



GABRIEL VINICIUS COSTA

**DINÂMICA DA ACIDIFICAÇÃO E PRESENÇA DE METAIS
NA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA DA CIDADE DE SÃO
PAULO**

LAVRAS – MG

2023

GABRIEL VINICIUS COSTA

**DINÂMICA DA ACIDIFICAÇÃO E PRESENÇA DE METAIS
NA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA DA CIDADE DE SÃO
PAULO**

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

2023

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus e Nossa Senhora, por sempre atender às minhas orações, estar ao meu lado e iluminar o meu caminho.

Agradeço à minha família, em especial a minha mãe Andreia e ao meu pai Eugênio, por me incentivar e respeitar meu trabalho, por estarem ao meu lado e me ajudarem sempre que precisei. Pelo amor, ensinamentos, conhecimentos e experiências que me proporcionaram e que serviram de pilar para a pessoa que sou. In memoriam, a minha prima e tia que sempre comemoraram minhas vitórias e nunca me abandonaram.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Vieira da Silva Filho pela oportunidade, confiança, paciência, orientação e dedicação que teve ao desenvolvermos esse projeto. Por sempre estar à disposição para minhas dúvidas, minhas sugestões e principalmente por acreditar em mim. Por ter ajudado tanto com minha experiência profissional como também acadêmica e pessoal.

À UFLA, local que me acolheu durante esses 5 anos e a todos os professores pelos ensinamentos transmitidos. À Preserva Júnior, empresa que esteve presente em boa parte da minha jornada, me proporcionando desafios e desenvolvimento e sendo crucial para a minha formação. Ao Núcleo de Estudos em Poluição Urbana e Agroindustrial, que tenho enorme carinho, fundamental para chegar ao tema desse trabalho. Aos meus colegas e amigos que fiz ao longo desses anos e que de alguma forma contribuíram para chegar até aqui.

RESUMO

Nas áreas metropolitanas o problema da degradação da qualidade do ar tem-se constituído uma das mais graves ameaças à vida dos seus habitantes, a saúde pública e ao património, sendo diretamente afetadas pela poluição atmosférica. Em decorrência a isso promove-se alterações nas características físicas, químicas ou biológicas, a partir da existência de substâncias provenientes de atividades naturais e/ou antropogênicas. Devido a atmosfera ser complexa e dinâmica, necessita-se de um acompanhamento possibilitando analisar e implementar ações de mitigação e intervenção, quando as concentrações extrapolarem os padrões de qualidade do ar estabelecido pela legislação. Dentre os poluentes, o material particulado (MP) ganha destaque não apenas pelas dimensões das partículas, que podem passar pelas cavidades nasais e bucais, chegar aos pulmões, alvéolos pulmonares e em alguns casos à corrente sanguínea, mas também por sua composição química. Estudos demonstram que o MP e seus compostos causam impacto não somente na dinâmica do clima, como também nos ciclos biogeoquímicos, promovendo problemas à fauna e flora. Assim, este trabalho avaliou as amostras de MP atmosférico fino, seguida da caracterização química, a qual é essencial para avaliação dos efeitos potenciais que afetam a qualidade do ar e os ecossistemas. Monitorou-se os principais íons e dos seguintes metais *Zn*, *Cu*, *Cd* e *Pb*, presentes na deposição seca em uma região da cidade de São Paulo afetada por emissões de poluentes industriais e urbanos. Para a fração solúvel do MP fino os valores de pH, condutividade elétrica, a composição iônica e elementar para avaliação de metais vestigiais foram mapeados. Os dados de pH mostraram uma tendência para condições alcalinas (90% das amostras), com máximo de 6,4 e mínimo de 5,1. Para os metais houve uma predominância do *Zn*, seguido de *Cu*, *Pb* e *Cd* respectivamente, todos com associação em atividades antropogênicas, como emissões veiculares devido ao desgaste dos componentes de veículos. Para esses elementos foi utilizado o teste de Mann-Whitney, com o objetivo de identificar relação com o valor do pH.

Palavras-chave: Poluição atmosférica. Qualidade do ar. Deposição atmosférica.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| PRIMEIRA PARTE | 5 |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 5 |
| 2 REFERENCIAL TEÓRICO | 6 |
| 2.1 Poluição Atmosférica..... | 6 |
| 2.2 Padrões de Qualidade do Ar | 8 |
| 2.3 Material Particulado..... | 10 |
| 2.4 Processo de Remoção de Poluentes Atmosféricos..... | 13 |
| 2.5 Deposição Ácida..... | 15 |
| 2.6 Métodos Estatísticos Aplicados à Deposição Atmosféricas..... | 16 |
| 3 CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 18 |
| REFERÊNCIAS | 19 |
| SEGUNDA PARTE..... | 25 |
| ARTIGO 1 - DINÂMICA DA ACIDIFICAÇÃO E PRESENÇA DE METAIS NA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA DA CIDADE DE SÃO PAULO | 25 |
| INTRODUÇÃO..... | 26 |
| PARTE EXPERIMENTAL | 27 |
| RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 30 |
| CONCLUSÃO..... | 34 |

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

A intensa expansão urbana e industrial não planejada, principalmente nos países em desenvolvimento, é caracterizada pela utilização ineficiente de recursos, proporcionando incremento na emissão de Material Particulado (MP) e consequente degradação da qualidade do ar (MARTINS et al., 2021). Em virtude disso, danos à saúde humana e ao meio ambiente, não apenas pelas dimensões das partículas, mas também por sua composição química, são evidentes (MOURA et al., 2018; YADAV et al., 2019).

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), quase toda a população global (99%) está exposta a concentrações que excedem os limites das diretrizes recomendadas (WHO, 2021). Levando a exacerbação de problemas do aparelho respiratório (MORAES et al., 2019; URAL et al., 2022). SANTOS et al. (2022) descreve em seu estudo a preocupação da presença de metais tóxicos em partículas suspensas no ar, os quais são inalados diretamente pelos seres vivos e também geram danos e contaminam o ambiente.

Ainda, segundo CAO et al. (2023), a presença de determinados metais no MP tem efeitos prejudiciais à saúde mental, com impacto mais forte à medida que aumenta a duração da exposição. Em sua pesquisa, foi estimado que com o aumento do desvio padrão de partículas finas ($26,3 \mu\text{g m}^{-3}$), aumenta aproximadamente 1,15 milhões de pessoas com problemas de saúde mental na China.

Quando aportada para o meio ambiente, a concentração e a composição química representam uma importante avaliação da qualidade ambiental de uma determinada região. Isso em função da deposição atmosférica, tanto seca quanto úmida, ser um eficiente mecanismo de limpeza pelo qual os poluentes são removidos e transferidos para outros compartimentos ambientais, como solo, florestas e reservatórios de água (CARDOSO; SILINGARDI; CARDOSO, 2020; CONSALTER et al., 2019; DIAS et al., 2010).

A transferência de espécies químicas entre os ecossistemas apresenta significativo impacto nos ciclos globais e regionais de muitos elementos. Desse modo, compreender a relação entre a poluição do ar e a água, determinando a natureza dos compostos presentes e suas concentrações tornam-se importantes. Visto que, os dados disponíveis são limitados, além da atmosfera ser altamente variável, complexa, dinâmica e se encontrar em permanente transformação (OLIVEIRA; FIGUEIREDO; CARDOSO, 2012; SILVA et al., 2020).

Atualmente, Estados Unidos e União Europeia contam com uma malha eficiente para analisar, avaliar e monitorar tendências espaciais e temporais de precipitações atmosféricas e seus efeitos em diferentes ecossistemas. O Sistema de Qualidade do Ar dos Estados Unidos aponta para 5.000 estações ativas, em um território de 9.826.675 km², enquanto no Brasil, extensão 8.516.000 km², há 371 estações de monitoramento ativas (VORMITTAG et al., 2021).

Como não há um sistema implementado em âmbito federal, o monitoramento fica como competência estadual e iniciativas isoladas ou privadas em algumas localidades e por períodos limitados. Fomentando a demanda por estudos que buscam compreender a emissão, formação, composição, transporte e deposição, pois geram dados sobre a atual qualidade do ar, constrói um histórico e habilita os tomadores de decisão a planejar ações e políticas públicas (BRITO; ARAÚJO; MARINHO, 2018; VORMITTAG et al., 2021).

A partir disso, o objetivo deste trabalho consiste em caracterização da moda fina de MP, a partir dos dados coletados e publicados por Andrade et. al. (2012), analisando as concentrações dos elementos inorgânicos presentes (cátions e ânions) e comparando os valores de pH da amostra com os metais, com a finalidade de mapear alguns regimes entre as variáveis.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Poluição Atmosférica

A atmosfera pode ser considerada como uma mistura de compostos, principalmente nitrogênio (78%), oxigênio (21%), argônio, vapor de água e outros gases com menores concentrações, que ao longo de milhões de anos atingiram um equilíbrio. Entre esses gases, temos os que estão associados com a manutenção da temperatura ideal e dos ciclos biogeoquímicos, tornando-se essencial para a existência da vida no planeta (ALBUQUERQUE; ANDRADE; YNOUE, 2012).

Nesse meio, é possível estabelecer como poluição atmosférica quando há alteração das características físicas, químicas ou biológicas, a partir da existência de substâncias provenientes de atividades naturais e/ou antropogênicas, em quantidade capaz de modificar a composição e o equilíbrio, prejudicando o meio ambiente e as formas de vida. Com impactos mensurável a saúde humana, vegetação e animais, assim como a degradação de bens culturais e de recursos naturais (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011; PINHEIRO; BITTAR VENTURI; GALVANI, 2020).

