	85,345	4	64,967	64,010	43,022	88,826
		G	4	62,715	66,091	36,071	82,607	4	235,806	224,330	135,538	359,028	4	304,063	312,884	117,750	472,732
	C	F	9	34,775	32,763	21,382	65,929	9	53,014	34,583	30,176	89,016	9	54,333	55,844	27,459	94,814
		G	9	40,434	41,624	22,528	67,072	9	103,140	102,403	29,672	223,476	9	285,152	271,574	185,938	393,971
Tag	S	F	4	81,887	91,092	43,043	102,320	4	120,426	131,495	71,747	146,969	4	94,732	89,974	80,538	118,444
		G	4	58,674	59,791	43,478	71,633	4	255,136	255,928	107,259	401,428	4	309,540	317,477	255,859	347,347
	C	F	11	35,879	33,875	16,384	75,554	11	50,877	45,980	24,887	100,880	11	47,398	47,820	28,560	70,216
		G	11	34,138	35,566	14,958	58,809	11	101,748	106,528	29,466	220,308	11	235,119	219,305	87,971	393,678
Rod	S	F	12	60,806	52,315	25,200	129,517	12	65,090	70,062	11,343	154,649	12	70,701	67,361	37,963	111,868
		G	12	94,264	96,991	22,340	235,607	12	136,931	71,643	20,602	348,640	12	445,324	351,620	218,436	1017,663
	C	F	9	43,668	25,897	19,204	113,892	9	50,626	38,247	28,180	97,216	9	66,971	61,559	27,638	126,870
		G	9	63,583	52,966	23,994	154,982	9	137,582	136,065	32,971	224,935	9	480,606	471,140	315,426	673,009
Fer	S	F	8	48,348	51,885	14,367	92,956	8	44,936	38,821	12,963	97,121	8	137,077	126,042	46,484	284,226
		G	8	150,260	120,850	35,360	334,537	8	82,393	55,359	18,981	225,567	8	865,036	932,523	531,523	1094,715
	C	F	8	30,570	25,488	18,894	52,716	8	35,184	27,590	21,907	75,750	8	143,947	131,254	63,953	313,942
		G	8	226,095	203,515	59,894	502,138	8	92,904	78,841	32,431	162,976	8	1055,895	1022,740	468,824	1633,515

S, seca; C, chuva; F, Fino; G, Grosso; N: número de amostras; \bar{x} , média; $\mu_{1/2}$, mediana; Min, mínimo; Max, máximo