



**JAQUELINE NATIELE PEREIRA**

**DEPOSIÇÃO TOTAL ATMOSFÉRICA E A INFLUÊNCIA DAS  
TRAJETÓRIAS DE MASSAS DE AR NA REGIÃO DE  
LAVRAS, SUL DE MINAS GERAIS**

**LAVRAS – MG  
2019**

**JAQUELINE NATIELE PEREIRA**

**DEPOSIÇÃO TOTAL ATMOSFÉRICA E A INFLUÊNCIA DAS TRAJETÓRIAS DE  
MASSAS DE AR NA REGIÃO DE LAVRAS, SUL DE MINAS GERAIS**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, para a obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Marcelo Vieira da Silva Filho  
Orientador

**LAVRAS – MG  
2019**

**JAQUELINE NATIELE PEREIRA**

**DEPOSIÇÃO TOTAL ATMOSFÉRICA E A INFLUÊNCIA DAS TRAJETÓRIAS DE  
MASSAS DE AR NA REGIÃO DE LAVRAS, SUL DE MINAS GERAIS**

**BULK ATMOSPHERIC DEPOSITION AND THE INFLUENCE OF AIR MASSES  
TRAJECTORIES IN LAVRAS REGION, SOUTH OF MINAS GERAIS**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em 28 de junho de 2019.

Dr. Marcelo Vieira da Silva Filho UFLA

Dr. Carlos Rogério de Mello UFLA

Dra. Iara do Rosário Guimarães UFLA

Prof. Dr. Marcelo Vieira da Silva Filho  
Orientador

**LAVRAS-MG  
2019**

*Aos meus pais, Zaira e Odilon, e meus irmãos,  
Gustavo e Júlia, pelo amor, carinho e  
compreensão durante minha jornada.  
À minha avó Maria do Carmo de Jesus (in  
memorian) pelo exemplo de amor.  
Dedico.*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, Anjos da Guarda, Universo ou Força Maior por sempre atender às minhas orações e iluminar o meu caminho.

Aos meus pais Odilon e Zaira por todo esforço que fizeram para que eu cumprisse essa árdua, enriquecedora e linda jornada. Também agradeço pelos valores ensinados e por todo amor, carinho, paciência e compreensão.

Aos meus irmãos, Júlia e Gustavo, pelo amor incondicional, por sempre me apoiarem e tornarem nossos momentos juntos tão alegres e felizes.

À minha família por acreditarem na minha capacidade e serem sempre tão carinhosos.

Ao meu namorado Rafael, pelo amor, carinho, companheirismo e por sempre permanecer ao meu lado. É minha inspiração de vida e crescimento pessoal.

Aos meus amigos de Abaeté, em especial, Letícia, Mariana, Nayara, Roberta, Thays, Késsia, Ana Cláudia e Isis, por todos os anos de amizade, inclusive os que estive ausente.

Aos meus amigos da graduação, em especial Gustavo, Vanessa, Mateus, Gabi, Marina e Naraluce, pelos momentos felizes, por todas as dificuldades que superamos juntos, pelos conselhos durante crises existenciais e por terem me tornado uma pessoa melhor.

Ao meu orientador, Marcelo Vieira-Filho, exemplo de professor e sabedoria. Gostaria de agradecer imensamente pelos ensinamentos, conversas, incentivos, paciência e pela amizade. Foi, e continua sendo, um privilégio desenvolver pesquisa científica ao seu lado.

Ao Núcleo de Estudos em Poluição Urbana e Agroindustrial, que tenho enorme carinho e amor. Obrigada por todo conhecimento compartilhado.

Ao Engenheiros Sem Fronteiras pela experiência e por ter me permitido fazer o bem ao próximo no âmbito da Extensão Universitária.

Aos professores que me acompanharam durante a graduação por proporcionar enorme conhecimento.

Aos técnicos Isael, Juliana e Rosana pelo profissionalismo e auxílios prestados para que este projeto pudesse ser realizado com qualidade.

À Universidade Federal de Lavras e à Universidade de São Paulo, pela oportunidade para a realização deste trabalho.

À FAPEMIG, pela concessão de bolsa de iniciação científica que permitiu a dedicação exclusiva a este projeto.

Por fim, deixo meu agradecimento a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

## RESUMO

Os poluentes quando lançados na atmosfera podem sofrer diversos processos, dentre eles a remoção através da deposição atmosférica. Essa pode ocorrer através da deposição seca (transporte de gases e material particulado até a superfície) e da deposição úmida (os poluentes são incorporados nas gotas de nuvem e são depositados de volta à superfície terrestre sob a forma de precipitação). Assim, este trabalho pretende avaliar a deposição total atmosférica na cidade de Lavras – MG, bem como verificar a origem das principais massas de ar na região, no período entre outubro de 2017 e abril de 2018. Para isso, foi utilizado um coletor de deposição total (*bulk deposition*) que foi instalado no *campus* da Universidade Federal de Lavras e ficou exposto ao ar livre para coleta de águas de chuva (deposição úmida) e material particulado (deposição seca) em períodos definidos. Após a coleta, as amostras foram analisadas em laboratório através de métodos físico-químicos. Foram realizadas análises de cromatografia iônica, pH e CE a fim de elucidar a composição majoritária da deposição atmosférica na região de Lavras-MG, as estimativas da deposição de nutrientes e os mecanismos de transporte de poluentes através de análises de cluster implementadas pelo modelo HYSPLIT. Dentre as 19 amostras coletadas, 4 se referem à deposição seca e 15 à deposição atmosférica total (úmida e seca). A representatividade das amostras de deposição total foi de 79 % em relação ao total de chuvas para o período avaliado. Os dados de pH mostraram uma tendência para condições alcalinas (67 % das amostras), com máximo de 8,46 e mínimo de 5,36. Para a CE, o valor máximo foi de 56,6  $\mu\text{Scm}^{-1}$  e o mínimo foi de 4,02  $\mu\text{Scm}^{-1}$ . As faixas de concentrações médias ponderadas pelo volume para íons analisados foram: sódio (6,56  $\mu\text{molL}^{-1}$ ), amônio (31,11  $\mu\text{molL}^{-1}$ ), potássio (3,61  $\mu\text{molL}^{-1}$ ), magnésio (7,39  $\mu\text{molL}^{-1}$ ), cálcio (65,11  $\mu\text{molL}^{-1}$ ), acetato (11,92  $\mu\text{molL}^{-1}$ ), formiato (8,13  $\mu\text{molL}^{-1}$ ), cloreto (7,01  $\mu\text{molL}^{-1}$ ), nitrato (15,31  $\mu\text{molL}^{-1}$ ), sulfato (5,35  $\mu\text{molL}^{-1}$ ), oxalato (1,31  $\mu\text{molL}^{-1}$ ). O fator de neutralização apresentou valores superiores à unidade, indicando amostras totalmente neutralizadas. Além disso, a predominância do  $\text{Ca}^{2+}$  sugere que essas condições alcalinas podem ser devidas às concentrações significativas de carbonatos e bicarbonatos no conjunto de dados. O aporte atmosférico estimado para 12 meses obedeceu a seguinte ordem  $\text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- > \text{NH}_4^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{CHO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{H}^+$ , sendo o cálcio a espécie química de maior fluxo (40 %). A contribuição relativa do aporte dos elementos N e S apresentaram pequena variabilidade ao longo do período avaliado e suas estimativas anuais de deposição foram de 4,57 e 1,20  $\text{kg ha}^{-1}\text{ano}^{-1}$ . As análises das retrotrajetórias indicaram a influência de massas de ar convectivas nos meses de novembro, março e abril (16,7 %, 60 % e 26,6 %, respectivamente). Com relação a outubro, mais de 70 % das massas de ar tiveram origem no oceano Atlântico e em dezembro, cerca de 80 % foi proveniente da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZACAS).

Assim, a partir da análise sistêmica da deposição atmosférica é possível acompanhar e avaliar o comportamento dos principais compostos químicos presentes na atmosfera da região. Além disso, também é possível inferir sobre os possíveis impactos do aporte dessas espécies em corpos d'água e solos utilizados para cultivos.

**Palavras-chave:** Composição iônica majoritária. Retrotrajetória. Aporte atmosférico.

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| PRIMEIRA PARTE.....   | 9  |
| 1. INTRODUÇÃO .....   | 9  |
| 2. REFERENCIAL TEÓRICO .....  | 10 |
| 2.1. Poluição Atmosférica.....  | 10 |
| 2.2. Processos de Remoção de Poluentes Atmosféricos .....   | 11 |
| 2.3. Fatores Meteorológicos.....  | 13 |
| SEGUNDA PARTE.....  | 15 |
| ARTIGO 1 – AVALIAÇÃO DAS ESPÉCIES NEUTRALIZANTES PRESENTES<br>NA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA TOTAL DE LAVRAS - MG.....                  | 15 |
| ARTIGO 2 – FLUXOS DE DEPOSIÇÃO TOTAL ATMOSFÉRICA E ANÁLISE<br>DAS RETROTRAJETÓRIAS DE MASSAS DE AR PARA LAVRAS – MG, BRASIL ..... | 30 |
| CONSIDERAÇÕES FINAIS .....  | 43 |
| 1. CONCLUSÕES .....   | 43 |
| 2. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....   | 44 |
| REFERÊNCIAS .....   | 44 |

## PRIMEIRA PARTE

### 1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional urbano, a expansão industrial e a crescente demanda por alimento e energia são os principais fatores que levaram a um incremento na emissão de poluentes atmosféricos e consequente degradação da qualidade do ar nos últimos anos.

Segundo relatório publicado em 2018 pela Organização Mundial da Saúde, intitulado *How air pollution is destroying our health*, nove em cada dez pessoas no mundo respiram ar poluído e sete milhões de pessoas morrem todos os anos devido às emissões atmosféricas acima do permitido (WHO, 2018).

Nesse sentido, o conhecimento da composição química da deposição atmosférica tanto seca quanto úmida representa uma importante abordagem para analisar os níveis de poluição do ar, visto que se constitui como um eficiente mecanismo de limpeza através do qual os poluentes são removidos da atmosfera e transferidos para outros compartimentos ambientais, como solo, florestas e reservatórios de água.

Essa transferência de espécies químicas entre os ecossistemas apresentam significativo impacto nos ciclos globais e regionais de muitos elementos. No entanto, ainda são escassos os conhecimentos sobre as possíveis consequências dessas alterações no clima, no ciclo hidrológico, no solo e na saúde humana.

Além disso, é preciso considerar que a composição química da deposição atmosférica é altamente variável e complexa, visto que a atmosfera é dinâmica e se encontra em permanente transformação. Dessa forma, também se torna importante a análise dos fatores meteorológicos, os quais influenciam a taxa de emissão de fontes locais, as reações químicas e o transporte de longo alcance das massas de ar.

No Brasil, os estudos referentes à deposição atmosférica são oriundos de iniciativas isoladas. Alguns trabalhos que consideram o valor de pH neutro para a água de chuva sendo 5,6, como Araújo *et al.* (2015) e Vieira-filho *et al.* (2013), encontraram valores de pH abaixo da referência (5,6) para o sul da Bahia e para o centro de São Paulo, respectivamente, indicando deposição ácida. Já Marques *et al.* (2012) encontrou valores de pH acima de 5,6 para água de chuva em Cuiabá – MT, indicando deposição alcalina. Dessa forma, pode-se inferir que ocorrem processos atmosféricos distintos em cada região.

Diante do exposto, esse trabalho pretende avaliar composição majoritária da deposição atmosférica na região de Lavras-MG, as estimativas do aporte de nutrientes e os mecanismos

de transporte de poluentes através de análises de cluster implementadas pelo modelo HYSPLIT.

## **2. REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1. Poluição Atmosférica**

Segundo Seinfeld e Pandis (1998) a poluição atmosférica é a situação na qual substâncias resultantes de atividades antropogênicas estão presentes no ar em concentrações suficientemente maiores que seus níveis normais no ambiente. Essas concentrações são capazes de produzir efeitos mensuráveis sobre humanos, animais, vegetação ou materiais.

Com relação à definição de poluente atmosférico, a resolução CONAMA nº 491, de 19 de novembro de 2018 estabelece que poluente atmosférico é qualquer forma de matéria em quantidade, concentração, tempo ou outras características, que tornem ou possam tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade ou às atividades normais da comunidade (BRASIL, 2018).

Os poluentes ainda podem ser classificados de acordo com a sua origem em primários, aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$ , hidrocarbonetos, material particulado), e em secundários, que são aqueles formados na atmosfera como produtos de reações fotoquímicas entre poluentes primários e constituintes naturais da atmosfera ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$ ).

As fontes de emissão também são divididas em duas categorias, móvel e estacionária. Fontes móveis são aquelas que se encontram em movimento e compreendem os veículos automotores juntamente com os trens, aviões e embarcações marítimas. Fontes estacionárias são aquelas que ocupam uma área relativamente limitada, permitindo uma avaliação direta na fonte. Referem-se às atividades da indústria de transformação, mineração, produção de energia através de usinas termelétricas e produção agropecuária.

O incremento dessas fontes contribui efetivamente para o aumento das emissões de poluentes para a atmosfera, aumentando a concentração de espécies como dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) e material particulado em suspensão ( $\text{MP}_{10}$  e  $\text{MP}_{2.5}$ ), o que implica em efeitos adversos na saúde pública. Segundo a organização mundial da saúde, um terço das mortes por derrame, câncer de pulmão e doenças cardíacas são devidas à poluição do ar, o que é equivalente aos riscos advindos do tabaco e da

ingestão excessiva de sal (WHO, 2018). Além disso, a poluição do ar também possui uma relação estreita com doenças respiratórias, visto que o sistema respiratório está diretamente exposto ao ambiente externo.

Somando-se ao impacto negativo na saúde humana, os poluentes causam impactos indiretos ao ambiente. Óxidos de enxofre e nitrogênio se constituem como precursores da deposição ácida e causam danos aos vegetais, animais e contaminam os solos (CETESB, 2016). Também podem provocar danos visíveis a materiais, edifícios e obras de arte por meio da deposição seca ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e da deposição úmida (chuva ácida) (WHO, 1994). Além disso, provocam efeitos diretos a florestas, diminuindo a biodiversidade e alterando os processos ecológicos (CARVALHO *et al.*, 2015).