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) n° 491 de 2018, que dispõe sobre os padrões de qualidade do ar no Brasil, conceitua como poluente atmosférico, 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).

A origem dos poluentes é diversa, incluem o transporte terrestre, aéreo e aquático, indústria, geração de energia, queima de biomassa, a qual compreende os incêndios florestais e os resíduos queimados em áreas urbanas e agrícolas, além dos processos de ressuspensão do pó superficial e as atividades de construção (ALBUQUERQUE; ANDRADE; YNOUE, 2012; FONTENELE; PEDROTTI; FORNARO, 2009). Esses pontos de emissão são diferenciados em duas categorias, podendo ser denominados de fontes fixas, o qual permite uma avaliação direta, ou móveis, podendo ser pontuais ou difusas, isto é, não têm um local de lançamento específico ou não advêm de um ponto preciso de geração (LEONI; SAMPAIO; CORRÊA, 2017; MANISALIDIS et al., 2020).

Eles também são classificados em dois grupos, primários e secundários, a depender de sua origem. Os primários, são contaminantes emitidos diretamente ao ambiente, proveniente de processo direto, como erupções vulcânicas e gases dos automóveis. Exemplos de poluentes primários são monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x) e enxofre (SO_x), alcoóis, aldeídos, hidrocarbonetos (HC), ácidos orgânicos e material particulado (LEONI; SAMPAIO; CORRÊA, 2017). Os poluentes secundários são o resultado de reações químicas e fotoquímicas, sob condições meteorológicas, como pressão, umidade, temperatura e radiação solar ideais, entre substâncias primárias e constituintes normais da atmosfera. Exemplo dessa ação está a decomposição de óxidos de nitrogênio pela radiação ultravioleta, oriunda do sol, promovendo a formação de ozônio troposférico (LEONI; SAMPAIO; CORRÊA, 2017; SANT'ANNA et al., 2021; TORMA; FERREIRA, 2022).

O potencial de um poluente para afetar a saúde humana é determinado tanto pelo grau de exposição quanto por sua toxicidade, favorecendo o desenvolvimento de doenças pulmonares, cardiovasculares e acidentes vasculares cerebrais, disposição ao câncer e ao diabetes (SANT'ANNA et al., 2021). No estado de São Paulo, 11.200 mortes foram associadas à poluição do ar em 2015, representando 31 vidas por dia, número maior do que mortes por acidente de carro, câncer de mama e AIDS no estado, nesse período (ARAUJO; ROSÁRIO, 2020).

Figura 1 - Pirâmide dos efeitos em saúde associados



Fonte: (SANT'ANNA et al., 2021).

Considerando as formas de emissões, transformações físico-químicas, além da relação com a meteorologia e a topografia do local, a poluição do ar torna-se complexa, necessitando de um acompanhamento. O qual, constitui uma ferramenta útil para a preservação da saúde e do meio ambiente, possibilitando analisar o benefício de ações de mitigação e promover intervenções quando as concentrações extrapolarem os padrões de qualidade do ar estabelecido pela legislação (DE ALMEIDA et al., 2019).

2.2 Padrões de Qualidade do Ar

A qualidade do ar avalia e mensura o nível de poluentes atmosféricos à qual a população está exposta, pois a ciência demonstra cada vez com maior precisão e especificidade os danos causados à saúde humana. Com isso, as normas de qualidade do ar são ferramentas de gestão adotadas por autoridades reguladoras como executáveis. Tais são aplicadas para definir um determinado nível de um poluente atmosférico, exemplo uma concentração ou nível de deposição, aceitável para um país ou região (SANT'ANNA et al., 2021).

Os padrões de qualidade do ar, são peças centrais na organização de políticas públicas e na restrição da poluição nos locais adotados. Com base no conhecimento científico, a Organização Mundial de Saúde (OMS) estabeleceu sugestões de padrões de qualidade do ar

transnacionais em 1987 e globais em 2005 (WHO, 2005), mantendo o desenvolvimento de estudos e publicações, em apoio a gestores públicos interessados em melhor entender e controlar os níveis de poluição em suas regiões (WHO, 2017).

Tabela 1 - Padrões de qualidade do ar estabelecidos pela CONAMA nº 491.

| Poluente Atmosférico | Período de Referência | PI-1 | PI-2 | PI-3 | PF | ppm |
|--------------------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----|
| | | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | |
| Material Particulado - MP_{10} | 24 horas | 120 | 100 | 75 | 50 | - |
| | Anual ¹ | 40 | 35 | 30 | 20 | - |
| Material Particulado - $MP_{2,5}$ | 24 horas | 60 | 50 | 37 | 25 | - |
| | Anual ¹ | 20 | 17 | 15 | 10 | - |
| Dióxido de Enxofre - SO_2 | 24 horas | 125 | 50 | 30 | 20 | - |
| | Anual ¹ | 40 | 30 | 20 | - | - |
| Dióxido de Nitrogênio - NO_2 | 1 hora ² | 260 | 240 | 220 | 200 | - |
| | Anual ¹ | 60 | 50 | 45 | 40 | - |
| Ozônio - O_3 | 8 horas ³ | 140 | 130 | 120 | 100 | - |
| Fumaça | 24 horas | 120 | 100 | 75 | 50 | - |
| | Anual ¹ | 40 | 35 | 30 | 20 | - |
| Monóxido de Carbono - CO | 8 horas ³ | - | - | - | - | 9 |
| Partículas Totais em Suspensão - PTS | 24 horas | - | - | - | 240 | - |
| | Anual ⁴ | - | - | - | 80 | - |
| Chumbo - Pb ⁵ | Anual ¹ | - | - | - | 0,5 | - |

¹ Média aritmética anual

² Média horária

³ Máxima média móvel obtida no dia

⁴ Média geométrica anual

⁵ Medido nas partículas totais em suspensão

Fonte: Adaptado de CONAMA, nº 491 de 2018.

No cenário brasileiro, os parâmetros de qualidade do ar foram estabelecidos pelo CONAMA, em 1990 (BRASIL, 1990), tendo por base a legislação norte-americana em vigor na década de 1980 (SANT'ANNA et al., 2021). Já em 2018 com a Resolução CONAMA nº 491, o tema é tratado como um dos instrumentos de gestão da qualidade do ar. Nela determina-se um valor de concentração de um poluente específico na atmosfera, para que o meio ambiente e a saúde da população sejam preservados em relação aos riscos de danos causados pela poluição atmosférica.

A resolução também descreve os padrões nacionais de qualidade do ar (Tabela 1), o qual é dividido em duas categorias Padrões de qualidade do ar intermediários (PI), valores temporários a serem cumpridos em etapas, e Padrão de qualidade do ar final (PF), valores guia

definidos pela OMS no documento publicado em 2005. Como estabelecido no PI-1, que entrou em vigor a partir da publicação da Resolução. Os demais serão adotados, cada um, de forma subsequente, levando em consideração os Planos de Controle de Emissões Atmosféricas e os Relatórios de Avaliação da Qualidade do Ar, elaborados pelos órgãos estaduais e distritais. No estado de São Paulo, segundo a Deliberação CONSEMA nº 4, publicada no DOE de 26/05/2021, o estado entrou no PI-2 partir de 01/01/2022.

As normas de qualidade do ar devem ser revistas regularmente à medida que surgem novas provas científicas sobre os efeitos adversos para a saúde pública e o ambiente. Com isso, a OMS publicou em 2021 as novas Diretrizes Globais de Qualidade do Ar (AQG, na sigla em inglês), recomendando novos valores para proteger a saúde da população (Tabela 2.), reduzindo os níveis dos principais poluentes atmosféricos, alguns dos quais também contribuem para a mudança do clima.

Tabela 2 - Níveis de qualidade do ar recomendados pela AQG da OMS,2021.

| Poluente Atmosférico | Período de Referência | Padrões Intermediários | | | | AQG level |
|---------------------------------------|-------------------------------|------------------------|-----|------|----|-----------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| $MP_{2,5}$, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Anual | 35 | 25 | 15 | 10 | 5 |
| | 24 horas ^a | 75 | 50 | 37.5 | 25 | 15 |
| MP_{10} , $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Anual | 70 | 50 | 30 | 20 | 15 |
| | 24 horas ^a | 150 | 100 | 75 | 50 | 45 |
| O_3 , $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Máximo Semestral ^b | 100 | 70 | - | - | 60 |
| | 8 horas ^a | 160 | 120 | - | - | 100 |
| NO_2 , $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Anual | 40 | 30 | 20 | - | 10 |
| | 24 horas ^a | 120 | 50 | - | - | 25 |
| SO_2 , $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 24 horas ^a | 125 | 50 | - | - | 40 |
| CO, mg/m^3 | 24 horas ^a | 7 | - | - | - | 4 |

^a Percentil de 99%

^b Média da concentração máxima diária de O_3 em 8 horas nos seis meses consecutivos com a maior concentração no mesmo período

Fonte: Adaptado de Diretrizes Globais de Qualidade do Ar (2021).