## **2.2. Processos de Remoção de Poluentes Atmosféricos**

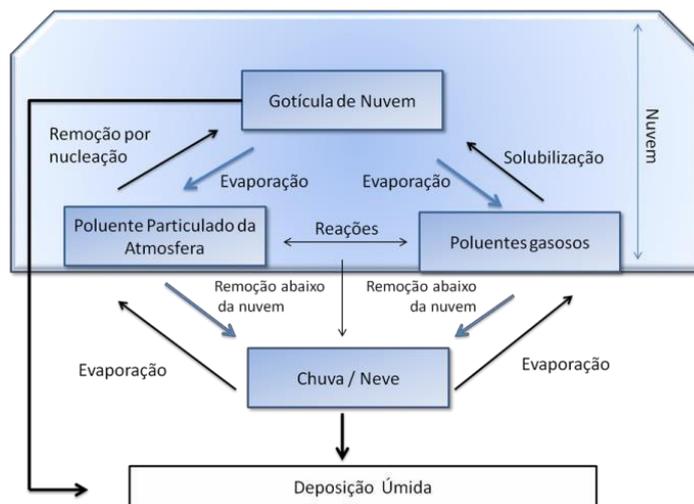
Os poluentes podem ser encontrados na atmosfera nos três estados fundamentais da matéria, sendo que se denomina aerossol atmosférico os poluentes em estado sólido e líquido, enquanto aqueles no estado gasoso são denominados de gases traço (SEINFELD; PANDIS, 1998b). Uma vez lançados na atmosfera, esses compostos podem sofrer reações fotoquímicas, ser submetidos a processos de recirculação atmosférica e retornam para a superfície através da deposição atmosférica (TOSITTI *et al.*, 2018). Cabe ressaltar que a perda de poluentes para a estratosfera é praticamente desprezível em comparação ao total encontrado na troposfera.

A deposição atmosférica pode ocorrer através das deposições seca, úmida e total. A deposição total se refere ao processo de remoção de poluentes por deposição úmida e seca. A deposição seca se refere à absorção de gases por superfícies como solo, vegetação, edificações e seres humanos, e à deposição de aerossóis por meio de mecanismos físicos complexos, correspondendo a sedimentação gravitacional (principalmente partículas  $> 1 \mu\text{m}$ ), ou a colisão e adesão subsequente à turbulência (partículas com diâmetro  $< 1 \mu\text{m}$ ) (TI *et al.*, 2018; TOSITTI *et al.*, 2018).

Em relação à deposição úmida, esta pode ser definida como o processo em que ocorre remoção dentro da nuvem e remoção abaixo da nuvem. O primeiro se refere à absorção de poluentes gasosos (como  $\text{SO}_2$  ou  $\text{NH}_3$ ) e material particulado por gotículas de nuvem, as quais se formam a partir da condensação do vapor d'água, principalmente aerossóis ultrafinos ( $< 1\text{nm}$ ). A remoção abaixo da nuvem é o arraste dos compostos químicos durante a queda das gotas na forma de neblina, chuva, neve ou granizo (FORNARO, 2006).

Como pode ser observado na figura 1, o mecanismo de deposição úmida depende de processos múltiplos e compostos, envolvem várias fases do estado da matéria e é influenciado pelos fenômenos de uma variedade de escalas físicas.

**Figura 1.** Modelo do processo de deposição úmida. Adaptado de Seinfeld e Pandis, 1998 (left).



Dessa forma, cabe mencionar que a composição química de um evento de precipitação é resultado do conjunto de diversos fatores, visto que os processos atmosféricos são dinâmicos e complexos, envolvendo emissão, diluição, transformação química, transporte e deposição atmosférica de poluentes, a qual pode ocorrer em locais distantes da fonte de emissão (Figura 2).

**Figura 2.** Processos que envolvem os poluentes atmosféricos. Adaptado de Fornaro 2006.



Dentre as espécies que compõem o produto da deposição atmosférica se encontram espécies químicas primárias derivadas diretamente de aerossóis, provenientes principalmente de pulverização marítima e poeira continental, como cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) e cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ). E também espécies químicas secundárias, que se originam de emissões gasosas e reações subsequentes na atmosfera, incluindo íons como o sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) (XING *et al.*, 2017).

A transferência desses compostos na fase gasosa, líquida e sólida pelas interfaces atmosfera-água e atmosfera-solo, representa um dos principais mecanismos de ciclagem e redistribuição de várias espécies químicas em toda a superfície terrestre. Sendo assim, exercem um papel fundamental nos processos biogeoquímicos continentais, costeiros e oceânicos (ARAÚJO *et al.*, 2015; DE SOUZA *et al.*, 2006).

Esses nutrientes e poluentes que são levados para os compartimentos ambientais causam impactos significativos como a eutrofização. O fluxo de deposição úmida de nitrogênio ocupa cerca de 70% do total de insumos de nitrogênio nas águas costeiras de Cingapura. Como resultado, o aporte desses nutrientes afeta fortemente o ecossistema marinho, estimulando o crescimento do fitoplâncton, promovendo a fixação de carbono e nitrogênio e, eventualmente, aumentando a produtividade primária (MARTÍNEZ-GARCÍA *et al.*, 2015). Na China, Ti *et al.* (2018) mostraram que a deposição de nitrogênio total contribuiu com 33,3% da carga de nitrogênio da água superficial no lago Taihu, destacando a importância da deposição atmosférica como fonte de poluição de águas superficiais.

A contribuição de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pela água de chuva pode provocar acidificação do solo (DUAN *et al.*, 2016). Além disso, o aporte de poluentes também afeta a saúde pública. Taffere *et al.*, 2016 mostrou a importância de investigar o transporte de curto e longo alcance de contaminantes atmosféricos para a qualidade da água da chuva na cidade semi-árida de Mekele, norte da Etiópia, visto que o abastecimento de água para a população se dá por meio de sistemas de captação de águas pluviais.

### **2.3. Fatores Meteorológicos**

É importante lembrar que, além da influência das fontes de emissão de poluentes atmosféricos, fatores meteorológicos como vento, temperatura, umidade relativa, intensidade da radiação solar, pressão, percurso e altitude das nuvens, intensidade da chuva e tamanho das gotas interferem nos processos de transformação, dispersão e remoção de poluentes

atmosféricos. Essas condições meteorológicas afetam fortemente tanto as variações sazonais quanto a variabilidade de curto prazo na concentração dos principais poluentes atmosféricos, como os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}$ ), as partículas em suspensão (MP), o monóxido de carbono (CO) e o ozônio ( $\text{O}_3$ ), bem como a deposição de sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) (PIHL *et al.*, 2016).

Ademais, os fatores meteorológicos determinam as trajetórias de massas de ar, as quais se constituem como grandes porções de ar que possuem condições internas de temperatura, pressão e umidade homogêneas. Dentre os principais sistemas atmosféricos formados à partir do encontro de massas de ar, podem ser citados os convectivos, as frentes frias e a Zona de Convergência do Atlântico do Sul (ZACAS). Sistemas Convectivos são constituídos por um aglomerado de nuvens convectivas e que apresentam área com contínua precipitação, sendo responsáveis pela maior parte da precipitação da estação quente nas regiões tropicais e temperadas da América do Sul, contribuindo para a geração de condições de tempo adverso (SILVA DIAS, 1987). Frentes frias ocorrem quando uma massa de ar frio avança sob uma massa de ar quente, formando forte estabilidade estática e cisalhamento vertical. Abaixo da frente, no ar frio, pode haver mistura vertical turbulenta. (KOUSKY; ELIAS, 1982). A ZACAS pode ser definida como uma persistente banda de nebulosidade e precipitação com orientação noroeste-sudeste, que se estende desde o sul e leste da Amazônia até o sudoeste do Oceano Atlântico Sul. Além disso, é o principal sistema de grande escala responsável pelo regime de chuvas sobre as Regiões Sul e Sudeste do Brasil durante os meses de primavera e verão (CARVALHO *et al.*, 2004).

Também cabe mencionar a respeito da influência dos fatores meteorológicos no enriquecimento de poluentes das massas de ar. Como exemplo, massas de ar com alto teor de umidade tendem a apresentar concentrações mais altas de gases atmosféricos, como  $\text{HNO}_3$  (ácido nítrico),  $\text{SO}_2$  (dióxido de enxofre),  $\text{NH}_3$  (amônia), e aerossóis de sal marinho e de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (sulfato de amônio) ou  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (bissulfato de amônio), visto que esses compostos tendem a se dissolver rapidamente na água da chuva durante um evento de precipitação (RODRIGUES; DE MELLO; DE SOUZA, 2007).

Assim, a avaliação das condições meteorológicas juntamente com as trajetórias das massas de ar e suas relações com a composição química da deposição úmida e seca, permite identificar as possíveis origens dos íons presentes na deposição atmosférica. Em um estudo realizado em uma zona rural da Espanha em que foi adotado o valor 5,5 como referência para a água de chuva com pH neutro, constatou-se que a água da chuva alcalina (pH 7,2) era

proveniente de massas de ar da África, a água da chuva neutra (pH 5.5) ,estava associada a eventos locais, e que a chuva ácida teve origem no oceano Atlântico (pH 4.8) e na Europa (pH 4.4) (AVILA; ALARCO, 1999). Em outra perspectiva, Vieira-Filho *et al.* (2013) analisando retrotrajetórias de massas de ar, observaram para deposição úmida que metade dos sete eventos de excesso de potássio apresentaram concentrações diretamente proporcionais ao número de queimadas, evidenciando que algumas concentrações máximas de potássio em amostras de águas pluviais estão associadas a atividades de queima de biomassa.

## SEGUNDA PARTE

### ARTIGO 1 – AVALIAÇÃO DAS ESPÉCIES NEUTRALIZANTES PRESENTES NA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA TOTAL EM LAVRAS - MG

#### AVALIAÇÃO DAS ESPÉCIES NEUTRALIZANTES PRESENTES NA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA TOTAL EM LAVRAS - MG

**Jaqueline Natiele Pereira<sup>a\*</sup>, Adalgiza Fornaro<sup>b</sup> e Marcelo Vieira-Filho<sup>a\*\*</sup>**

<sup>a</sup>Departamento de Recursos Hídricos e Saneamento, Universidade Federal de Lavras, 37200-000 Lavras – MG, Brasil.

<sup>b</sup>Departamento de Ciências Atmosféricas, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, 05508-090 Cidade Universitária São Paulo – SP, Brasil.

\* jaaque.np@gmail.com

\*\* marcelo.filho@ufla.br

---

Foram coletadas 19 amostras de deposição atmosférica total no período entre outubro/2017 e abril/2018 na cidade de Lavras – MG, com o objetivo de avaliar e quantificar a acidez e as principais rotas reacionais das espécies envolvidas na atmosfera. Foi utilizado um sistema de coleta manual, composto por um recipiente de polietileno de alta densidade (NALGON), cujas amostragens cobriram um período de 7 dias, sendo o coletor instalado no *campus* da Universidade Federal de Lavras. Após coleta *in situ*, realizaram-se medidas potenciométricas, condutimétricas e cromatográficas. Os dados de pH mostraram uma tendência para condições alcalinas (67 % das amostras), com máximo de 8,46 e mínimo de 5,36. Para a CE, os dados se apresentaram com valores abaixo da CE média da água natural ( $170,0 \mu\text{Scm}^{-1}$ ), sendo o valor máximo de  $56,6 \mu\text{Scm}^{-1}$  e o mínimo de  $4,02 \mu\text{Scm}^{-1}$ . A predominância de amostras alcalinas pode ser atribuída à significativa presença de elementos crustais e sais de amônio, visto que a abundância das espécies avaliadas obedeceu a seguinte ordem:  $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- > \text{CHO}_2^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{K}^+ > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{H}^+$ , em unidades de concentração MPV. A elevada contribuição relativa de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$  (40 % e 19 %, respectivamente) corrobora com os valores encontrados para o fator de neutralização, o qual apresentou valores superiores à unidade, indicando amostras totalmente neutralizadas pela ação dos precursores dessas espécies ( $\text{CaCO}_3$  e  $\text{NH}_3$ , respectivamente). Além disso, a predominância do  $\text{Ca}^{2+}$  sugere que essas condições alcalinas podem ser devidas às concentrações significativas de carbonatos e bicarbonatos no conjunto de dados.

Palavras-chave: Composição iônica majoritária; Monitoramento; Poluição do Ar.

---

## INTRODUÇÃO

Os poluentes são submetidos a processos de recirculação atmosférica e podem ser redistribuídos em escala local, regional e global por meio da deposição atmosférica (SEINFELD; PANDIS, 1998; TOSITTI *et al.*, 2018). Assim, a composição química da deposição atmosférica é resultado da complexa dinâmica da atmosfera, englobando processos de emissão, transporte e atividade fotoquímica dos constituintes particulados ou gasosos, os quais são emitidos localmente ou são transportados de locais distantes por fontes naturais ou antropogênicas (ZHOU *et al.*, 2019).

Para caracterização química do produto da deposição atmosférica são priorizadas medidas de pH, condutividade elétrica e de espécies químicas secundárias ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ), que se originam de emissões gasosas e subquentes reações na atmosfera (ARAUJO *et al.*, 2015; DE SOUZA *et al.*, 2006; XING *et al.*, 2017). Pesquisas mais detalhadas contemplam elementos crustais ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) que são derivados diretamente de aerossóis, provenientes principalmente de pulverização marítima e poeira continental. Eventualmente são avaliados metais pesados e compostos orgânicos como os ácidos carboxílicos (LEAL *et al.*, 2004).

A presença dessas espécies altera as condições ácido-base tanto da deposição seca (material particulado) quanto da deposição úmida (água de chuva) (ALBUQUERQUE *et al.*, 2006). Em estudos pioneiros realizados na cidade de São Paulo, na década de 80, verificou-se a correlação entre íons  $\text{H}^+$  e os ânions  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ , indicando os compostos  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  como responsáveis pela acidificação das 450 amostras de água chuva avaliadas (FORNARO, 1991). Cabe ressaltar a importância da presença de ácidos fracos orgânicos na acidez de amostras atmosféricas pela presença de  $\text{CHO}_2^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  e  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$  na deposição úmida. Fornaro *et al.* (2003) verificou a participação de 44% dos ácidos carboxílicos na acidez da água de chuva de São Paulo.

No entanto, devido às inovações tecnológicas em veículos e combustíveis, como o uso de injeção eletrônica e conversores catalíticos, observou-se uma redução dessa acidez nas décadas seguintes (FORNARO; GUTZ, 2006). Além disso, VET *et al.* (2014) mostraram que tem ocorrido um incremento de  $\text{NH}_3$  na deposição atmosférica em todo o mundo. Dessa forma, observou-se uma tendência de comportamento alcalino nas amostras de deposição seca e úmida na última década, visto que ocorre uma neutralização de ácidos atmosféricos pelas espécies amônia ( $\text{NH}_3$ ) e carbonatos de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), gerando sais de amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e elementos crustais ( $\text{Ca}^+$ ) (PRIANTI; FORNARO, 2017; VIEIRA-FILHO; PEDROTTI; FORNARO, 2016).

A composição química da deposição atmosférica tem sido amplamente estudada, visto que pode esclarecer processos de transformação química, rotas reacionais e as principais fontes

emissoras dos poluentes atmosféricos urbanos (LENZI; FAVERO, 2009; VIEIRA-FILHO; LEHMANN; FORNARO, 2015). Dessa forma, o entendimento dos processos físico-químico dos gases e partículas no sistema atmosférico é ferramenta importante no estudo da complexidade dos compostos químicos, processos de emissão e possíveis impactos à saúde pública e ao meio ambiente (ARAUJO *et al.*, 2015; DE SOUZA *et al.*, 2006; DUAN *et al.*, 2016; MO *et al.*, 2018; XING *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2016).

Nesse contexto, destaca-se que não há uma rede de monitoramento de âmbito federal da deposição atmosférica e, em Minas Gerais, são ainda mais escassos os estudos referentes à poluição atmosférica (VORMITTAG *et al.*, 2014). Segundo informações disponibilizadas na Plataforma de Qualidade do Ar do Instituto de Energia e Meio e Ambiente – IEMA, existem no estado de Minas Gerais apenas oito estações de monitoramento da qualidade do ar, as quais se localizam na Região Metropolitana de Belo Horizonte (IEMA,2019). Dessa forma, menos de 1% da área territorial do estado é coberta pelas estações, implicando em ausência de informação acerca da qualidade do ar para cerca de 80% da população (BRASIL, 2019b; IEMA, 2019; VORMITTAG *et al.*, 2014). Portanto, o presente estudo tem como objetivo avaliar e quantificar a acidez e as principais rotas reacionais das espécies envolvidas na atmosfera através da deposição atmosférica da cidade de Lavras, MG.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **Área de Estudo**

Lavras (21° 13' 45,3"S 44° 58' 32,4"W) é uma cidade localizada na região sul de Minas Gerais, com altitude média de 919 m, precipitação anual de 1530 mm e temperatura média anual de 19,4°C. Possui 102728 habitantes, ocupando o lugar de quarta cidade mais populosa do sul de Minas Gerais (BRASIL, 2019c).

As atividades de origem da poluição do ar estão relacionadas ao comércio, produção agropecuária, queima de biomassa, produção industrial (têxtil, agroindustrial e metalúrgica) e ao transporte. A frota veicular é composta por 63177 veículos, da qual os automóveis representaram 54 % e as motocicletas 23 %. A respeito da idade média da frota veicular, aproximadamente 60 % dos veículos leves possuem ano de fabricação anterior a 2010 e apenas 14 % antes de 1990 (BRASIL, 2019a).

Segundo a classificação climática de Köppen, o clima de Lavras é Cwa, temperado chuvoso (mesotérmico) com inverno seco e verão chuvoso, subtropical, com inverno seco e temperatura do

mês mais quente maior que 22 °C (22.1 °C em fevereiro) (DANTAS; CARVALHO; FERREIRA, 2007).

### **Procedimento de Amostragem**

Foram coletadas 19 amostras de deposição atmosférica total referentes ao período de outubro de 2017 a abril de 2018. As amostragens foram feitas em recipientes de polietileno (NALGON) de alta densidade com capacidade de 10 L previamente condicionados com água deionizada. O recipiente, protegido com tela de nylon para evitar deposição de material macroscópico, foi alocado no interior de uma estrutura de PVC com banho anti-UV. Este conjunto foi disposto sobre um suporte de madeira, com elevação de 1.50 m e no mínimo 10 m de distância de outras construções (WMO, 2004). Por fim, o sistema de coleta foi instalado no *campus* da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

As amostragens foram realizadas no período de sete dias, sendo que, após cada período de amostragem, uma alíquota foi transferida para o laboratório, onde foram determinadas suas propriedades físico-químicas (volume amostrado, condutividade elétrica e pH). Na ausência de evento de precipitação, foi adicionado um volume de 50 mL de água deionizada para a análise do material solúvel referente à deposição seca atmosférica.

A outra fração da amostra foi filtrada através de uma membrana Millex com diâmetro de 0.22 µm a fim de eliminar micro-organismos presentes no analito. Em seguida, a amostra foi armazenada em frascos de polietileno, os quais permaneceram condicionados com água deionizada (18 MΩ) até o momento da utilização. Posteriormente, os frascos contendo amostra se mantiveram congelados a -18 °C até a análise cromatográfica, realizada no laboratório de processos atmosféricos (LAPAt) localizado na Universidade de São Paulo (USP), onde foram quantificados os cátions cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ) e potássio ( $\text{K}^+$ ) e os ânions nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), acetato ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ), formiato ( $\text{CHO}_2^-$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ).

### **Instrumentação Analítica**

O pHmetro (modelo AKSO AK 151) foi calibrado com soluções tampão de pH 4,00 e 7,00. As medições de condutividade foram obtidas usando um condutivímetro (modelo AKSO AK 151), calibrado com uma solução padrão de 1413 µScm<sup>-1</sup> de cloreto de potássio (KCl). Para cromatografia iônica foi utilizado cromatógrafo iônico (modelo Metrohm 851), com coluna aniônica Metrosep Asupp 5 (250 mm - 4 mm) coluna Metrosep C2 150 (150 mm - 4 mm). A quantificação analítica foi realizada usando uma curva de calibração externa a partir das

concentrações padrão para os íons avaliados. Os limites de detecção foram  $2,4 \mu\text{molL}^{-1}$  e  $1,2 \mu\text{molL}^{-1}$  para o  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , respectivamente. Os outros íons analisados ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ ) apresentaram limites de detecção inferiores a  $1,0 \mu\text{molL}^{-1}$ .

### Tratamento dos Dados de Composição Iônica

O tratamento e análise dos dados foram realizados por programação em ambiente R, a partir dos dados obtidos das análises cromatográficas e físico-químicas. As análises foram realizadas a partir das funções contidas no pacote *stats* do R (R CORE TEAM, 2019).

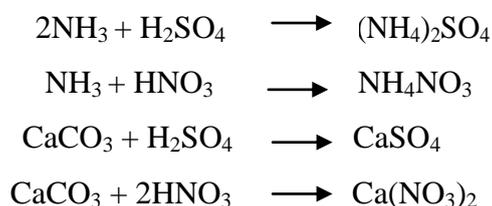
Considerou-se que a concentração de espécies químicas varia devido à diferenças no volume de chuva precipitada (WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION, 2004). Assim, calculou-se a média ponderada pelo volume (MPV) das amostras de deposição atmosférica, de modo a evitar a ocorrência de concentrações altas em situações de baixa pluviosidade e os efeitos de diluição que são comuns em chuvas muito intensas (SEINFELD; PANDIS, 1998).

A MPV foi expressa através da relação entre a soma do produto das concentrações de cada espécie ( $[X_i]$ ) encontradas nas  $n$  amostras pelo respectivo volume ( $V_i$ ) e a soma de todos os volumes das amostras conforme equação abaixo (UNECE, 1999).

$$\frac{\sum_{i=1}^n ([X_i] * V_i)}{\sum_{i=1}^n V_i} \quad (\text{Equação 1})$$

Para as amostras de deposição atmosférica seca, adicionou-se água deionizada devido à ausência de precipitação, e, então, considerou-se esse volume utilizado para efetuar os cálculos.

Além disso, a fim de avaliar a contribuição de espécies crustais e da amônia no processo de neutralização da atmosfera, foi calculado o fator de neutralização (FN), tendo como referência as seguintes reações químicas:



Logo, para quantificar o FN foi considerada a relação entre a soma dos cátions  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  e a soma dos ânions  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , em unidades de concentração em  $\mu\text{molL}^{-1}$ , conforme a equação abaixo (BEHERA; SHARMA, 2010).

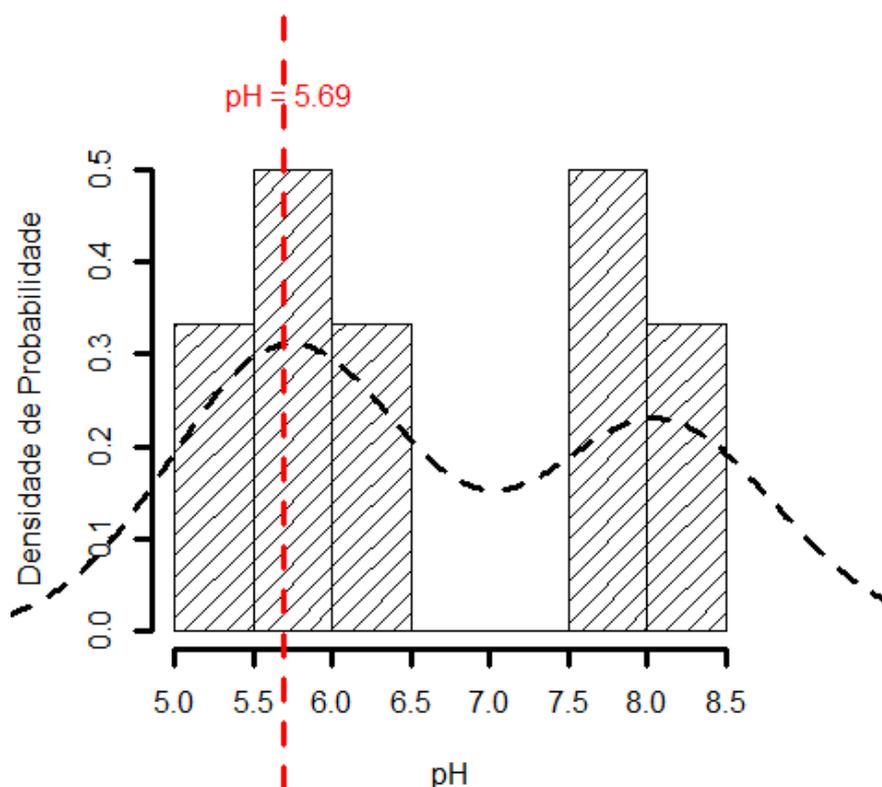
$$FN = \frac{[\text{NH}_4^+] + [\text{Ca}^{2+}]}{[\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]} \quad (\text{Equação 2})$$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram avaliadas nesse estudo 19 amostras de deposição atmosférica, dentre as quais 4 são referentes à deposição seca (amostras 1, 16, 18 e 19) e 15 são de deposição atmosférica total (úmida e seca). A precipitação para o período estudado (10 de outubro de 2017 a 19 de dezembro de 2017 e 01 de março de 2019 a 17 de abril de 2018) foi de 364,3 mm (INMET, 2019). Acerca da representatividade das amostras, o total amostrado nas coletas de deposição total foi de 288,4 mm, indicando representatividade de 79 % em relação ao total de chuvas para o mesmo período.

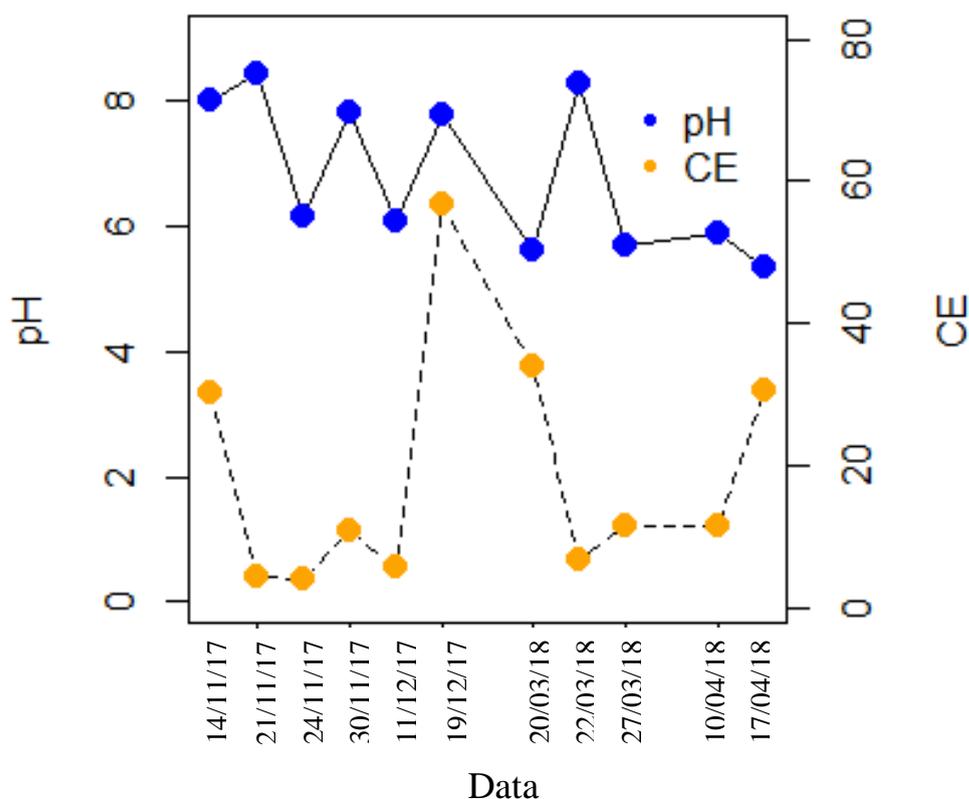
### Avaliação de pH e CE

A distribuição dos valores de pH, para 12 amostras (válidas) de deposição atmosférica total, referentes ao período entre novembro de 2017 e abril de 2018 está representada na figura 1. O valor mínimo foi de 5,36, apresentando duas ocorrências (novembro/17 e abril/18), o valor máximo foi de 8,46 (novembro/17) e a média foi de 5,87. Considera-se o valor de 5,69 de pH como fronteira natural para a classificação de águas de chuva, devido a abundância (350 ppm) de CO<sub>2</sub> em uma atmosfera natural (LENZI; FAVERO, 2009). Dessa forma, a partir da figura 1 observa-se uma predominância de amostras alcalinas (67 %) em relação às amostras ácidas (33 %).



**Figura 1.** Histograma dos valores de pH das 12 amostras de deposição atmosférica total (seca e úmida) referentes ao período de novembro/2017 a abril/2018. A linha tracejada em vermelho representa o valor de pH considerado como neutro para água de chuva

Na figura 2, observa-se que para a condutividade elétrica, o valor máximo foi de  $56,6 \mu\text{Scm}^{-1}$  no mês de dezembro (amostra 12) e o mínimo foi de  $4,02 \mu\text{Scm}^{-1}$  no mês de novembro (amostra 9). O padrão esperado referente à relação entre a condutividade e o pH deve ser inversamente proporcional, devido a contribuição significativa de íons  $\text{H}^+$ . Analisando a figura 2, pode-se observar que este padrão é verificado somente para amostras 15, 16, 18 e 19 que são referentes à deposição seca. Para as demais não é verificado um padrão na relação entre pH e CE. Logo, pode-se inferir que ácidos fracos (orgânicos) também contribuíram significativamente para os valores de pH encontrados.