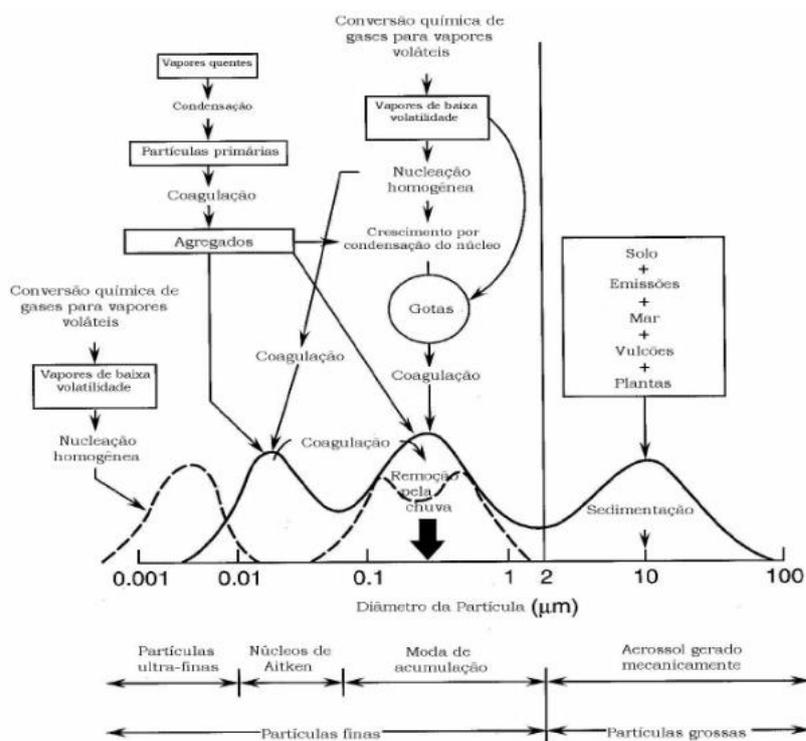
2.3 Material Particulado

Schumauss definiu, em 1920, o termo aerossol como suspensões relativamente estáveis de partículas sólidas ou gotículas dispersas num gás com dimensões inferiores a 100 μm , mas tamanhos superiores aos das moléculas individualizadas (ALMEIDA et al., 2020; ALVES, 2005). Tais suspensões são designadas como material particulado pela Resolução CONAMA

nº 491/2018, descrevendo como uma mistura de partículas sólidas e/ou líquidas que se mantêm em suspensão no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fuligem, entre outros, cujos componentes apresentam características físicas e químicas diversas.

Essas são essenciais para a atmosfera, estão presentes em diversos fenômenos naturais que abrangem atuar como núcleo de condensação de nuvens e de precipitação, o balanço radiativo da atmosfera, a visibilidade, as permutas entre o oceano e a troposfera e as eventuais modificações na camada de ozônio.

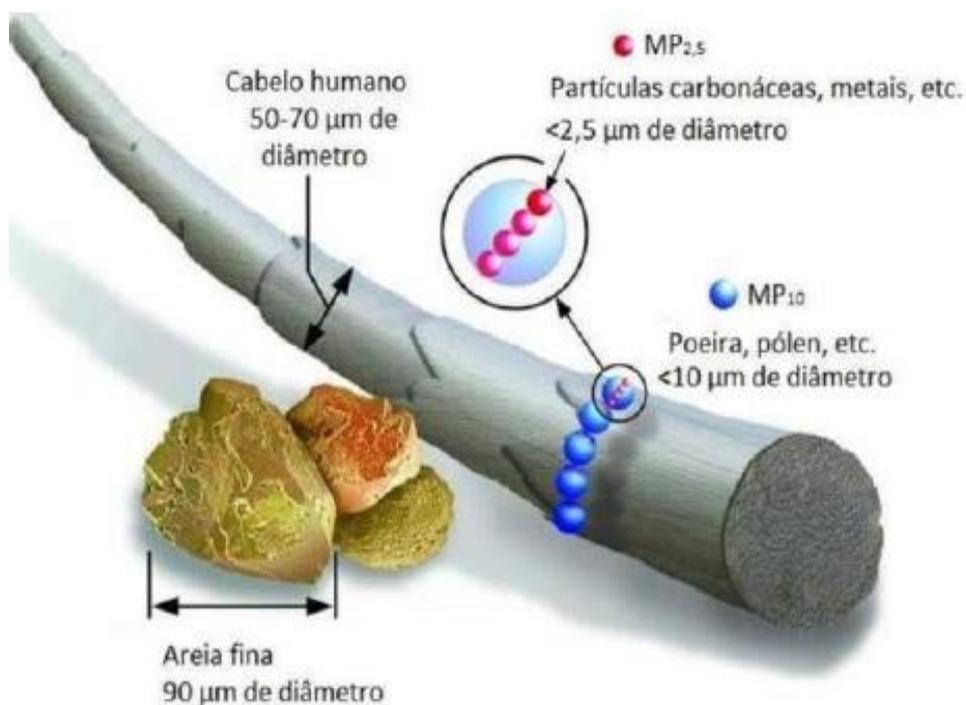
Figura 2 - Distribuição de tamanho dos aerossóis com os processos relacionados que ocorrem na atmosfera.



Fonte: (PELI, 2019).

O seu diâmetro médio varia de alguns nanômetros a cerca de 500 μm , mas os que realmente interferem na qualidade do ar de regiões urbanas se concentram em duas faixas. O material particulado fino, diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 μm ($MP_{2,5}$) e aquelas com diâmetro aerodinâmico entre 2,5 e 10 μm , denominadas material particulado inalável (MP_{10}) (ALMEIDA et al., 2020; MAGALHÃES et al., 2010; PIRACELLI et al., 2020).

Figura 3 - Comparação da dimensão do MP com diferentes tamanhos de partícula.



Fonte: (YANG et al., 2021).

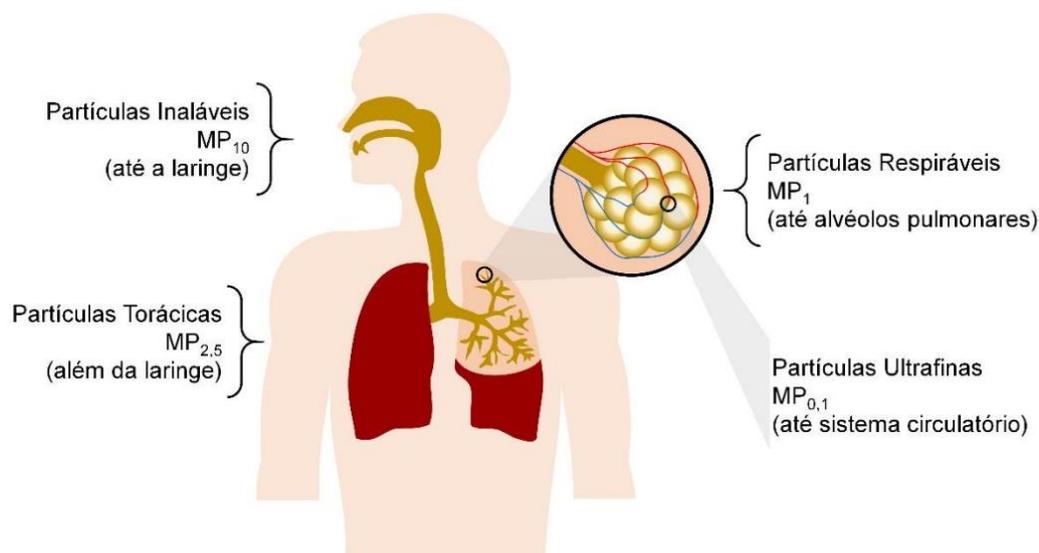
O MP possui uma enorme influência para qualidade do ambiente e da saúde, não apenas pelas dimensões da partícula, mas também, por sua composição química (MAGALHÃES et al., 2010; MOURA et al., 2018; SEGALIN et al., 2020). Em especial, o MP_{10} pode passar pelas cavidades nasais e bucais e até penetrar a laringe, já o $MP_{2,5}$ é capaz de chegar aos pulmões, alvéolos pulmonares e em alguns casos à corrente sanguínea (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011; MAGALHÃES et al., 2010; SEGALIN et al., 2020).

A origem de sua emissão é diversa, provenientes tanto de fontes naturais, como atividades vulcânicas, oceanos, desertos e transporte pelo vento, como por ações antrópicas, a partir de processos industriais, queima de combustíveis, construção civil e mineração (TISSOT et al., 2016).

Sua composição química é composta de uma mistura complexa de constituintes sólidos e líquidos em suspensas no ar, tais como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, hidrocarbonetos e metais de transição (DOS SANTOS et al., 2022; YADAV et al., 2019). Nas partículas finas, predominantemente, são encontrados sulfato, amônia, carbono orgânico elementar e certos metais, como o alumínio (Al), arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), manganês (Mn), mercúrio (Hg), zinco (Zn), cobre (Cu) e ferro (Fe) (SEGALIN et al., 2020). Enquanto na fração inalável, materiais da crosta, incluindo silício, cálcio, magnésio, alumínio,

ferro e partículas orgânicas biogênicas (pólen, esporos, fragmentos) são detectados. Os quais, as propriedades físico-químicas e os efeitos biológicos variam com as condições meteorológicas e do relevo, como direção dos ventos, precipitação, instabilidade do ar, além da deposição úmida e seca que atuam de forma efetiva na qualidade do ar (DOS SANTOS et al., 2022; SANTOS; CARVALHO; REBOITA, 2016; VELLOSO et al., 2018).

Figura 4 - Regiões de deposição para partículas atmosféricas no sistema respiratório de acordo com o diâmetro aerodinâmico.



Fonte: (BRITO; SODRÉ; ALMEIDA, 2018).

2.4 Processo de Remoção de Poluentes Atmosféricos

O material particulado pode ser encontrado na atmosfera em forma física variável e em equilíbrio termodinâmico com outros compostos presentes no ambiente. No qual, o seu ciclo envolve os processos de emissão, mecânica ou física, reações fotoquímicas, recirculação e retornam para a superfície através da deposição (BEAL et al., 2022; TOSITTI et al., 2018). Esse, é o principal processo natural de limpeza da atmosfera, com impacto nos ciclos biogeoquímicos ao transportar elementos para o solo e águas superficiais.

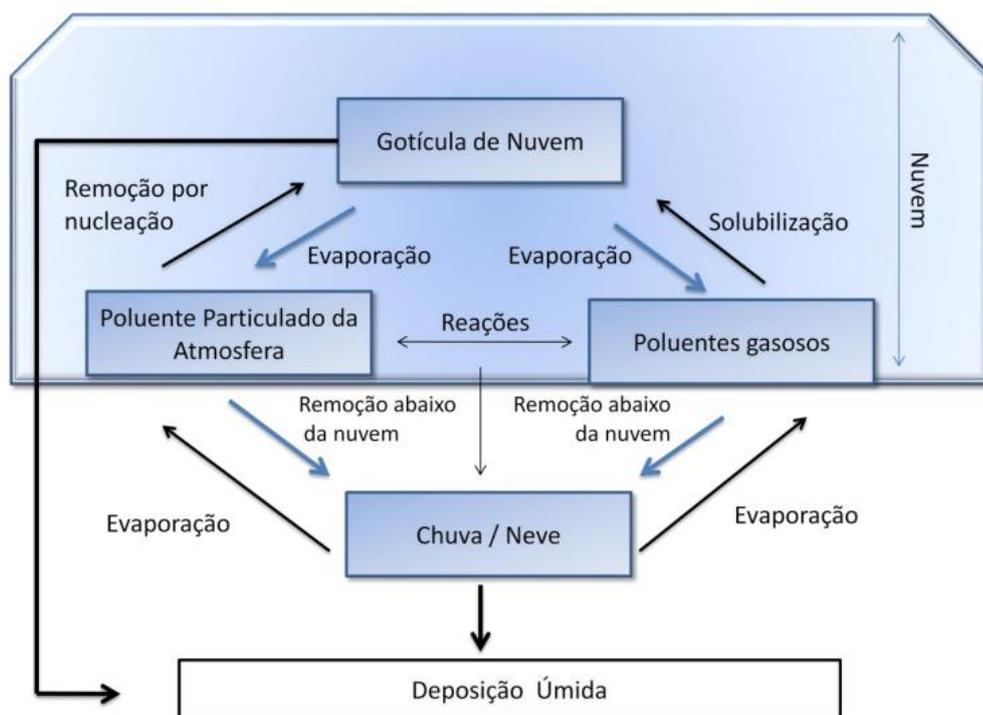
Por meio desse fator as partículas são deslocadas por dois mecanismos: deposição na superfície da Terra (deposição seca) ou incorporação em gotículas de nuvens durante a formação da precipitação (deposição úmida) (FONTENELE; PEDROTTI; FORNARO, 2009; OLIVEIRA et al., 2020). A diferença entre os dois está no estado físico do poluente e o mecanismo pelo qual ele é transportado e depositado. A deposição seca, realiza o transporte de espécies gasosas e partículas da atmosfera diretamente nas superfícies, sem passar pela mediação da água das nuvens (OLIVEIRA et al., 2020; SILVA et al., 2022). Isso pode ocorrer

através da deposição direta, na qual as partículas e gases depositam-se sobre as superfícies por gravidade ou por difusão. Outro método é por adsorção, processo pelo qual os poluentes são atraídos e retidos nas superfícies de materiais como as folhas das plantas, solo e edifícios.

Os fatores que governam a deposição seca são o nível de turbulência, qual rege o ritmo a que as espécies são entregues à superfície, as propriedades químicas das espécies e a sua natureza. Uma superfície não reativa pode não permitir a absorção ou adsorção de certos gases e caso seja lisa pode levar a ressuspensão de partículas (SEINFELD; PANDIS, 1998).

A deposição úmida refere-se a um fenômeno meteorológico natural através do qual o poluente é removido pelos hidrometeoros atmosféricos, partículas de água no estado líquido ou sólido que caem ou estão em suspensão e, conseqüentemente, é entregue a superfície da Terra (OLIVEIRA et al., 2020; SILVA et al., 2022; SILVA FILHO, 2011). As etapas para a remoção úmida dependem de processos múltiplos e compostos, envolvem diversas fases do estado da matéria como temperatura, umidade, pressão atmosférica e movimento das massas de ar. O processo é constituído por exposições do MP e gases às gotículas de água na atmosfera, atuando como acumuladora (SILVA FILHO, 2011). Estes processos estão sintetizados na figura 5.

Figura 5 - Modelo conceitual dos processos de remoção úmida.



Fonte: Adaptado de Seinfeld e Pandis, 1998, em Silva Filho 2011.

A complexidade do estudo dos processos de remoção úmida vem da dificuldade em quantificar as relações entre as concentrações das espécies em suspensão, condições meteorológicas e taxas de remoção em poucos parâmetros. Sendo fundamental para a agricultura, pois fornece a umidade necessária para o crescimento das plantas e culturas. Por isso, é importante entender e monitorar esse fenômeno para garantir a segurança, o bem-estar da população e o desenvolvimento sustentável das atividades humanas.

2.5 Deposição Ácida

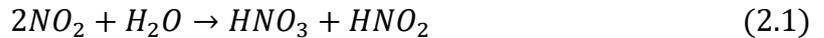
A remoção de material ácido pela chuva tem sido tradicionalmente designada por chuva ácida. O termo foi introduzido por Robert Angus Smith, químico e climatologista inglês, que usou para descrever uma precipitação ácida ocorrida em Manchester logo após a revolução industrial, publicado em 1872 o *Air and Rain: The Beginnings of Chemical Climatology* (SEINFELD; PANDIS, 2006). Ainda que o termo chuva ácida implique a remoção apenas por deposição úmida, é importante ter em mente que os efeitos atribuíveis a ela, são na verdade o resultado da combinação de deposição úmida e seca. Tornando o nome deposição ácida o mais utilizado e aceito na literatura (SEINFELD; PANDIS, 2006; SILVA FILHO, 2011).

O estudo da composição química da água da chuva representa uma importante fonte de dados, pois devido a atmosfera ser um meio oxidante potente os poluentes sofrem, na presença da radiação solar, reações resultando na existência de ácidos na fase gasosa, na fase aerossol (sulfato, nitrato, cloreto, ácidos orgânicos, etc.) e na fase aquosa (DIAS et al., 2010; SILVA FILHO, 2011). A partir disso, com o aumento da emissão por atividades industriais e queima de combustíveis fósseis houve um acréscimo na recorrência da deposição ácida, associada principalmente à presença de óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO_2) e a contribuição dos ácidos orgânicos. Como resultado, ocorre um aumento da contração de íons hidrogênio (H^+) durante a precipitação (SILVA FILHO, 2011). Já por via seca, caracteriza-se pelo transporte de espécies gasosas e particuladas da atmosfera para superfícies, os elementos contendo íons de ácidos fortes se depositam, promovendo a formação dos ácidos (GRAEFF et al., 2018; HUANG et al., 2016; MUSTAPHA; MOHAMMED, 2018). A seguir reações envolvidas na formação da deposição ácida:

Formação do ácido sulfúrico



Formação do ácido nítrico



Seus efeitos são direcionados em diversas maneiras ao meio ambiente, prejudicando o desenvolvimento de espécies arbóreas na folha, caule, raízes, a perda de biomassa de troncos, prejudicam o transporte de água dentro da planta, bem como tornar alguns nutrientes indisponíveis no solo (DIAS et al., 2010). O aumento da acidez também afeta as águas superficiais, promovendo maior frequência respiratória dos peixes, fazendo com que eles venham à superfície em busca de ar para respirar. Segundo o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), o pH de rios e lagos deve permanecer entre 6 e 9 para preservar a vida aquática. Enquanto os danos econômicos causados pela chuva ácida, estão cada vez mais frequentes, ocasionando corrosão de metais e deterioração de fachadas, sendo inestimável e desastroso também para a conservação de construções históricas (BERINGUI et al., 2021; KOTOWSKI et al., 2020; MOMOLLI et al., 2020; PEREIRA et al., 2019).

2.6 Métodos Estatísticos Aplicados à Deposição Atmosféricas

2.6.1 Dados Paramétricos e Não Paramétricos

Dados paramétricos e não paramétricos são dois conceitos básicos da estatística utilizados para descrever o tipo de dado que será trabalhado e qual análise poderá ser aplicada para obter informações desse conjunto. Os paramétricos são aqueles que seguem uma distribuição conhecida, normal ou gaussiana, caracterizados por terem média e desvio padrão bem definidos, o que permite o uso de testes estatísticos mais poderosos, como análise de variância (ANOVA), regressão linear, entre outros (ALMEIDA, 2022). Por outro lado, os não paramétricos não seguem uma distribuição normal ou não possuem características como média e desvio padrão. Eles podem ser quantitativos ou qualitativos e são analisados por meio de testes estatísticos baseados em comparações de medianas ou outras estatísticas de ordem, como os testes de Wilcoxon, Mann-Whitney e Kruskal-Wallis. A escolha entre paramétricos e não paramétricos depende da natureza dos dados e do objetivo da análise estatística.