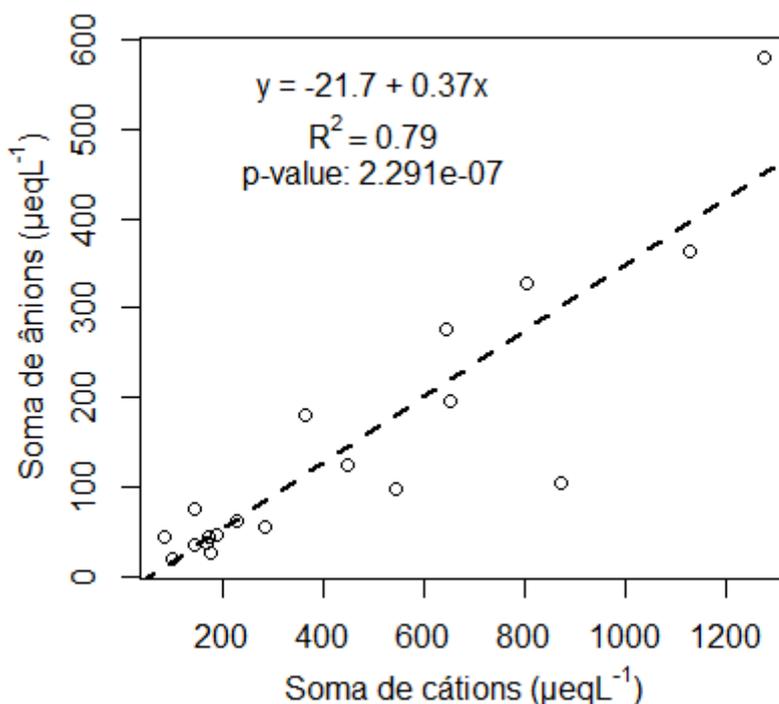
**Figura 2.** Variação temporal das variáveis pH e CE para 11 amostras de deposição atmosférica total (seca e úmida) referentes ao período de novembro/2017 a abril/2018

### Composição Iônica

A concentração em  $\mu\text{molL}^{-1}$  foi obtida a partir das análises de cromatografia iônica para os cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  e os ânions  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  referentes às 19 amostras de deposição total atmosférica.

Uma verificação da qualidade dos dados foi realizada por meio do balanço iônico (Figura 3), em que a concentração dos cátions e ânions, em  $\mu\text{eqL}^{-1}$ , foram obtidas multiplicando-se a carga do íon pela concentração, em  $\mu\text{molL}^{-1}$ , do mesmo. Quando a soma dos equivalentes de ânions é

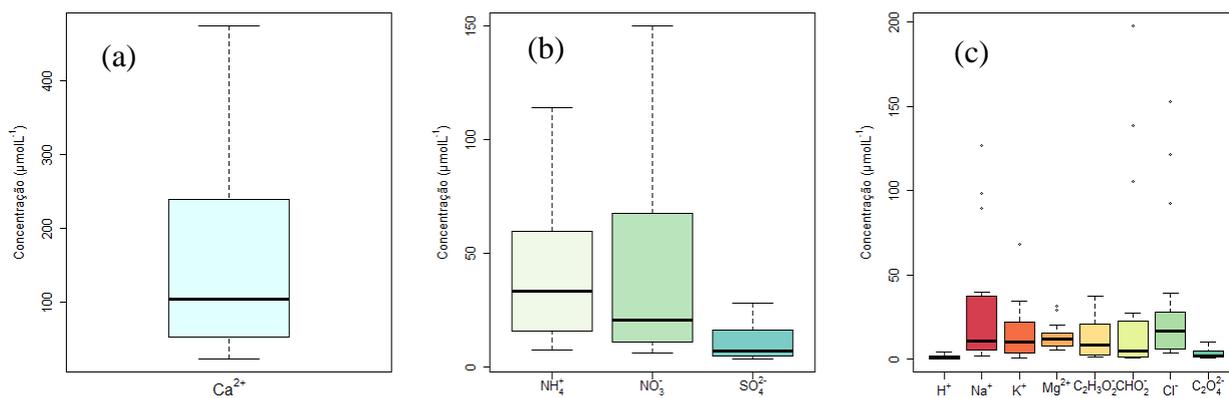
verificada em relação aos equivalentes de cátions, observa-se que há um déficit de ânions. No entanto, há uma boa correlação linear ( $R^2 = 0,79$ ,  $p < 0,05$ ) entre os dois parâmetros, estatisticamente significativa. Tal déficit de ânions era esperada devido a ausência da quantificação do ânion carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) nas amostras.



**Figura 3.** Correlação entre a soma de ânions e a soma de cátions, em unidades de  $\mu\text{eqL}^{-1}$ , para 19 amostras de deposição atmosférica avaliadas no período de outubro/2017 a abril/2018

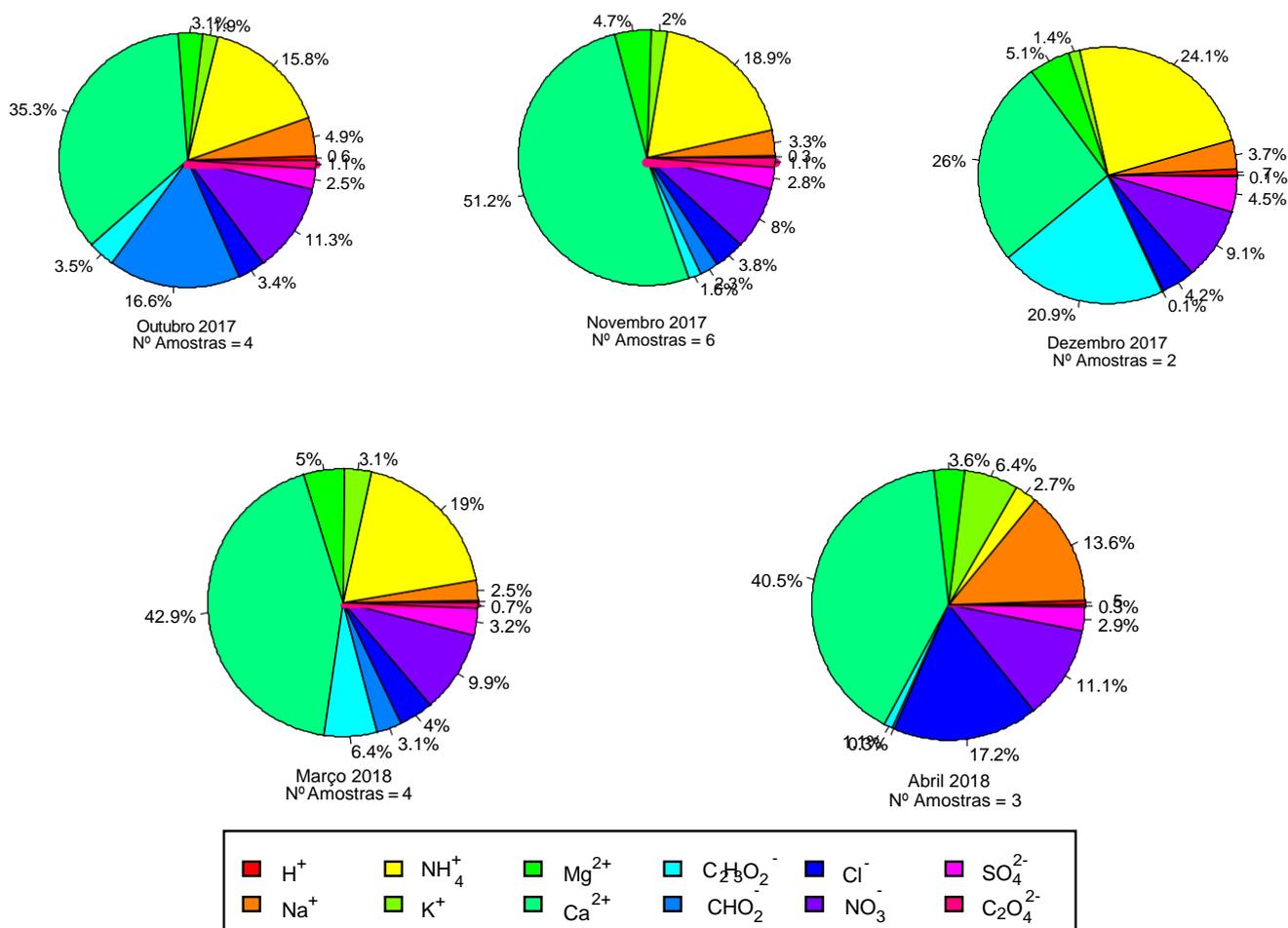
Na figura 4 (a) está representada a variabilidade das concentrações do íon cálcio e, na figura 4 (b), a variabilidade dos íons amônio, nitrato e sulfato. Cálcio foi a espécie dominante e apresentou a maior variabilidade, possuindo o maior intervalo interquartil, e sua mediana está próxima ao valor de  $100 \mu\text{molL}^{-1}$ . A concentração máxima obtida para o  $\text{Ca}^{2+}$  foi de  $474,23 \mu\text{molL}^{-1}$  e a mínima foi de  $32,21 \mu\text{molL}^{-1}$ . O valor para a média aritmética foi de  $164,67 \mu\text{molL}^{-1}$ , sendo 3,8 vezes maior que  $\text{NH}_4^+$  ( $43,27 \mu\text{molL}^{-1}$ ) e  $\text{NO}_3^-$  ( $42,47 \mu\text{molL}^{-1}$ ) e 15,2 vezes maior que  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $10,85 \mu\text{molL}^{-1}$ ). O sulfato foi o íon de menor variabilidade e de menor limite superior ( $28,05 \mu\text{molL}^{-1}$ ).

Em relação à figura 4 (c), observa-se a distribuição dos íons com menores concentrações quando comparados aos majoritários. Cabe ressaltar a presença de pontos *outliers* (acima do intervalo de confiança), o que demonstra maior variabilidade dessas espécies em contrapartida com cálcio, amônio, nitrato e sulfato. O íon formiato, apresentou pontos *outliers* na mesma faixa de concentração das espécies tratadas nas figuras 4 (a) e 4 (b), corroborando a participação de ácidos fracos nos compostos presentes na deposição atmosférica (figura 2).



**Figura 4.** Gráfico boxplot para a concentração da espécie cálcio (a), para os demais íons que influenciam na acidez (b) e para as espécies minoritárias (c) das 19 amostras de deposição atmosférica total para Lavras-MG, entre outubro/2017 e abril/2018. As linhas horizontais da caixa expressam os valores de 25, 50 e 75%. A barra representa o intervalo de confiança entre 5 e 95%

A distribuição relativa para cada espécie química foi apresentada na figura 5.



**Figura 5.** Contribuição relativa da concentração das espécies químicas em MPV para 19 amostras de deposição atmosférica total ao longo dos cinco meses avaliados

Observa-se que para todos os meses o cálcio foi o íon de maior proporção, apresentando maior MPV no mês de abril (180,73  $\mu\text{molL}^{-1}$ ), conforme tabela 1. O íon amônio manteve sua contribuição relativa praticamente constante para todos os meses, exceto para abril, mês no qual atingiu MPV mínima (12,02  $\mu\text{molL}^{-1}$ ). Nitrato e sulfato também apresentaram contribuição relativa constante ao longo do período avaliado, sendo em torno de 10 % e 3 % respectivamente. A participação de compostos derivados de ácidos fracos é evidenciada nos meses de outubro e dezembro para as espécies formiato (16,6 %) e acetato (20,9 %), respectivamente. Nessa ordem, as mesmas apresentaram MPV de 61,43  $\mu\text{molL}^{-1}$  (outubro) e 22,03  $\mu\text{molL}^{-1}$  (dezembro). Por fim, com relação à MPV Total, a abundância das espécies obedeceu a seguinte ordem:  $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- > \text{CHO}_2^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{K}^+ > \text{CO}_3^{2-} > \text{H}^+$ , sendo que o cálcio e o amônio apresentaram contribuição relativa de mais de 50 % (40 % e 19 %, respectivamente). Além disso, a contribuição de cerca de 13% dos compostos  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ,  $\text{CHO}_2^-$  e  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  corrobora com a ausência de relação entre pH e CE (figura 2).

**Tabela 1.** Média ponderada pelo volume (MPV) mensal em unidades de  $\mu\text{molL}^{-1}$  para as 19 amostras de deposição atmosférica total avaliadas entre outubro de 2017 e abril de 2018

| Mês         | $\text{H}^+$ | $\text{Na}^+$ | $\text{NH}_4^+$ | $\text{K}^+$ | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ | $\text{CHO}_2^-$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{NO}_3^-$ | $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ |
|-------------|--------------|---------------|-----------------|--------------|------------------|------------------|------------------------------------|------------------|---------------|-----------------|--------------------|-----------------------------|
| Outubro/17  | 2,04         | 18,17         | 58,23           | 6,92         | 11,34            | 130,45           | 12,90                              | 61,43            | 12,68         | 41,59           | 9,41               | 4,13                        |
| Novembro/17 | 0,42         | 5,35          | 30,84           | 3,32         | 7,64             | 83,72            | 2,66                               | 3,75             | 6,26          | 13,01           | 4,63               | 1,87                        |
| Dezembro/17 | 0,78         | 3,90          | 25,39           | 1,51         | 5,43             | 27,45            | 22,03                              | 0,10             | 4,47          | 9,65            | 4,73               | 0,09                        |
| Março/18    | 0,40         | 4,59          | 35,37           | 5,84         | 9,27             | 80,05            | 11,89                              | 5,70             | 7,54          | 18,46           | 5,99               | 1,31                        |
| Abril/18    | 2,21         | 60,47         | 12,02           | 28,56        | 15,91            | 180,73           | 4,70                               | 1,18             | 76,62         | 49,60           | 12,78              | 1,31                        |
| Total       | 0,74         | 6,56          | 31,11           | 3,61         | 7,39             | 65,11            | 11,92                              | 8,13             | 7,01          | 15,31           | 5,35               | 1,31                        |

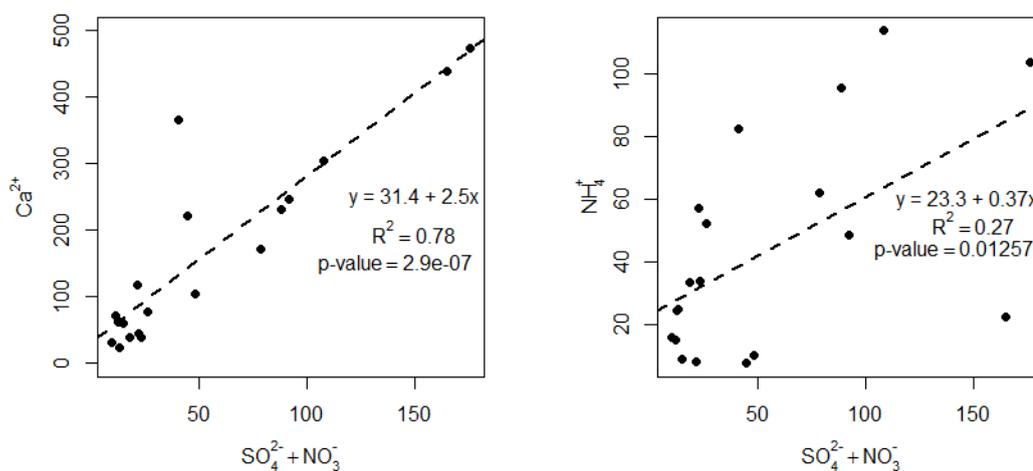
Foi calculado, a partir da equação 2, o fator de neutralização (FN) para as amostras de deposição atmosférica total, segregado pelos meses de coleta (Tabela 2). O valor do fator de neutralização, em média para todo o período avaliado, foi de 4,7 e, para todas as amostras, apresentou valores superiores a unidade, o que indica amostras totalmente neutralizadas pela ação dos precursores das espécies iônicas  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$ . Seu limite de variação foi entre 2,4 e 11, sendo que o mínimo ocorreu em abril, mês em que houve redução significativa da contribuição de  $\text{NH}_4^+$  (figura 5). Em contrapartida, o seu valor máximo ocorreu em novembro, período no qual foi observado a maior contribuição relativa de  $\text{Ca}^{2+}$  (51,2 %).

A fim de observar o papel das espécies neutralizadoras na deposição atmosférica, construiu-se a figura 6. A figura apresenta a regressão linear entre a soma das concentrações

**Tabela 2.** Fator de neutralização (FN) para os meses que compõem o período entre outubro de 2017 a abril de 2018 avaliados nesse estudo. Na tabela, n representa o número de amostras e S representa o desvio padrão

| Mês         | n  | FN  | Mín | Máx  | S   |
|-------------|----|-----|-----|------|-----|
| Outubro/17  | 4  | 4,0 | 3,2 | 5,2  | 0,8 |
| Novembro/17 | 6  | 6,2 | 3,3 | 11,0 | 3,2 |
| Dezembro/17 | 2  | 4,2 | 3,7 | 4,6  | 0,6 |
| Março/18    | 4  | 4,5 | 3,0 | 7,0  | 1,9 |
| Abril/18    | 3  | 3,9 | 2,4 | 5,9  | 1,7 |
| Total       | 19 | 4,7 | 2,4 | 11,0 | 2,1 |

das espécies sulfato e nitrato ( $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ ) com a concentração de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), figura 6 (a) e figura 6 (b), respectivamente. A regressão apresentou valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) distintos, entretanto, ambos com seus respectivos valores de  $p < 0.05$ , indicando valores estatisticamente significativos. Para a regressão com o amônio, cuja equação de reta obtida foi  $y = 23,3 + 0,37 x$ , o valor do coeficiente angular foi  $< 1$ , indicando que o precursor de amônio não possui concentração suficiente para a neutralização total dos ácidos. Entretanto, observa-se que o oposto ocorre na figura 6 (a), na qual a regressão linear apresentou a equação  $y = 31,4 + 2,5 x$ , e portanto, coeficiente angular  $> 1$ . Assim, infere-se que o cálcio foi a espécie preponderante para a neutralização dos ácidos atmosféricos majoritários. Tal observação é razoável visto que o cálcio apresentou a maior MPV para todo o período (Figura 4 a e 5).



**Figura 6.** Regressão linear entre a soma das concentrações em  $\mu\text{molL}^{-1}$  das espécies  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  e a espécie  $\text{Ca}^{2+}$  (a) e  $\text{NH}_4^+$  (b) para os 19 amostras de deposição atmosférica total, referente ao período de estudo (outubro de 2017 a abril de 2018)

## CONCLUSÃO

A partir da análise sistêmica da deposição atmosférica é possível acompanhar e avaliar os processos de transformação química, rotas reacionais e as principais fontes emissoras dos poluentes atmosféricos, bem como os possíveis impactos à saúde pública e ao meio ambiente. Nessa perspectiva, esse trabalho é pioneiro em avaliar a composição iônica da região Sul de Minas Gerais, uma vez que não existem estudos publicados em periódicos indexados sobre o assunto.

Durante o período de estudo (outubro/2017 a abril/2018), o pH da deposição atmosférica variou de 5.36 a 8.46, enquanto os máximos e mínimos de CE foram de de  $56,6 \mu\text{Scm}^{-1}$  e  $4,02 \mu\text{Scm}$ , respectivamente. Foi constatado, a partir da relação entre pH e CE que o íon  $\text{H}^+$  não é a espécie preponderante responsável pela acidez das amostras. Isso pode ser constatado observando que houve contribuição de cerca de 13 % de ácidos fracos orgânicos (acetato, formiato e oxalato). Além disso, as amostras apresentam perfil alcalino em sua maioria (67% das amostras avaliadas apresentaram  $\text{pH} > 5,69$ ), o que denota a participação de espécies neutralizantes na atmosfera.

Em média ponderada pelo volume as concentrações iônicas, em unidade molar, decresceram na seguinte ordem  $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- > \text{CHO}_2^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{K}^+ > \text{C O}^{2-} > \text{H}^+$ , sendo que o cálcio e o amônio apresentaram contribuição relativa de mais de 50 % (40 % e 19 %, respectivamente). Essas espécies contribuíram para um fator de neutralização maior que 1, sendo seu limite de variação entre 2,4 e 11, indicando amostras totalmente neutralizadas pelos compostos  $\text{NH}_3$  e  $\text{CaCO}_3$ . Além disso, a predominância do  $\text{Ca}^{2+}$  (~ 6 vezes maior que  $\text{NH}_4^+$ ) sugere que essas condições alcalinas podem ser devidas às concentrações significativas de carbonatos e bicarbonatos no conjunto de dados. Por fim, a partir desses resultados, é importante destacar a necessidade do monitoramento contínuo, uma vez que somente uma parte do ano (40%) está representada nos dados dessa pesquisa.

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras e à Universidade de São Paulo pelo apoio estrutural para realização do projeto. À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro concedido em forma de bolsa de iniciação científica.

## REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, T T A *et al.* Composição química da água de chuva na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. *XIV Congresso Brasileiro de Meteorologia*, 2006.

ARAUJO, Taiana G. *et al.* Bulk Atmospheric Deposition of Major Ions and Dissolved

Organic Nitrogen in the Lower Course of a Tropical River Basin, Southern Bahia, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 26, n. 8, p. 1692–1701, 2015.

BEHERA, Sailesh N.; SHARMA, Mukesh. Investigating the potential role of ammonia in ion chemistry of fine particulate matter formation for an urban environment. *Science of the Total Environment*, v. 408, n. 17, p. 3569–3575, 2010.

BRASIL. Departamento Nacional de Trânsito. Disponível em: <<http://www.denatran.gov.br/index.php/estatistica/610-frota-2017>>. Acesso em: 28 abr. 2019a.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 28 abr. 2019b.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/mg/lavras/pesquisa/23/25207?tipo=ranking&localidade1=315250>>. Acesso em: 1 jun. 2019c.

DANTAS, Antonio Augusto Aguiar; CARVALHO, Luiz Gonsaga De; FERREIRA, Elizabeth. Classificação e tendências climáticas em Lavras, MG. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 31, n. 6, p. 1862–1866, 2007.

DE SOUZA, Patricia Alexandre *et al.* Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. *Química Nova*, v. 29, n. 3, p. 471–476, 2006.

DUAN, Lei *et al.* Atmospheric S and N deposition relates to increasing riverine transport of S and N in southwest China: Implications for soil acidification. *Environmental Pollution*, v. 218, p. 1191–1199, 2016.

FORNARO, Adalgiza. *Chuva ácida em São Paulo: caracterização química de amostras integradas e sequenciais de deposição úmida*. 1991. USP, 1991.

FORNARO, Adalgiza; GUTZ, Ivano G R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 2 - Contribution of formic and acetic acids. *Atmospheric Environment*, v. 37, n. 1, p. 117–128, 2003.

FORNARO, Adalgiza; GUTZ, Ivano G R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 3. Trends in precipitation chemistry during 1983 – 2003 period. *Atmospheric Environment*, v. 40, p. 5893–5901, 2006.

GIODA, Adriana *et al.* Chemical constituents in clouds and rainwater in the Puerto Rican rainforest: Potential sources and seasonal drivers. *Atmospheric Environment*, v. 68, n. x, p. 208–220, 2013.

INMET. INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. *Banco de Dados*

*Meteorológicos para Ensino e Pesquisa*. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=bdmep/bdmep>>. Acesso em: 2 maio 2019.

INSTITUTO DE ENERGIA E MEIO AMBIENTE. *Plataforma da Qualidade do Ar*.

Disponível em: <<http://qualidadedoar.org.br/>>. Acesso em: 28 abr. 2019.

LEAL, Tatiana F M *et al.* Composição Iônica Majoritária De Águas De Chuva No Centro Da Cidade De São Paulo. *Quim.Nova*, v. 27, n. 6, p. 855–861, 2004.

LENZI, Ervim; FAVERO, Luzia Otilia Bortotti. O Laboratório e o Estudo da Atmosfera. *Introdução à Química da Atmosfera - Ciência, Vida e Sobrevivência*. [S.l: s.n.], 2009. p. 281–285.

MO, Zhe *et al.* Acute effects of air pollution on respiratory disease mortalities and outpatients in Southeastern China. *Scientific Reports*, v. 8, n. 1, p. 1–9, 2018.

PRIANTI, Marcelo; FORNARO, Adalgiza. Amostragem de Amônia Atmosférica: Comparação entre Diferentes Regimes de Soluções Impinger. n. December, 2017.

R CORE TEAM. *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. . Vienna: R Foundation for Statistical Computing. Disponível em: <<https://www.r-project.org/>>. , 2019

SEINFELD, Jhon. H.; PANDIS, Spyros. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 3rd. ed. [S.l: s.n.], 1998.

TOSITTI, Laura *et al.* Chemical characteristics of atmospheric bulk deposition in a semi-rural area of the Po Valley (Italy). *Journal of Atmospheric Chemistry*, v. 75, n. 1, p. 97– 121, 2018.

UNECE. Measurement of Deposition and Air Pollution. *Manual Methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests*. [S.l: s.n.], 1999. .

VET, Robert *et al.* A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus. *Atmospheric Environment*, v. 93, p. 3–100, 2014.

VIEIRA-FILHO, Marcelo; PEDROTTI, Jairo J.; FORNARO, Adalgiza. Water-soluble ions species of size-resolved aerosols: Implications for the atmospheric acidity in São Paulo megacity, Brazil. *Atmospheric Research*, v. 181, p. 281–287, 2016.

VIEIRA-FILHO, Marcelo S.; LEHMANN, Christopher; FORNARO, Adalgiza. Influence of local sources and topography on air quality and rainwater composition in Cubatão and São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 101, p. 200–208, 2015.

VORMITTAG, Evangelina Motta Pacheco Alves de Araújo *et al.* Monitoramento da qualidade do ar no Brasil. *Instituto Saúde e Sustentabilidade*, p. 99, 2014.

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. Manual for the Gaw Precipitation

Chemistry Programme. n. 160, p. 1–182, 2004.

XING, Jianwei *et al.* Fluxes, seasonal patterns and sources of various nutrient species (nitrogen, phosphorus and silicon) in atmospheric wet deposition and their ecological effects on Jiaozhou Bay, North China. *Science of the Total Environment*, v. 576, n. 7, p. 617–627, 2017.

ZHANG, Yang *et al.* Impact of synoptic weather patterns and inter-decadal climate variability on air quality in the North China Plain during 1980–2013. *Atmospheric Environment*, v. 124, p. 119–128, 1 jan. 2016.

ZHOU, Xiaode *et al.* Chemical composition of precipitation in Shenzhen, a coastal megacity in South China: Influence of urbanization and anthropogenic activities on acidity and ionic composition. *Science of the Total Environment*, v. 662, p. 218–226, 2019.

## ARTIGO 2 – FLUXOS DE DEPOSIÇÃO TOTAL ATMOSFÉRICA E ANÁLISE DAS RETROTRAJETÓRIAS DE MASSAS DE AR PARA LAVRAS – MG, BRASIL

### FLUXOS DE DEPOSIÇÃO TOTAL ATMOSFÉRICA E ANÁLISE DAS RETROTRAJETÓRIAS DE MASSAS DE AR PARA LAVRAS – MG, BRASIL

Jaqueline Natiele Pereira<sup>a\*</sup>, Adalgiza Fornaro<sup>b</sup> e Marcelo Vieira-Filho<sup>a\*\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Recursos Hídricos e Saneamento, Universidade Federal de Lavras, 37200- 000 Lavras – MG, Brasil.

<sup>b</sup>Departamento de Ciências Atmosféricas, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, 05508-090 Cidade Universitária São Paulo – SP, Brasil.

\*jaaque.np@gmail.com

\*\*Marcelo.filho@ufla.br

---

Foram coletadas 19 amostras de deposição atmosférica total no período entre outubro/2017 e abril/2018, com o objetivo quantificar o aporte atmosférico dos íons majoritários e dos compostos nitrogênio e enxofre, além de investigar a origem das principais massas de ar na região de Lavras – MG. Foi utilizado um sistema de coleta manual, composto por um recipiente de polietileno de alta densidade (NALGON), cujas amostragens cobriram um período de 7 dias, sendo o coletor instalado no *campus* da Universidade Federal de Lavras. Após a coleta *in situ*, realizaram-se medidas potenciométricas, condutimétricas e cromatográficas. Como resultado observou-se que o fluxo de deposição atmosférica estimado para 12 meses obedeceu a seguinte ordem  $\text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- > \text{NH}_4^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{CHO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{CO}_3^{2-} > \text{H}^+$ , sendo o cálcio a espécie química de maior fluxo ( $18.3 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1} \sim 40\%$ ). Os compostos de nitrogênio inorgânico ( $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$ ) e enxofre ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) representaram 23 % e 8 %, respectivamente, e o aporte de N e S foi de 4,57 e 1,20  $\text{kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ . As análises de retrotrajetória indicaram massas de ar de origem local (sistemas convectivos) para os meses de novembro, março e abril (16,7 %, 60 % e 26,6 %, respectivamente). Em outubro mais de 70 % das massas de ar foram oriundas do oceano Atlântico e em dezembro, cerca de 80 % foram provenientes da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZACAS).

Palavras-chave: Composição iônica; Aporte atmosférico; HYSPLIT.

---

## INTRODUÇÃO

A poluição do ar está intimamente relacionada às emissões humanas e a fatores meteorológicos, os quais influenciam a taxa de emissão de fontes locais e a atividade fotoquímica na atmosfera (CHENG *et al.*, 2019; PIHL *et al.*, 2016). Além disso, tais processos de poluição do ar são consideravelmente modificados pelo transporte de longo alcance das massas de ar, enriquecendo a complexa interação entre poluentes atmosféricos e seu destino ambiental (MAHAPATRA *et al.*, 2018). Portanto, esses poluentes podem ser incorporados nas massas de ar, sendo submetidos a processos de recirculação atmosférica e redistribuídos não apenas na área local, mas também em regiões distantes da fonte de emissão, por meio da deposição atmosférica. (FLEMING; MONKS; MANNING, 2012).