Com a definição, será aplicado o teste de hipótese, técnica estatística utilizada para avaliar se parâmetros de duas populações são, de fato, iguais ou diferentes utilizando a plausibilidade de uma hipótese nula em relação a uma hipótese alternativa, a partir de

evidências observadas em uma amostra de dados (ALMEIDA, 2022; TAVARES, 2007). Permitindo assim, a tomada de decisão baseada na análise do grau de aceitação de hipóteses baseadas na teoria de decisão, ou seja, se uma determinada hipótese será considerada provavelmente verdadeira ou falsa (TAVARES, 2007).

Eles são amplamente utilizados em análises estatísticas e têm sido objeto de estudo e pesquisa em áreas como a ciência, medicina, engenharia, entre outras. Permitindo que os pesquisadores façam inferências sobre a população a partir de dados amostrais, com base em uma estrutura formal de raciocínio estatístico. Além disso, os testes de hipótese podem ser utilizados para comparar grupos ou para avaliar o desempenho de modelos estatísticos. Em geral, teste paramétricos são preferíveis porque fornecem uma análise mais poderosa e precisa. No entanto, se os dados não seguem uma distribuição normal ou se os parâmetros são desconhecidos, os testes não paramétricos podem ser mais apropriados.

2.6.2 Análise de Variância (ANOVA) e Teste de MannWhitney

Análise de Variância (ANOVA) é uma técnica estatística que compara a variabilidade entre diferentes grupos de observações, geralmente com o objetivo de determinar se há diferenças estatisticamente significativas entre eles. A técnica surgiu no início do século XX, quando o estatístico inglês R.A. Fisher desenvolveu o conceito de "variância" para medir a dispersão dos dados em relação a uma média. Fisher propôs a ANOVA como um método para comparar as médias de três ou mais grupos, utilizando a variância dos dados para estimar o mesmo para a população. A ANOVA é frequentemente usada em estudos experimentais, nos quais os pesquisadores manipulam uma alternativa independente ou fator e observam o efeito dessa manipulação em uma variável dependente. Existem vários tipos de ANOVA, incluindo a de uma via, duas vias e de medidas repetidas.

Neste teste a Hipótese Nula (H_0) afirma que a média da variável estudada é igual em todas as k populações (não existe diferença entre as médias das populações), enquanto a Hipótese Alternativa (H_1) afirma que existe pelo menos uma diferença entre as médias das populações (ALMEIDA, 2022; GUIMARÃES, 2008).

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_k \quad (3)$$

$$H_1: \text{As médias não são todas iguais} \quad (3.1)$$

Enquanto o teste de Mann-Whitney é um teste não paramétrico que é usado para comparar as medianas de dois grupos independentes, quando os dados não seguem uma

distribuição normal, aplicando uma comparação a qual verifica se pertencem ou não à mesma população. Neste teste a H_0 afirma que a mediana da variável estudada é igual nas duas populações, enquanto a H_1 indica que a mediana da variável é diferente entre as populações (GUIMARÃES, 2008).

$$H_0: M_1 = M_2 \text{ (ou } M_1 - M_2 = 0) \quad (4)$$

$$H_0: M_1 \neq M_2 \text{ (ou } M_1 - M_2 \neq 0) \quad (4.1)$$

No contexto de pesquisas em ciências da saúde, essas técnicas estatísticas são frequentemente usadas para comparar grupos de pacientes ou intervenções. Por exemplo, a ANOVA pode ser usada para comparar as médias de diferentes grupos de pacientes que receberam diferentes tratamentos, enquanto o teste de Mann-Whitney pode ser usado para comparar as medianas de dois grupos de pacientes quando as distribuições não são normais.

Em resumo, a ANOVA e outros testes de hipótese são técnicas estatísticas fundamentais para comparar grupos de dados e determinar se as diferenças entre eles são estatisticamente significativas. Os pesquisadores devem escolher o teste apropriado com base na natureza dos dados e no objetivo da análise (GUIMARÃES, 2008).

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esse trabalho avaliou a deposição total atmosférica na cidade de São Paulo – SP durante o período de janeiro de 2007 a outubro de 2008, com o objetivo de avaliar e quantificar os principais íons e metais, correlacionando com a dinâmica da acidez do meio. Os valores de pH das amostras coletadas variaram entre 5,1 e 6,4. Nesse intervalo entre ácido e alcalino, 10% dos valores se enquadraram no grupo ácido e os outros 90% no alcalino. 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: $Na^+ > Cl^- > NH_4^+ > NO_3^- > SO_4^{2-} > Ca^{2+} > For^- > Ac^- > K^+ > Gly^- > Mg^{2+} > F^- > Ox^{2-} > NO^{2-}$, em unidade de concentração.

Para os metais houve uma predominância do *Zn*, seguido de *Cd*, *Cu* e *Pb* respectivamente, todos com associação em atividades antropogênicas, como emissões veiculares devido ao desgaste dos componentes de veículos. Para relação com o valor do pH,

foi usado o teste de Mann-Whitney, indicando que a concentração *Zn* e *Cd* não tem uma relação estatisticamente significativa. Enquanto, *Cu* e *Pb* mostram-se com regimes diferentes quando comparados o alcalino e ácido nas amostras.

Portanto, deve-se ter atenção ao analisar a deposição atmosférica das espécies majoritárias, principalmente de N e S. Promovendo ações para mitigar e acompanhar a emissão de poluentes como NO_x na região, visto que a mudança os resultados do PROCOVEN serão a longo prazo. Para os metais existe possibilidade de aprofundar e aperfeiçoar estudos para entender a diferença do regime de *Cu* e *Pb* em amostras alcalinas e ácidas.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, T. T. DE A.; ANDRADE, M. DE F.; YNOUE, R. Y. Characterization of atmospheric aerosols in the city of São Paulo, Brazil: comparisons between polluted and unpolluted periods. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184, n. 2, p. 969–984, 5 fev. 2012.

ALMEIDA, T. S. et al. Direct analysis of particulate matter (PM10) for the determination of Be, Cd and Pb using high resolution-continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Assessment of the potential correlation between analyte content and meteorological pa. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 172, n. May, p. 105951, out. 2020.

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 859–870, out. 2005.

ARAÚJO, J. M. DE; ROSÁRIO, N. M. É. DO. Poluição atmosférica associada ao material particulado no estado de São Paulo: análise baseada em dados de satélite. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online)**, v. 55, n. 1, p. 32–47, 7 maio 2020.

BEAL, A. et al. Chemical characterization of PM2.5 from region highly impacted by hailstorms in South America. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 4, p. 5840–5851, 24 jan. 2022.

BERINGUI, K. et al. Avaliação da concentração e composição inorgânica do material particulado caletado no estado do Rio de Janeiro. **Química Nova**, v. 44, n. 6, p. 737–754, 2021.

BRASIL. 1990. **Resolução Conama nº 3, de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR.** Disponível em: <https://www.ibram.df.gov.br/images/resol_03.pdf>. Acesso em: 20 de maio de 2023.

BRASIL. 2018. **Resolução Conama nº 491, de 19 de novembro de 2018. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar.** Disponível em: <https://www.in.gov.br/web/guest/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895/do1-2018-11-21-resolucao-n-491-de-19-de-novembro-de-2018-51058603>. Acesso em: 28 de maio de 2023.

BRITO, P. H. F. DE; ARAÚJO, R. D. S.; MARINHO, G. Composição Química Do Material Particulado Atmosférico: Uma Revisão De Literatura. **Holos**, v. 4, p. 62–74, 2018.

BRITO, G. F. DA S.; SODRÉ, F. F.; ALMEIDA, F. V. DE. Impact of Particulate Matter on Air Quality. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 5, p. 1335–1354, 2018.

CAO, Z. et al. Urbanites' mental health undermined by air pollution. **Nature Sustainability**, 23 jan. 2023.

CARDOSO, R. K. DE O. A.; SILINGARDI, H. M. T.; CARDOSO, A. A. Gases ácidos na atmosfera: fontes, transporte, deposição e suas consequências para o ambiente. **Química Nova na escola**, v. 42, n. 4, nov. 2020.

CONSALTER, B. G. et al. Avaliação da contaminação por cobre e chumbo do lago Aratimbó - Umarama - PR. **Arquivos de Ciências da Saúde da UNIPAR**, v. 23, n. 2, p. 29–34, 16 maio 2019.

DE ALMEIDA, R. P. DA S. et al. Comparação da qualidade do ar em localidades industrial e urbana. **Revista Internacional de Ciências**, v. 9, n. 3, p. 47–62, 30 dez. 2019.

DIAS, B. B. et al. Ação do enxofre em chuva ácida simulada sobre parâmetros morfofisiológicos de *Phaseolus vulgaris* L. (Fabaceae). **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 32, n. 3, p. 433–439, 27 ago. 2010.

DOS SANTOS, N. V. et al. Accumulation of trace element content in the lungs of Sao Paulo city residents and its correlation to lifetime exposure to air pollution. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 11083, 30 jun. 2022.

FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 839–

844, 2009.

GRAEFF, V. et al. Assessment of a subtropical riparian forest focusing on botanical, meteorological, ecological characterization and chemical analysis of rainwater. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 13, n. 2, p. 1, 9 abr. 2018.

GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, M. C. Air Pollutants from the Burning of Fossil Fuels and Biofuels: A Brief Review. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 434–445, 2011.

HUANG, L. et al. The impact of drought on ozone dry deposition over eastern Texas. **Atmospheric Environment**, v. 127, p. 176–186, fev. 2016.