A deposição atmosférica pode ocorrer através da deposição seca, úmida e total, sendo que a deposição total é a junção dos processos de remoção de poluentes por deposição úmida e seca. Essa se refere à absorção de gases por superfícies e à deposição de aerossóis por meio de mecanismos físicos complexos, correspondendo a sedimentação gravitacional (principalmente partículas  $> 1 \mu\text{m}$ ), ou a colisão e adesão subsequente à turbulência (partículas com diâmetro  $< 1 \mu\text{m}$ ) (TI *et al.*, 2018). Em relação à deposição úmida, esta pode ser definida como o processo em que ocorre remoção dentro da nuvem (absorção de poluentes gasosos, como  $\text{SO}_2$  e  $\text{NH}_3$ , e material particulado por gotículas de nuvem) e remoção abaixo da nuvem (arraste dos compostos químicos durante a queda das gotas na forma de neblina, chuva, neve ou granizo) (FORNARO, 2006; SEINFELD; PANDIS, 1998).

Nesse sentido, a química da deposição atmosférica é significativamente variável, sendo influenciada pelas fontes de emissão naturais ou antrópicas, reações químicas na troposfera e pelas características das massas de ar locais e de longo alcance (AVILA; ALARCO, 1999). Além disso, a deposição atmosférica exerce um papel fundamental nos processos biogeoquímicos terrestres e aquáticos, uma vez que é a principal via de ciclagem tanto para espécies químicas primárias ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), derivadas diretamente de aerossóis, quanto espécies secundárias ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ), que se originam de emissões gasosas e reações subsequentes na atmosfera (ARAUJO *et al.*, 2015; DE SOUZA, PATRICIA ALEXANDRE *et al.*, 2006; XING *et al.*, 2017).

Esses nutrientes e poluentes podem ser levados para os compartimentos ambientais causando impactos significativos, como a eutrofização e a acidez do solo devido à deposição atmosférica (DUAN *et al.*, 2016; ZHAN *et al.*, 2017). Estudos recentes apontam para

potenciais consequências do aumento do aporte atmosférico de nitrogênio (N) em ecossistemas terrestres. TI *et al.* (2018) mostrou que a deposição de nitrogênio total contribuiu com 33,3% da carga de nitrogênio da água superficial no lago Taihu, China, destacando a importância da deposição atmosférica como fonte de poluição da água superficial. A contribuição de enxofre pela água de chuva pode alcançar valores consideráveis no solo, podendo suprir as necessidades das culturas, ou mesmo acumular-se e provocar acidificação do solo (DUAN *et al.*, 2016). Além disso, o aporte de poluentes também afeta a saúde pública. (TAFFERE *et al.*, 2016) mostrou a importância de investigar o transporte de curto e longo alcance de contaminantes atmosféricos para a qualidade da água da chuva na cidade semi-árida de Mekele, norte da Etiópia, visto que o abastecimento de água para a população se dá por meio de sistemas de captação de águas pluviais.

Considerando a deposição atmosférica total como o principal mecanismo de remoção e de aporte de poluentes atmosféricos, destaca-se que são escassos os estudos sobre o assunto na região sul de Minas de Gerais (VORMITTAG *et al.*, 2014). Os dados referentes à deposição atmosférica advêm de iniciativas particulares e isoladas ou de grupos de pesquisadores limitados a regiões específicas para períodos de tempo restritos, o que empobrece a análise global dos processos químicos, antrópicos e atmosféricos causadores das variações na composição química de águas de chuvas e material particulado. Dessa forma, o presente estudo pretende quantificar os fluxos de deposição atmosférica total e dos compostos nitrogênio e enxofre, além de investigar a origem das principais massas de ar na região de Lavras – MG.

## **METODOLOGIA**

### **Área de Estudo**

Ver artigo I – AVALIAÇÃO DAS ESPÉCIES NEUTRALIZANTES PRESENTES NA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA TOTAL DE LAVRAS - MG

### **Procedimento de Amostragem**

Ver artigo I – AVALIAÇÃO DAS ESPÉCIES NEUTRALIZANTES PRESENTES NA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA TOTAL DE LAVRAS - MG

### **Instrumentação Analítica**

Ver artigo I – AVALIAÇÃO DAS ESPÉCIES NEUTRALIZANTES PRESENTES NA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA TOTAL DE LAVRAS - MG

### **Cálculos da Deposição Atmosférica Total**

Para quantificação da deposição atmosférica total, fez-se uso de planilhas eletrônicas e de programação em ambiente R para tratamento dos dados obtidos a partir das análises físico-químicas e cromatográficas. Foi considerada a área superior do coletor para converter os valores de volume obtidos para cada amostra ( $V_i$ ) em milímetros de lâmina d'água. Em seguida, de posse das massas molares ( $MM_i$ ) e das concentrações ( $[X_i]$ ) das espécies químicas avaliadas, foi calculada a deposição total atmosférica ( $D$ ) em unidades de massa por área ( $\text{kg ha}^{-1}$ ), expressa pela equação abaixo:

$$D = \frac{[X_i] * MM_i * V_i}{\text{Área do Coletor}} \quad (\text{Equação 1})$$

A partir desses dados gerados para os compostos  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  foi quantificada a deposição dos elementos enxofre (S) e nitrogênio (N).

### **O modelo de retrotrajetórias – HYSPLIT**

Para fazer o estudo das retrotrajetórias foi utilizado o modelo matemático HYSPLIT\_4.0 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory), o qual se constitui como um sistema completo para o cálculo de complexas simulações de transporte de massas de ar, sendo portanto, uma importante ferramenta na análise de retrotrajetórias para determinar a origem das massas de ar e estabelecer relações fonte-receptor (NOAA, 2019). Por isso, esse modelo tem sido usado sistematicamente nas diferentes regiões do mundo com o objetivo de analisar a poluição atmosférica (VIEIRA-FILHO; PEDROTTI; FORNARO, 2013; WU et al., 2018).

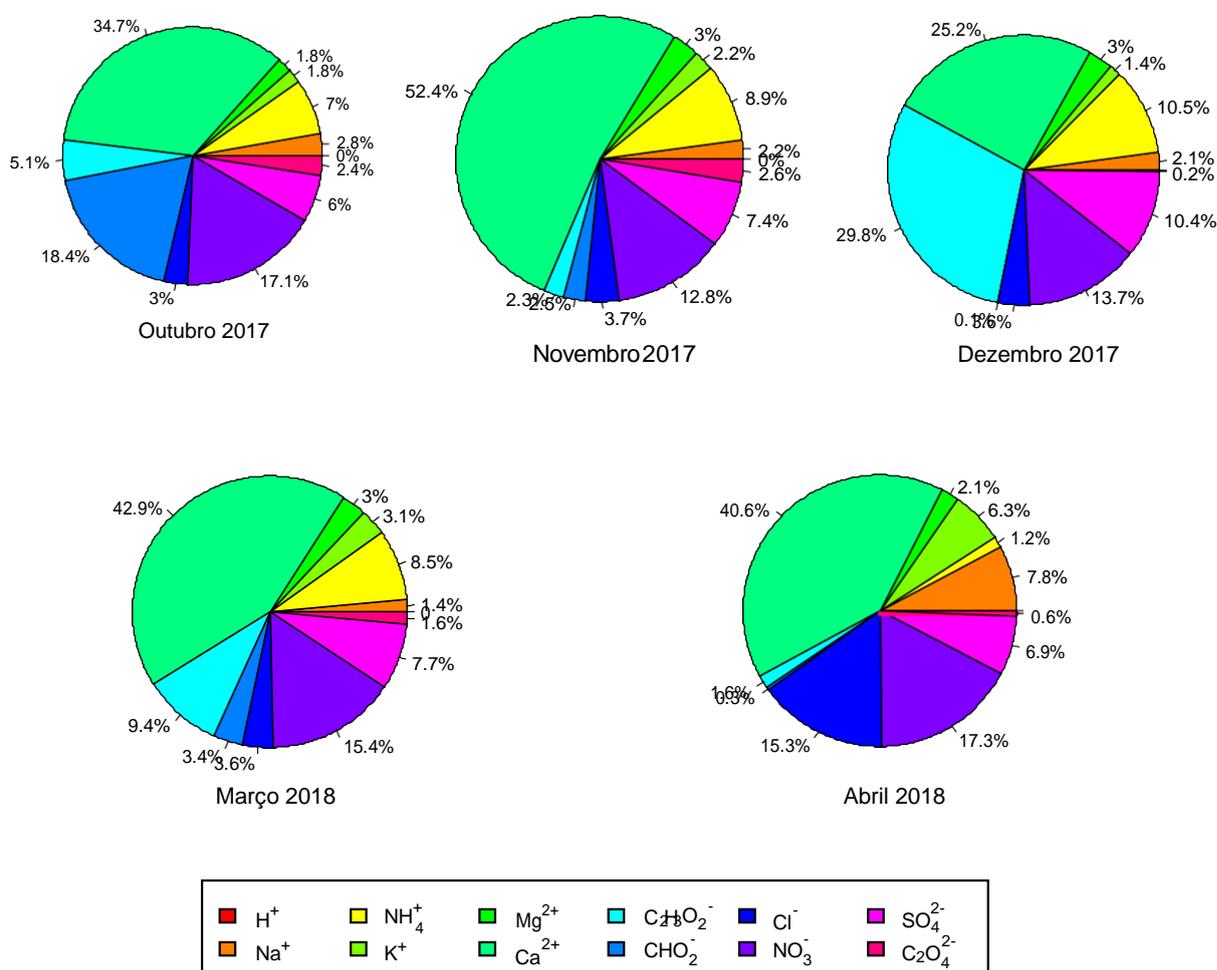
As trajetórias foram produzidas e visualizadas através do pacote *SplitR* contido no R (IANNONE, 2019). Foram plotadas trajetórias para os cinco meses avaliados nesse estudo, sendo o primeiro e último dia de cada mês considerado como período de análise. O ponto de origem para cada trajetória foi a localização do coletor de deposição atmosférica total (21.229185 S; 44.975883 W). Além disso, foi considerado um período de 72 h e altura de 1000 m acima do nível da superfície (ANS) para cada trajetória plotada. Os arquivos de dados meteorológicos considerados foram os de reanálises, cujos dados são avaliados a partir de séries históricas (desde o ano de 1948) para produzir análises do atual estado atmosférico.

A fim de avaliar a contribuição relativa das massas de ar por origem e obter informações sobre espécies com histórias químicas semelhantes, foram realizadas análises de *cluster* a partir de funções contidas no pacote *Openair* do R (CARSLAW; ROPKINS, 2012). O agrupamento foi calculado a partir da matriz de distância euclidiana.

## RESULTADOS

### Fluxos de Deposição Total Atmosférica

A partir dos dados obtidos com a aplicação da equação 1 foi calculada a contribuição relativa para o fluxo de deposição atmosférica das espécies químicas avaliadas (Figura 1).



**Figura 1.** Contribuição relativa do fluxo de deposição atmosférica das espécies químicas para 19 amostras de deposição atmosférica total ao longo dos cinco meses avaliados

Também foi construída a tabela 1 para apresentar os resultados dos fluxos de deposição total em unidades de  $\text{kg ha}^{-1}$ , segregados por mês. Vale ressaltar que a última linha tabela compõe a estimativa do fluxo para o período de um ano, em unidades de  $\text{kg ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ .

**Tabela 1.** Fluxo de deposição atmosférica total segregado por mês, em unidades de  $\text{kg ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ , para as 19 amostras de deposição atmosférica total avaliadas entre outubro de 2017 e abril de 2018

| Mês         | H <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup> | CHO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|-------------|----------------|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|---|-------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|---|
| out/17      | 0,0006         | 0,1210          | 0,3035                       | 0,0781         | 0,0788           | 1,5107           | 0,2204  | 0,8003                        | 0,1303          | 0,7465                       | 0,2616                        | 0,1052                                      |
| nov/17      | 0,0005         | 0,1412          | 0,5812                       | 0,1462         | 0,1991           | 3,4297           | 0,1504  | 0,1614                        | 0,2408          | 0,8383                       | 0,4853                        | 0,1735                                      |
| dez/17      | 0,0008         | 0,0964          | 0,4909                       | 0,0632         | 0,1401           | 1,1793           | 1,3963  | 0,0048                        | 0,1706          | 0,6424                       | 0,4880                        | 0,0087                                      |
| mar/18      | 0,0002         | 0,0429          | 0,2587                       | 0,0925         | 0,0904           | 1,3008           | 0,2850  | 0,1041                        | 0,1088          | 0,4651                       | 0,2336                        | 0,0470                                      |
| abr/18      | 0,0001         | 0,0403          | 0,0063                       | 0,0322         | 0,0111           | 0,2093           | 0,0080  | 0,0015                        | 0,0787          | 0,0890                       | 0,0355                        | 0,0033                                      |
| Total       | 0,0022         | 0,4417          | 1,6404                       | 0,4124         | 0,5193           | 7,6297           | 2,0601  | 1,0721                        | 0,7293          | 2,7814                       | 1,5040                        | 0,3377                                      |
| Total Anual | 0,0052         | 1,0600          | 3,9370                       | 0,9898         | 1,2464           | 18,3114          | 4,9443  | 2,5731                        | 1,7503          | 6,6752                       | 3,6095                        | 0,8105                                      |

Observa-se que para todos os meses o cálcio foi o íon de maior proporção, apresentando maior deposição no mês de novembro ( $3,4 \text{ kg ha}^{-1}$ ), exceto para o mês de dezembro em que o íon acetato teve maior contribuição (29,8 % correspondente a  $1,4 \text{ kg ha}^{-1}$ ). O íon amônio manteve sua contribuição relativa praticamente constante para todos os meses, exceto para abril, mês no qual seu fluxo de deposição foi mínimo ( $0,006 \text{ kg ha}^{-1}$ ). Nitrato e sulfato também apresentaram contribuição relativa constante ao longo do período avaliado, sendo em torno de 15 % e 8 % respectivamente. As espécies cloreto e sódio apresentaram baixa contribuição relativa ao longo dos meses, em torno de 3,5 % e 2 % respectivamente. No entanto, no mês de abril, houve um significativo incremento na deposição desses íons, cerca de 4 vezes mais que os meses anteriores, com cloreto representando 15,3 % e sódio 7,8 %. O cátion magnésio teve sua contribuição máxima equivalente a 3 %, ocorrendo nos meses de novembro, dezembro e março. Além disso, seu fluxo de deposição máximo ocorreu em novembro ( $0,2 \text{ kg}^{-1}$ ). Para o potássio, seu valor máximo também ocorreu no mês de novembro ( $0,15 \text{ kg ha}^{-1}$ ), mas sua contribuição relativa foi mais expressiva no mês de abril (6,3 %), cerca de 3 vezes maior que no restante do período.