KOTOWSKI, T. et al. 17-Year study on the chemical composition of rain, snow and sleet in very dusty air (Krakow, Poland). **Journal of Hydrology**, v. 582, n. October 2019, p. 124543, mar. 2020.

LEONI, R. C.; SAMPAIO, N. A. DE S.; CORRÊA, S. M. Estatística Multivariada Aplicada ao Estudo da Qualidade do Ar. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 32, n. 2, p. 235–241, jun. 2017.

MAGALHÃES, L. C. et al. Determinação de metais traço no material particulado em suspensão em Ouro Preto, Minas Gerais. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 519–523, 2010.

MANISALIDIS, I. et al. Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review. **Frontiers in Public Health**, v. 8, n. February, p. 1–13, 20 fev. 2020.

MARTINS, A. P. G. et al. Infraestrutura verde para monitorar e minimizar os impactos da poluição atmosférica. **Estudos Avançados**, v. 35, n. 102, p. 31–57, ago. 2021.

MOMOLLI, D. R. et al. Seasonal variation of atmospheric nutrient deposition in the western part of Rio Grande do Sul, Brazil. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 15, n. 3, p. 1, 3 jun. 2020.

MORAES, S. L. DE et al. Variáveis meteorológicas e poluição do ar e sua associação com internações respiratórias em crianças: estudo de caso em São Paulo, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 35, n. 7, p. 1–16, 2019.

MOURA, I. F. S. et al. Use of statistical multivariate analysis to identify sources emitting particulate matter in Belo Horizonte, Brazil. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal**

of **Applied Science**, v. 13, n. 5, p. 1, 20 set. 2018.

MUSTAPHA, M. K.; MOHAMMED, Z. O. Efeito da chuva ácida simulada sobre a sobrevivência, mortalidade, comportamento e morfologia do peixe-gato de lama africana *clarias gariepinus* (Burchell, 1822). **Acta Scientiarum - Animal Sciences**, v. 40, p. 1–4, 2018.

OLIVEIRA, A. R. et al. Atmospheric dust deposition and levels of trace elements in an industrial city in the portuguese coastline. **Comunicacoes Geologicas**, v. 107, n. Special Issue 2, p. 185–194, 2020.

OLIVEIRA, P. L.; FIGUEIREDO, B. R.; CARDOSO, A. A. Rainwater major and trace element contents in Southeastern Brazil: an assessment of a sugar cane region in dry and wet period. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 12, p. 2258–2265, dez. 2012.

PEREIRA, M. T. et al. Análise Da Intensidade, Condutividade E Acidez Da Precipitação Em Umuarama (Pr). **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 12, n. 1, p. 233, 2019.

PINHEIRO, J. M.; BITTAR VENTURI, L. A.; GALVANI, E. Poluição atmosférica: estudo de caso do Município de São Luís do Maranhão. **Sociedade & Natureza**, v. 32, p. 808–819, 12 nov. 2020.

PIRACELLI, V. et al. Emissões de poluentes atmosféricos em condições reais de pavimentação asfáltica: material particulado, black carbon e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Química Nova**, v. 43, n. 4, p. 404–412, 2020.

RIBEIRO, E. V. et al. Comportamento do vento e aspectos geomórficos que condicionan a movimentação da pluma de poluentes atmosféricos do distrito industrial de Pirapora – MG. **GEOgraphia**, v. 22, n. 48, p. 1–15, 2020.

SANT'ANNA, A. et al. O Estado Da Qualidade Do Ar No Brasil. **Wri Brasil**, p. 1–32, 2021.

SANTOS, T. C.; CARVALHO, V. S. B.; REBOITA, M. S. Avaliação da influência das condições meteorológicas em dias com altas concentrações de material particulado na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 307–313, jun. 2016.

SEGALIN, B. et al. Chemical Composition of Quasi-ultrafine Particles and their Sources in Elderly Residences of São Paulo Megacity. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 20, n. 5, p. 1002–1015, 2020.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change**. John Wiley & Sons, 2nd ed., 2016.

SILVA, S. T. B. DA et al. Influência da deposição seca e da modificação em dispositivo de desvio automático sobre a qualidade da água de chuva. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 27, n. 2, p. 385–393, abr. 2022.

SOARES, L. M. et al. Avaliação Do Impacto Na Qualidade Do Ar Após a Implantação Do Serviço Rápido De. **Revista Internacional de Ciências**, v. 8, n. 2, p. 244–261, 2018.

SOUZA, K. V. DE; ALAMINO, R. DE C. J.; FERNANDES, F. R. C. Paracatu: o conflito entre o “Rio Bom” e a Mineração. In: FERNANDES, F. R. C.; ENRÍQUEZ, M. A. R. DA S.; ALAMINO, R. DE C. J. (Eds.). . **Rercursos Minerais & Sustentabilidade Territorial: Grandes Minas**. [s.l.] CETEM/MCTI, 2011. p. 259–282.

TAVARES, M. Estatística aplicada à administração. **Secretaria de Educação à Distância do Ministério da Educação Sistema Universidade Aberta do Brasil–UAB**. Diretoria do Departamento de Políticas em Educação a Distância–DPEAD. Brasília: MEC, 2007.

TISSOT, R. et al. Avaliação do material particulado no ar atmosférico em área de influência de usina termelétrica considerando as diferentes tecnologias adotadas no controle de efluentes atmosféricos. **Geochimica Brasiliensis**, v. 30, n. 2, p. 184–201, dez. 2016.

TORMA, R. F.; FERREIRA, H. L. Relação de poluentes atmosféricas e as doenças respiratórias. **Revista Estudos e Pesquisas em Administração**, v. 6, n. 3, 31 dez. 2022.

URAL, B. B. et al. Inhaled particulate accumulation with age impairs immune function and architecture in human lung lymph nodes. **Nature Medicine**, v. 28, n. December, 2022.

VELLOSO, E. et al. Influência das Características Geomorfológicas e Climáticas no Movimento de uma Pluma de Poluentes: Exemplo do Distrito Industrial de Pirapora, Minas Gerais, Brasil. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 11, n. 1, p. 044–056, 2018.

VORMITTAG, E. DA M. P. A. DE A. et al. Análise do monitoramento da qualidade do ar no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 35, n. 102, p. 7–30, ago. 2021.

WHO (World Health Organization). 2005. **Air quality guidelines: Global Update 2005**. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/handle/10665/107823>>. Acesso em: 25 maio de 2023.

WHO (World Health Organization). 2017. **Evolution of WHO Air Quality Guidelines: Past, Present, and Future**. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/handle/10665/341912>>. Acesso em: 10 julho de 2023.

WHO (World Health Organization). 2021. **Estimating the morbidity from air pollution and its economic costs**. Disponível em: <<https://www.who.int/publications/i/item/9789240034228>>. Acesso em: 11 julho de 2023.

WHO (World Health Organization). 2021. **WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM2.5 and PM10), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide**. Disponível em: <<https://www.who.int/publications/i/item/9789240034228>>. Acesso em: 20 maio de 2023.

YADAV, S. et al. Genotoxic effects of PM10 and PM2.5 bound metals: metal bioaccessibility, free radical generation, and role of iron. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 41, n. 3, p. 1163–1186, 9 jun. 2019.

YANG, W. et al. An overview of inorganic particulate matter emission from coal/biomass/MSW combustion: Sampling and measurement, formation, distribution, inorganic composition and influencing factors. **Fuel Processing Technology**, v. 213, n. October, p. 106657, mar. 2021.

SEGUNDA PARTE

ARTIGO 1 - DINÂMICA DA ACIDIFICAÇÃO E PRESENÇA DE METAIS NA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA DA CIDADE DE SÃO PAULO

DINÂMICA DA ACIDIFICAÇÃO E PRESENÇA DE METAIS NA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA DA CIDADE DE SÃO PAULO

Gabriel Vinicius Costa, Marcelo Vieira-Filho

Departamento de Engenharia Ambiental, Escola de Engenharia (EENG), Universidade Federal de Lavras, 37200-000 Lavras – MG, Brasil

Resumo

A partir de 30 amostras de deposição atmosférica coletadas no período de aproximadamente 1 ano (entre janeiro de 2007 a outubro de 2008) na cidade de São Paulo – SP, com o objetivo de avaliar e quantificar os principais íons e metais, correlacionando com a dinâmica da acidez do meio. As amostras 24 horas (8:00h às 20:00h) foram coletadas na Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo (FMUSP), utilizou-se filtros de membrana de policarbonato de 37 mm (0,8 µm de poro), com o *Harvard Impactor*, desenvolvido na Escola de Saúde Pública de Harvard, operando a uma taxa de fluxo de 10 L min^{-1} com a utilização dos filtros de policarbonato de 37 mm (0,8 µm de poro), com o *Harvard Impactor*, operando a uma taxa de fluxo de 10 L min^{-1} , desenvolvido na Escola de Saúde Pública de Harvard. Para a fração solúvel do MP fino os valores de pH, condutividade elétrica, a composição iônica e elementar para avaliação de metais vestigiais foram mapeados. Os dados de pH mostraram uma tendência para condições alcalinas (90% das amostras), com máximo de 6,40 e mínimo de 5,10. 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: $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{For}^- > \text{Ac}^- > \text{K}^+ > \text{Gly}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{F}^- > \text{Ox}^{2-} > \text{NO}^{2-}$, em unidade de concentração. Para os metais houve uma predominância do *Zn*, seguido de *Cu*, *Pb* e *Cd* respectivamente, todos com associação em atividades antropogênicas, como emissões veiculares devido ao desgaste dos componentes de veículos. Para relação com o valor do pH, foi usado o teste de Mann-Whitney, indicando que a concentração *Zn* e *Cd* não tem uma relação estatisticamente significativa. Enquanto, *Cu* e *Pb* mostram-se com regimes diferentes quando comparados o alcalino e ácido nas amostras.

Palavras-chave: Deposição atmosférica. São Paulo. Emissões veiculares.

INTRODUÇÃO

O material particulado é um significativo indicador de qualidade do ar, pela presença de elementos que merecem atenção especial devido à elevada toxicidade sobre os organismos e por sua deposição final (KOTOWSKI et al., 2020; VIEIRA-FILHO; PEDROTTI; FORNARO, 2016; YADAV et al., 2019). Além disso, representam componentes importantes dos ciclos biogeoquímicos, ROCHA e CARDOSO (2020), analisaram em sua pesquisa o impacto no ciclo global do nitrogênio em razão da sua disponibilização excessiva para a atmosfera, ocasionando efeitos à saúde pela exposição ao MP_{10} e $MP_{2,5}$, a contribuição para redução da visibilidade e a eutrofização de ambientes por meio da deposição de nutrientes.

A deposição é o principal processo natural de limpeza da atmosfera, na qual as partículas, após passar por processos de emissão, reações e recirculação, são deslocadas por dois mecanismos: deposição seca ou deposição úmida (BEAL et al., 2022; OLIVEIRA et al., 2020; TOSITTI et al., 2018). Sua composição química é decorrência de interações complexas e dinâmicas entre processos de concepção de nuvens, ações microfísicas e uma série de reações químicas na atmosfera que sofrem influência do pH dos aerossóis (DIAS et al., 2010; KOTOWSKI et al., 2020; VIEIRA-FILHO; PEDROTTI; FORNARO, 2016).

Em virtude disto, o estudo da sua composição representa uma abordagem importante para a avaliação dos níveis de poluição atmosférica, pois elementos introduzidos pela depuração inibem o crescimento dos microrganismos, podendo contribuir para a acidificação do solo ou de ecossistemas aquáticos (SOUZA et al., 2006). Além da possibilidade de ser absorvidos pelos sistemas radiculares das plantas e introduzidos na cadeia alimentar. Enquanto os danos econômicos são por meio de corrosão de metais e deterioração de fachadas, afetando a conservação de construções históricas (BERINGUI et al., 2021; KOTOWSKI et al., 2020; MOMOLLI et al., 2020; PEREIRA et al., 2019).

Estudos de caracterização química priorizam medidas de pH, condutividade elétrica e de espécies químicas secundárias, enquanto pesquisas mais detalhadas contemplam elementos crustais (ARAUJO et al., 2015; SOUZA et al., 2006; XING et al., 2017). Eventualmente são avaliados metais pesados, no entanto são de suma importância pois afetam o equilíbrio da acidez, sobretudo por serem solúveis e reativos, em virtude do tamanho pequeno das partículas que os transportam. Assim, dissolvem-se facilmente na chuva, especialmente em pH baixo (FONTENELE; PEDROTTI; FORNARO, 2009; KOTOWSKI et al., 2020).

O município de São Paulo é um dos maiores aglomerados urbanos do mundo, com mais de 11 milhões de habitantes (IBGE, 2023). Economicamente, apresenta um grande distrito

industrial, dominado principalmente pelos setores alimentício, químico e petrolífero (ROSSE et al., 2021). A combinação de desenvolvimento econômico e expansão urbana não foi acompanhada de investimentos em infraestrutura de transporte coletivo, promovendo aumento na frota veicular e consequente intensificação na queima de combustíveis, tornando-se a principal fonte de poluentes atmosféricos (ANDRADE et al., 2017). Em estudos pioneiros realizados na cidade, na década de 80, verificou-se a correlação entre íons H^+ e os ânions SO_4^{2-} e NO_3^- , indicando os compostos H_2SO_4 e HNO_3 como responsáveis pela acidificação das 450 amostras de água chuva avaliadas (FORNARO, 1991).

O monitoramento da qualidade do ar no país ainda é defasado, enquanto os Estados Unidos apontam para 5.000 estações ativas, no Brasil há 371 (VORMITTAG et al., 2021). O monitoramento fica como competência estadual e iniciativas isoladas ou privadas em algumas localidades e por períodos limitados, o que empobrece a análise global dos processos químicos, antrópicos e atmosféricos causadores das variações na composição química de águas de chuva. Necessitando de estudos que buscam compreender a emissão, formação, composição e transporte, gerando dados para construir um histórico, habilitando os tomadores de decisão a planejar ações e políticas públicas (BRITO; ARAÚJO; MARINHO, 2018; VORMITTAG et al., 2021). A partir disso, o objetivo desse estudo é de avaliação da acidez da deposição atmosférica e sua relação com os metais encontrados no material particulado fino de SP.

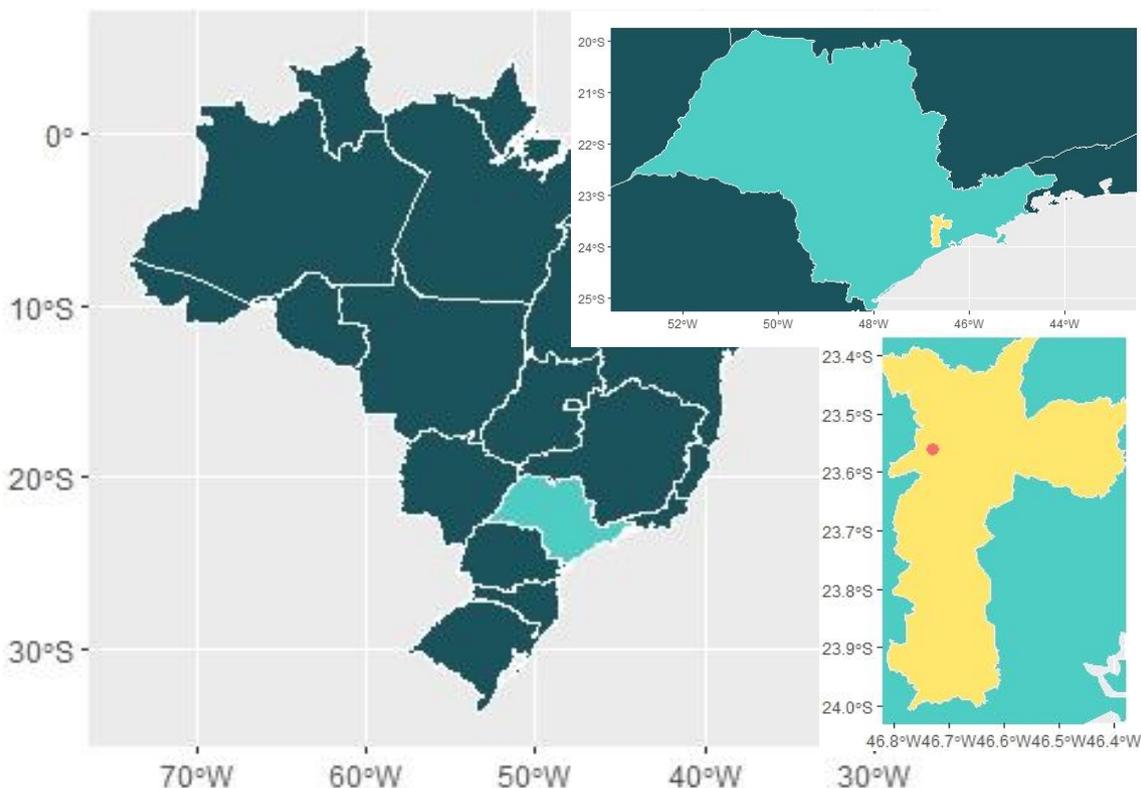
PARTE EXPERIMENTAL

Amostras de Material Particulado

As concentrações de $MP_{2,5}$ foram monitoradas entre janeiro de 2007 a outubro de 2008 com amostragem 24h, na Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo (FMUSP) (Figura 6). Para acondicionamento das amostras recolhidas, durante um período de 24 horas (24:00 às 24:00), utilizou-se filtros de membrana de policarbonato de 37 mm (0,8 μm de poro), com o Harvard Impactor, desenvolvido na Escola de Saúde Pública de Harvard, operando a uma taxa de fluxo de 10 $Lmin^{-1}$.

O equipamento foi colocado no telhado de um edifício, a 30 m acima do solo e a aproximadamente 100 m da rua Dr. Arnaldo, uma estrada com tráfego de veículos pesados. Os filtros de policarbonato foram analisados por técnicas complementares a fim de determinar concentrações de massa, massa de carbono preto, composição elementar e íons. Estas técnicas são, respectivamente: gravimetria, reflectância óptica, fluorescência de raios X dispersiva de energia (EDXRF), e cromatografia de íons.

Figura 6 - Mapa do Brasil, com ampliação para o estado e cidade de São Paulo, no qual representa a localização geográfica do ponto de coleta.



Fonte: Do autor (2023).

As concentrações de massa do aerossol foram obtidas utilizando uma microbalança eletrônica com capacidade de leitura de $1\mu\text{g}$ (MX5; Mettler-Toledo, Columbus, OH). Os filtros foram armazenados num ambiente com temperatura e humidade controladas ($22 \pm 2^\circ\text{C}$ e $45 \pm 3\%$ de humidade relativa) durante 24 h antes da pesagem. Dados relativos às condições meteorológicas (temperatura, humidade relativa, velocidade e direção do vento) foram fornecidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia do Brasil (INMET).