A partir dos dados obtidos para os cinco meses avaliados, foi estimada a deposição para o período de 12 meses, cuja abundância das espécies obedeceu a seguinte ordem:  $\text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- > \text{NH}_4^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{CHO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{H}^+$ . Diante desses dados, cabe ressaltar que os compostos de nitrogênio inorgânico ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) tiveram contribuição de 23 % e os compostos de enxofre ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), 8 %. Durante os cinco meses de coleta, o fluxo acumulado de nitrato ( $2,78 \text{ kg ha}^{-1}$ ) foi 1,7 vezes maior que o fluxo acumulado de amônio ( $1,64 \text{ kg ha}^{-1}$ ), e consequentemente, o mesmo acontece para a estimativa de fluxo acumulado anual. Além disso, o

fluxo dessas duas espécies juntas foram cerca de 3 vezes maior que o fluxo acumulado de sulfato.

### Fluxos de Deposição de N e S

Como forma de avaliar a deposição total dos compostos de nitrogênio (N) e enxofre (S), estimou-se o fluxo acumulado ao longo de 12 meses, além de uma comparação com outras regiões Brasil (tabela 2).

**Tabela 2.** Fluxos de deposição atmosférica total de N inorgânico e S ( $\text{kg ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ ) para diferentes regiões do Brasil

| Região               | Ano  | N    | S     | Referência                          |
|----------------------|------|------|-------|-------------------------------------|
| Ilhéus, BA           | 2010 | 1,22 | 3,12  | ARAUJO <i>et al.</i> , 2015         |
| Niterói, RJ          | 2009 | 3,60 | -     | DE SOUZA <i>et al.</i> , 2015       |
| Serra dos Órgãos, RJ | 2005 | 7,75 | 3,52  | RODRIGUES; DE MELLO; DE SOUZA, 2007 |
| Ibiúna, SP *         | 2006 | 4,76 | 15,17 | DA CONCEIÇÃO <i>et al.</i> , 2011   |
| Lago Calado, AM**    | 1997 | 2,70 | 0,90  | WILLIAMS; FISHER; MELACK, 1997      |
| Lavras, MG           | 2018 | 4,57 | 1,20  | Este estudo                         |

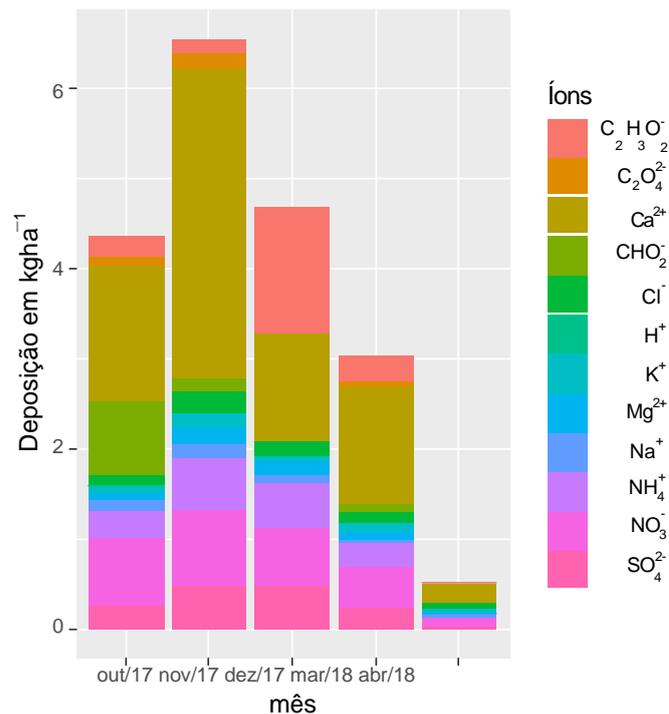
\*O valor de nitrogênio não teve contribuição do íon amônio \*\*Valores referentes à deposição úmida.

O fluxo de deposição de nitrogênio para Lavras – MG foi superior às regiões de Lago Calado – AM, Niterói – RJ, e Ilhéus – BA. Lago Calado se constitui de uma região remota, enquanto Ilhéus e Niterói se caracterizam como centros urbanizados costeiros, sendo este último influenciado pelas emissões de incêndios de biomassa, pastagens de gado e aterros municipais, além das emissões industriais. Em contrapartida, as regiões Ibiúna – SP e Serra dos Órgãos – RJ apresentaram fluxos de nitrogênio superiores à este estudo. A Serra dos Órgãos é uma região localizada em reserva de Mata Atlântica, sendo pouco influenciada pelas emissões industriais locais, enquanto Ibiúna se caracteriza como uma região de intensa atividade agrícola. Com relação à deposição de enxofre, todos os outros estudos apresentaram fluxos maiores, exceto aquele realizado no Amazonas. Assim, pode-se considerar que o fluxo de deposição de nitrogênio inorgânico e enxofre em Lavras – MG é semelhante às regiões menos urbanizadas, o que corrobora com as principais origens de emissão de poluentes da cidade (produção agropecuária, construção civil, queima de biomassa e transporte).

Além disso, assumindo que os fluxos de deposição identificados neste trabalho sejam os mesmos para toda a cidade de Lavras, 56450 ha, estima-se que são depositadas anualmente 258 toneladas de N inorgânico e 68 toneladas de enxofre.

### Retrojetórias, Análise de Cluster e Variabilidade Temporal dos Fluxos de Deposição Atmosférica Total

O perfil temporal do fluxo de deposição atmosférica pode ser observado na figura 2. Os fluxos de deposição atmosférica foram semelhantes nos meses de outubro e dezembro, sendo que neste último houve um incremento atípico na deposição de oxalato. Novembro foi o mês em que houve maior aporte atmosférico, principalmente devido ao cálcio. Em março percebe-se uma gradual redução nos fluxos de deposição, enquanto no mês seguinte, abril, o fluxo foi mínimo, se apresentando como o período mais atípico quando comparado com o restante do período.

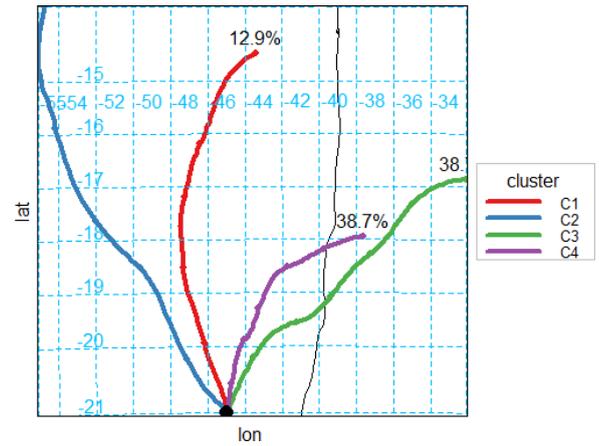
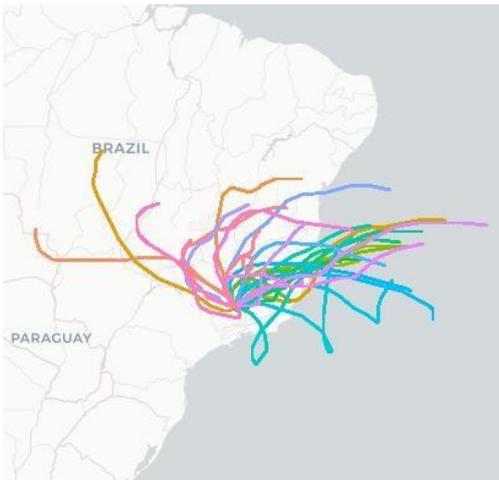


**Figura 2.** Variabilidade temporal do aporte atmosférico de íons majoritários para as 19 amostras de deposição total atmosférica, separados por mês dentro do período de estudo

A fim de compreender melhor o perfil observado na figura 2, construiu-se retrotrajetórias de massas de ar para o período avaliado. Além disso, também foram realizadas análises de agrupamento como forma de verificar a contribuição das principais massas de ar (figura 3).

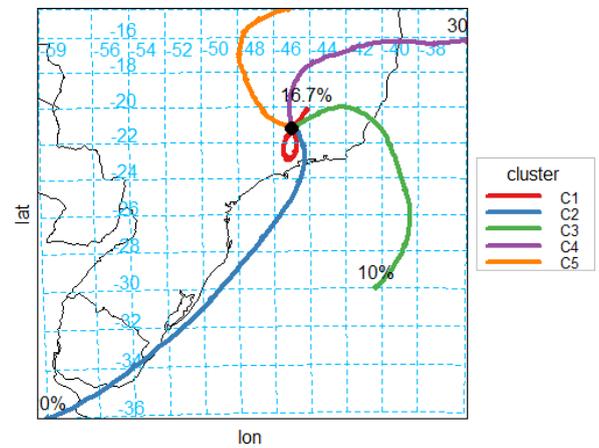
A partir da figura 3 (a), em que estão representadas as retrotrajetórias do mês de outubro, pode-se destacar predominância de massas de ar oriundas do oceano Atlântico (~70 %) e uma outra fração proveniente do quadrante nordeste e noroeste do estado. Para novembro (figura 3(b)) observa-se a influência de sistemas frontais no ponto de amostragem ao longo do mês, verificando que há uma trajetória que indica significativa contribuição do interior do estado (C5), além de uma trajetória que indica influência local (C1).

a) Outubro de 2017



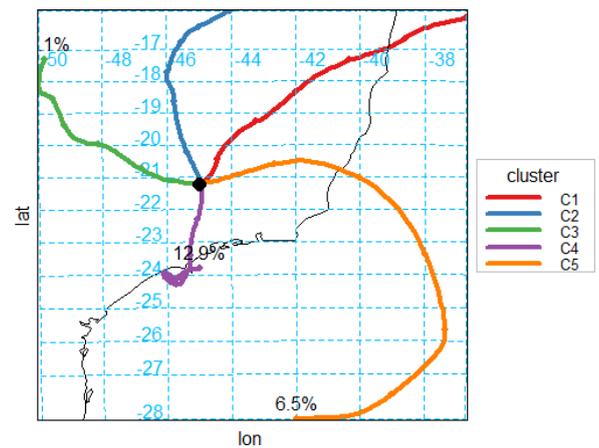
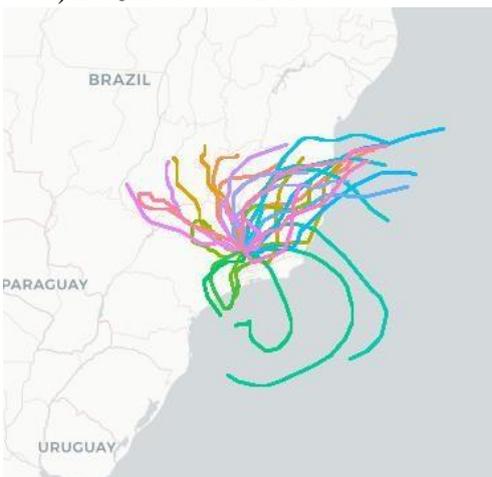
$C_1$  (12.9 %),  $C_2$  (9.7 %),  $C_3$  (38.7 %) e  $C_4$  (38.7 %)

b) Novembro de 2017



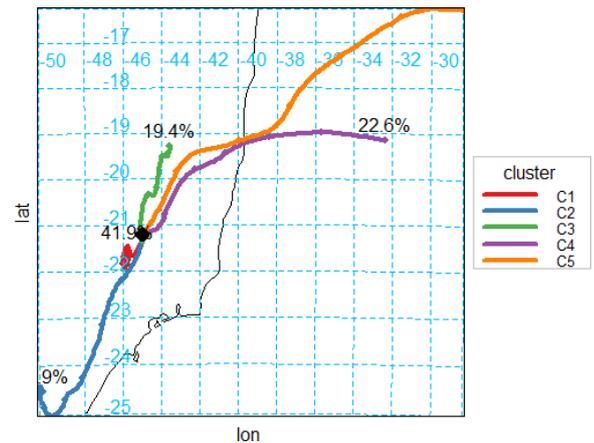
$C_1$  (16.7 %),  $C_2$  (20 %),  $C_3$  (10 %),  $C_4$  (30 %) e  $C_5$  (23.3 %)

c) Dezembro de 2017



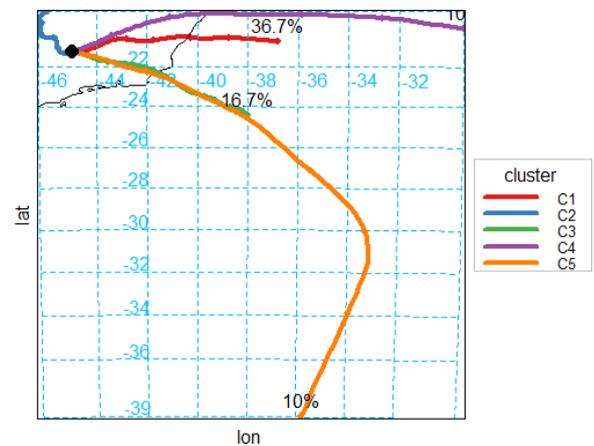
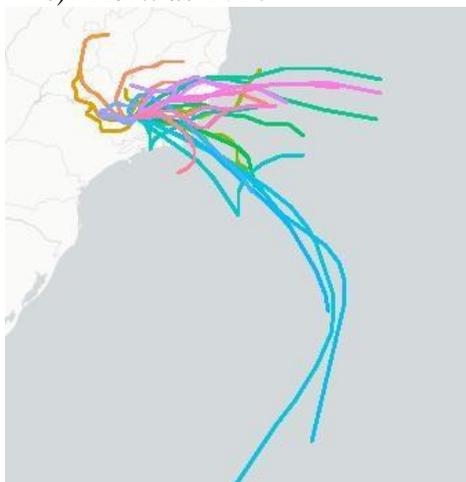
$C_1$  (45.2 %),  $C_2$  (19.4 %),  $C_3$  (16.1 %),  $C_4$  (12.9 %) e  $C_5$  (6.5 %)

d) Março de 2018



$C_1$  (41.9 %),  $C_2$  (2.9 %),  $C_3$  (19.4 %),  $C_4$  (22.6 %) e  $C_5$  (5.2%)

e) Abril de 2018



$C_1$  (36.7 %),  $C_2$  (26.6 %),  $C_3$  (16.7 %),  $C_4$  (10 %) e  $C_5$  (10 %)

**Figura 3.** Retrotrajetórias de massas de ar a partir do ponto de amostragem (-21.23, -44.97) com duração de 72h para os meses: a) outubro de 2017, b) novembro de 2017, c) dezembro de 2017, d) março de 2018 e e) abril de 2018. As porcentagens referentes aos respectivos agrupamentos foram realizadas a partir do modo hierárquico de Ward utilizando distâncias euclidianas como medidas de similaridade.

Na figura 3(b) em que se observam as retrotrajetórias no mês de dezembro, percebe-se que há semelhanças com o mês de outubro, o que reflete deposições semelhantes em ambos os períodos. No entanto, o mês de dezembro teve maior participação de espécies orgânicas na deposição, ressaltando que as massas de ar foram predominantemente do norte e nordeste do estado. Março apresentou padrão semelhante ao que ocorre em novembro, porém com menor influência de massas oceânicas (figura 3 (d)). Além disso, podemos indicar que nesse mês cerca de 60% dos dias do mês as massas de ar foram locais, com pouca contribuição de transporte de longas distâncias. O Padrão mais atípico pode ser verificado na figura 3 (e), mês de abril, em que houve maior influência de massas de ar ao leste do ponto de amostragem, e uma fração significativa de

contribuição local C2 (26.6%).

## CONCLUSÃO

Neste estudo, a deposição atmosférica total foi monitorada no período entre outubro de 2017 e abril de 2018. Como resultado observou-se que o fluxo de deposição atmosférica estimado para 12 meses obedeceu a seguinte ordem  $\text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- > \text{NH}_4^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{CHO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{CO}_3^{2-} > \text{H}^+$ , sendo o cálcio a espécie química de maior fluxo ( $18.3 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1} \sim 40\%$ ). Os compostos de nitrogênio inorgânico ( $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$ ) e enxofre ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) também apresentaram fluxos de deposição expressivos, 23 % e 8 % respectivamente. Nesse contexto, a contribuição relativa do aporte dos elementos N e S apresentaram pequena variabilidade ao longo do período avaliado e suas estimativas anuais de deposição foram de 4.57 e 1.20  $\text{kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ .

A partir das análises das retrotrajetórias foi possível observar que uma fração significativa das massas de ar que influenciaram as amostras nos meses de novembro, março e abril foi de origem local (16.7 %, 60 % e 26.6 %, respectivamente). Com relação a outubro, mais de 70 % das massas de ar foram oriundas do oceano Atlântico e em dezembro, cerca de 80 % foram provenientes do quadrante norte e nordeste do estado.

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras e à Universidade de São Paulo pelo apoio estrutural para realização do projeto. À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro concedido em forma de bolsa de iniciação científica.

## REFERÊNCIAS

ARAUJO, Taiana G. *et al.* Bulk Atmospheric Deposition of Major Ions and Dissolved Organic Nitrogen in the Lower Course of a Tropical River Basin, Southern Bahia, Brazil.

*Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 26, n. 8, p. 1692–1701, 2015.

AVILA, Anna; ALARCO, Marta. Relationship between precipitation chemistry and meteorological situations at a rural site in NE Spain. v. 33, 1999.

CARSLAW, David C.; ROPKINS, Karl. openair --- An R package for air quality data analysis. *Environmental Modelling & Software*, v. 27--28, n. 1364–8152, p. 52--61, 2012.

CHENG, Nianliang *et al.* Effects of meteorology and emission reduction measures on PM<sub>2.5</sub> concentrations in Beijing during 2013–2017. *Atmospheric Pollution Research*, 2019.

DA CONCEIÇÃO, Fabiano Tomazini *et al.* Composição química das águas pluviais e

deposição atmosférica anual na bacia do alto sorocaba (SP). *Quimica Nova*, v. 34, n. 4, p. 610–616, 2011.

DE SOUZA, Patricia A. *et al.* Atmospheric organic and inorganic nitrogen inputs to coastal urban and montane Atlantic Forest sites in southeastern Brazil. *Atmospheric Research*, v. 160, n. January 2018, p. 126–137, 2015.

DE SOUZA, Patricia Alexandre *et al.* Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. *Quimica Nova*, v. 29, n. 3, p. 471–476, 2006.

DUAN, Lei *et al.* Atmospheric S and N deposition relates to increasing riverine transport of S and N in southwest China: Implications for soil acidification. *Environmental Pollution*, v. 218, p. 1191–1199, 2016.

FLEMING, Zoë L.; MONKS, Paul S.; MANNING, Alistair J. Review: Untangling the influence of air-mass history in interpreting observed atmospheric composition. *Atmospheric Research*, v. 104–105, p. 1–39, 2012.

FORNARO, A. Águas de chuva: conceitos e breve histórico. Há chuva ácida no Brasil? *Revista USP*, v. 70, p. 78–87, 2006.

GIODA, Adriana *et al.* Chemical constituents in clouds and rainwater in the Puerto Rican rainforest: Potential sources and seasonal drivers. *Atmospheric Environment*, v. 68, n. x, p. 208–220, 2013.

IANNONE, Richard. *SplitR: Use the HYSPLIT model from inside R*. [S.l: s.n.], 2019.

MAHAPATRA, P. S. *et al.* Seasonal progression of atmospheric particulate matter over an urban coastal region in peninsular India: Role of local meteorology and long-range transport. *Atmospheric Research*, v. 199, n. September 2017, p. 145–158, 2018.

NOAA. AIR RESOURCES LABORATORY. *Hysplit Description*. Disponível em: <<https://www.arl.noaa.gov/hysplit/hysplit/>>. Acesso em: 1 jun. 2019.

PIHL, Gunilla *et al.* A method to assess the inter-annual weather-dependent variability in air pollution concentration and deposition based on weather typing. v. 126, n. 2, p. 200–210, 2016.

RODRIGUES, Renato De Aragão Ribeiro; DE MELLO, William Zamboni; DE SOUZA, Patricia Alexandre. Aporte atmosférico de amônio, nitrato e sulfato em área de floresta ombrófila densa montana na Serra Dos Órgãos, RJ. *Quimica Nova*, v. 30, n. 8, p. 1842–1848, 2007.

SEINFELD, Jhon. H.; PANDIS, Spyros. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 3rd. ed. [S.l: s.n.], 1998.

TAFFERE, Getachew Redae *et al.* Characterization of Atmospheric Bulk Deposition: Implications on the Quality of Rainwater Harvesting Systems in the Semi-Arid City of Mekelle,

Northern Ethiopia. *Environmental Processes*, v. 3, n. 1, p. 247–261, 2016.

TI, Chaopu *et al.* Dry deposition of N has a major impact on surface water quality in the Taihu Lake region in southeast China. *Atmospheric Environment*, v. 190, p. 1–9, 2018.

VIEIRA-FILHO, Marcelo S.; PEDROTTI, Jairo J.; FORNARO, Adalgiza. Contribution of long and mid-range transport on the sodium and potassium concentrations in rainwater samples, São Paulo megacity, Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 79, p. 299–307, 2013.

VORMITTAG, Evangelina Motta Pacheco Alves de Araújo *et al.* Monitoramento da qualidade do ar no Brasil. *Instituto Saúde e Sustentabilidade*, p. 99, 2014.

WILLIAMS, M.R.; FISHER, T.R.; MELACK, J.M. Chemical composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil. *Atmospheric Environment*, p. 207–217, 1997.

WU, Yunchao *et al.* Aerosol concentrations and atmospheric dry deposition fluxes of nutrients over Daya Bay, South China Sea. *Marine Pollution Bulletin*, v. 128, n. January, p. 106–114, 2018.

XING, Jianwei *et al.* Fluxes, seasonal patterns and sources of various nutrient species (nitrogen, phosphorus and silicon) in atmospheric wet deposition and their ecological effects on Jiaozhou Bay, North China. *Science of the Total Environment*, v. 576, n. 7, p. 617–627, 2017.

ZHAN, Xiaoying *et al.* Evidence for the Importance of Atmospheric Nitrogen Deposition to Eutrophic Lake Dianchi, China. *Environmental Science and Technology*, v. 51, n. 12, p. 6699–6708, 2017.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 1. CONCLUSÕES

Esse trabalho avaliou a deposição total atmosférica na cidade de Lavras – MG durante outubro de 2017 a abril de 2018. Foram obtidas 19 amostras, dentre as quais 4 foram de deposição seca e 15 de deposição total (seca e úmida). Os compostos iônicos avaliados foram cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ) e potássio ( $\text{K}^+$ ) e os ânions nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), acetato ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ), formiato ( $\text{CHO}_2^-$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ).

Os valores de pH variaram entre 5.36 e 8.46, mostrando uma predominância de amostras alcalinas (67 %) em relação as ácidas (33 %). Esse comportamento se justifica pela alta concentração das espécies  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$ , que em média ponderada pelo volume apresentaram valores de  $65.11 \mu\text{molL}^{-1}$  e  $31.11 \mu\text{molL}^{-1}$  (40 % e 19 % dentre todos os íons avaliados). Assim, essas espécies contribuíram para um fator de neutralização maior que 1, sendo seu limite de variação entre 2.4 e 11, indicando amostras totalmente neutralizadas pelos compostos  $\text{NH}_3$  e  $\text{CaCO}_3$ . Além disso, a predominância do  $\text{Ca}^{2+}$  sugere que essas condições alcalinas podem ser devidas às concentrações significativas de carbonatos e bicarbonatos no conjunto de dados. Também é importante mencionar que não foi observado um padrão na relação entre pH e CE, o que pode ser constatado pela contribuição de cerca de 13 % de ácidos fracos orgânicos (acetato, formiato e oxalato).

Esse estudo também avaliou a contribuição dessas espécies para o fluxo de deposição, o qual decresceu na seguinte ordem:  $\text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- > \text{NH}_4^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{CHO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{H}^+$ . Nesse sentido, destaca-se o fluxo de deposição dos compostos nitrogênio e enxofre, cujas estimativas anuais de deposição foram de 4.57 e 1.20  $\text{kg ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ . Com relação às análises das retrotrajetórias notou-se que uma fração significativa das massas de ar que influenciaram as amostras nos meses de novembro, março e abril foram provenientes de sistemas convectivos locais (16.7 %, 60 % e 26.6 %, respectivamente). Para outubro, mais de 70 % das massas de ar foram oriundas do oceano Atlântico e em dezembro, cerca de 80 % foram provenientes da Zona de Convergência do Atlântico Sul.

Portanto, deve ser dada atenção ao papel da deposição atmosférica das espécies majoritárias, principalmente de N e S. Também há uma necessidade de mitigar a emissão de poluentes como  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$  na região, visto que as principais massas de ar que influenciaram as amostras são de curto ou médio alcance e o aporte desses compostos podem

causar impactos no meio ambiente como eutrofização e acidificação dos solos.

## 2. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Considerando que neste trabalho está representada apenas uma parte do ano (40 %), destaca-se a importância do monitoramento contínuo. Logo, como sugestões de trabalhos futuros, insere-se a continuidade da coleta de amostras de deposição atmosférica total, bem como a coleta de água chuva, a fim de obter um conjunto de dados mais robusto que auxilie na compreensão da composição química e do transporte de poluentes atmosféricos na região.

## REFERÊNCIAS

ARAÚJO, Taiana G. *et al.* Bulk Atmospheric Deposition of Major Ions and Dissolved Organic Nitrogen in the Lower Course of a Tropical River Basin, Southern Bahia, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 26, n. 8, p. 1692–1701, 2015.

AVILA, Anna; ALARCO, Marta. Relationship between precipitation chemistry and meteorological situations at a rural site in NE Spain. v. 33, 1999.

BRASIL. Resolução CONAMA 491 , de 19 de novembro de 2018. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. *Diário Oficial da União*, 2018.

CARVALHO, L. M. V.; JONES, C.; LIEBMANN, B. The South Atlantic Convergence Zone: persistence, intensity, form, extreme precipitation and relationships with intraseasonal activity. *J. Climate*, 17, p. 88-108, 2004.

CARVALHO, Vanessa Silveira Barreto *et al.* Air quality status and trends over the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil as a result of emission control policies. *Environmental Science and Policy*, v. 47, p. 68–79, 2015.

CETESB. Qualidade do ar no estado de São Paulo 2015. p. 156, 2016. Disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-relatorios/>>.

DE SOUZA, Patricia Alexandre *et al.* Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. *Química Nova*, v. 29, n. 3, p. 471–476, 2006.

DUAN, Lei *et al.* Atmospheric S and N deposition relates to increasing riverine transport of S and N in southwest China: Implications for soil acidification. *Environmental Pollution*, v. 218, p. 1191–1199, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.075>>.

FORNARO, A. Águas de chuva: conceitos e breve histórico. Há chuva ácida no Brasil? *Revista USP*, v. 70, p. 78–87, 2006.

MARQUES, Rodrigo *et al.* Composição química das águas de chuva em áreas tropicais continentais, Cuiabá-MT: aplicação do sistema clima urbano (S.C.U.). *Geography Department, University of Sao Paulo*, n. January 2010, p. 63–75, 2012.

MARTÍNEZ-GARCÍA, Sandra *et al.* Impact of atmospheric deposition on the metabolism of coastal microbial communities. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 153, p. 18–28, 2015.

PIHL, Gunilla *et al.* A method to assess the inter-annual weather-dependent variability in air pollution concentration and deposition based on weather typing. v. 126, n. 2, p. 200–210, 2016.

RODRIGUES, Renato De Aragão Ribeiro; DE MELLO, William Zamboni; DE SOUZA, Patricia Alexandre. Aporte atmosférico de amônio, nitrato e sulfato em área de floresta ombrófila densa montana na Serra Dos Órgãos, RJ. *Quimica Nova*, v. 30, n. 8, p. 1842–1848, 2007.

SEINFELD, Jhon. H.; PANDIS, Spyros. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 3rd. ed. [S.l: s.n.], 1998a.

SEINFELD, Jhon. H.; PANDIS, Spyros. N. Dry Deposition. In: WILEY, JOHN (Org.). . *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 3rd Editio ed. New York: [s.n.], 1998b. p. 958–977.

TAFFERE, Getachew Redae *et al.* Characterization of Atmospheric Bulk Deposition: Implications on the Quality of Rainwater Harvesting Systems in the Semi-Arid City of Mekelle, Northern Ethiopia. *Environmental Processes*, v. 3, n. 1, p. 247–261, 2016.

TI, Chaopu *et al.* Dry deposition of N has a major impact on surface water quality in the Taihu Lake region in southeast China. *Atmospheric Environment*, v. 190, p. 1–9, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.07.017>>.

TOSITTI, Laura *et al.* Chemical characteristics of atmospheric bulk deposition in a semi-rural area of the Po Valley (Italy). *Journal of Atmospheric Chemistry*, v. 75, n. 1, p. 97–121, 2018.

VIEIRA-FILHO, Marcelo S.; PEDROTTI, Jairo J.; FORNARO, Adalgiza. Contribution of long and mid-range transport on the sodium and potassium concentrations in rainwater samples, São Paulo megacity, Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 79, p. 299–307, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.05.047>>.

WHO, WORLD HEALTH ORGANIZATION. Air Pollution in the World's Megacities – A Report from the United Nations Environment Programme and the World

Health Organization. *Environments*, p. 4–37, 1994.

WHO, WORLD HEALTH ORGANIZATION. *How air pollution is destroying our health*. Disponível em: <<https://www.who.int/air-pollution/news-and-events/how-air-pollution-is-destroying-our-health>>. Acesso em: 20 abr. 2019.

XING, Jianwei *et al.* Fluxes, seasonal patterns and sources of various nutrient species (nitrogen, phosphorus and silicon) in atmospheric wet deposition and their ecological effects on Jiaozhou Bay, North China. *Science of the Total Environment*, v. 576, n. 7, p. 617–627, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.134>>.