Reagentes e Instrumentação

Todos os reagentes eram de qualidade analítica e a maioria foi utilizada sem mais purificação. O ácido nítrico, utilizado para preparar o eletrólito de suporte para medições de voltametria de remoção de metais e acidificar as amostras de água da chuva, foi purificado num sistema de destilação de *sub-boiling* de quartzo da Marconi Equipamentos, modelo MAO75 (Piracicaba, Brasil). Todas as soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura (resistividade $> 18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) obtida de um sistema de Nanopure da Barnstead.

As soluções de reserva padrão (100 mmolL^{-1}) foram preparadas por dissolução dos seus sais em água deionizada e armazenadas num refrigerador até à sua utilização. As soluções analíticas multi-elementos foram executadas imediatamente antes da sua utilização. As medições de pH foram efetuadas com um potenciómetro Digimed DM-20 acoplado a um eléctrodo de vidro combinado com um eléctrodo de referência Ag/AgCl(KCl sat.). Um medidor de condutividade Digimed modelo DM-31 munido com célula constante de $1,0 \text{ cm}^{-1}$ foi utilizado para medições de condutividade eléctrica. Todas as medições de pH e condutividade foram feitas em triplicado utilizando uma célula de vidro termostato (2 mL de volume interno) à temperatura de $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Análise Elementar

A análise elementar foi realizada por EDXRF num espectrómetro (EDX 700HS; Shimadzu Corporation, Analytical Instruments Division, Tóquio, Japão). A amostra é irradiada de baixo com raios X. Os espectros para partículas finas foram acumulados durante 900 segundo sob as condições estabelecidas em ANDRADE et al. (2012). Os elementos *Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Ga, Br, Zr, e Pb* foram analisados.

Os espectros foram reduzidos com o software WinQXAS, disponível no website da *International Atomic Energy Agency* (IAEA, 2023). Mais detalhes podem ser encontrados em Veríssimo (2016).

Análise da fração solúvel do Material Particulado

Para a cromatografia iónica, 10 mL de água ultra pura foram adicionados à fração filtrante de três quartos e extraídos durante 60 minutos num sistema de agitação mecânica. A solução foi então filtrada em um filtro de difluoreto de polivinilideno Millex ($0,22 \mu\text{m}$ de poro; Millipore, Bedford, MA, EUA). O extrato foi mantido congelado até à análise num cromatógrafo com detecção de condutividade para cátions e ânions principais (761 Compact IC; Metrohm, Herisau, Suíça).

As condições analíticas para a determinação de ânion foram as seguintes: uma coluna de anions de $250 \times 4 \text{ mm}$ (Metrosep A-Supp 5; Metrohm), solução eluente ($4,0 \text{ mmolL}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3/1,0 \text{ mmolL}^{-1} \text{NaHCO}_3$), fluxo de $0,7 \text{ mL min}^{-1}$, uma coluna supressora (Metrohm) e solução regenerativa ($50 \text{ mmolL}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$). As condições analíticas para a determinação de cátions foram as seguintes: uma coluna de cátions de $150 \times 4 \text{ mm}$ (Metrosep C2-150; Metrohm); solução eluente (4 mmolL^{-1} ácido tartárico/ $0,75 \text{ mmolL}^{-1}$ ácido dipicolínico); fluxo

de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$; e um sistema de supressão electrónica (Metrohm). A determinação analítica de cada íon maior foi feita utilizando um gráfico de calibração com uma gama de concentrações de $5\text{-}50 \mu\text{molL}^{-1}$.

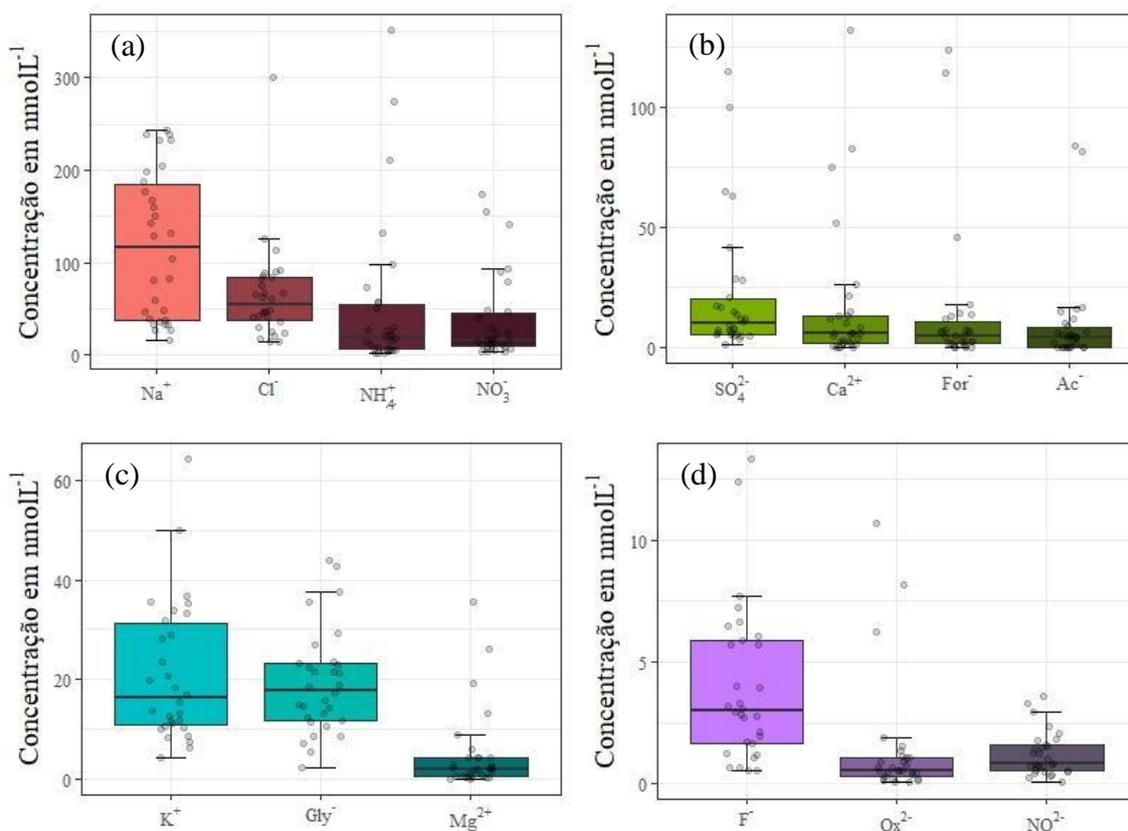
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da avaliação das concentrações de íons inorgânicos solúveis em águas estão apresentados na Figura 7, referente às 30 amostras de material particulado fino obtidas no período de janeiro de 2007 a outubro de 2008. Neste conjunto, observou-se grande variabilidade na concentração das diferentes espécies analisadas. O íon predominante foi o Na^+ , com valor médio de $117,6 \text{ nmolL}^{-1}$, seguido do Cl^- ($64,8 \text{ nmolL}^{-1}$), NH_4^+ ($51,7 \text{ nmolL}^{-1}$), NO_3^- ($37,4 \text{ nmolL}^{-1}$) e SO_4^{2-} ($21,6 \text{ nmolL}^{-1}$). A predominância do cátion sódio e íon cloreto levam a entender a influência marinha na atmosfera, no entanto a acidificação por projeção marítima é mais grave nas regiões costeiras próximas de fontes de poluição. Assim, a elevada concentração destes íons sugere outra fonte local (SILVA FILHO, 2011). Para o Cl^- , os ácidos sulfúrico e nítrico que se condensam nas gotas podem deslocar o cloreto para a fase gasosa, outras possíveis fontes são pela queima de biomassa e processos industriais (VASCONCELLOS et al., 2007).

O NH_4^+ apresentou a maior amplitude entre os elementos, com concentração máxima obtida de 351 nmolL^{-1} e mínima de $1,8 \text{ nmolL}^{-1}$, no qual sua presença pode ser atribuída a fontes biogênicas (poluição via esgoto) e veiculares (presença de catalisadores em veículos do tipo flex). Outras importantes contribuições estão atreladas a diminuição dos compostos de nitrogênio (NO_x) nos catalisadores de três vias usados em veículos fabricados no Brasil, também emissões industriais, bem como aerossóis transportados a longa distância (SILVA FILHO, 2011; VASCONCELLOS et al., 2007).

A ocorrência de NO_3^- e SO_4^{2-} , resultado da oxidação dos óxidos de nitrogênio e enxofre emitidos por queima de combustíveis fósseis, confirma a influências das emissões veiculares, reafirmado o que é apresentado em outros estudos (VASCONCELLOS et al., 2007). Como citado no Relatórios de Qualidade do Ar do Estado de São Paulo (CETESB, 2021), os veículos são responsáveis por 95% das emissões de CO , 69% de HC , 60% de NO_x , 9% de NO_x e 40% de MP na região de estudo, sendo a principal fonte de poluentes (ALBUQUERQUE; ANDRADE; YNOUE, 2012; PÉREZ-MARTÍNEZ et al., 2020).

Figura 7 - Gráfico boxplot para a concentração da espécie Na^+ , Cl^- , NH_4^+ e NO_3^- (a), SO_4^{2-} , Ca^{2+} , For^- , Ac^- (b), K^+ , Gly^- , Mg^{2+} (c) e para as espécies minotárias (d) das 30 amostras de deposição atmosférica, entre janeiro/2007 e outubro/2008. As linhas horizontais da caixa expressam os valores de 25, 50 e 75%.



Fonte: Do autor (2023).

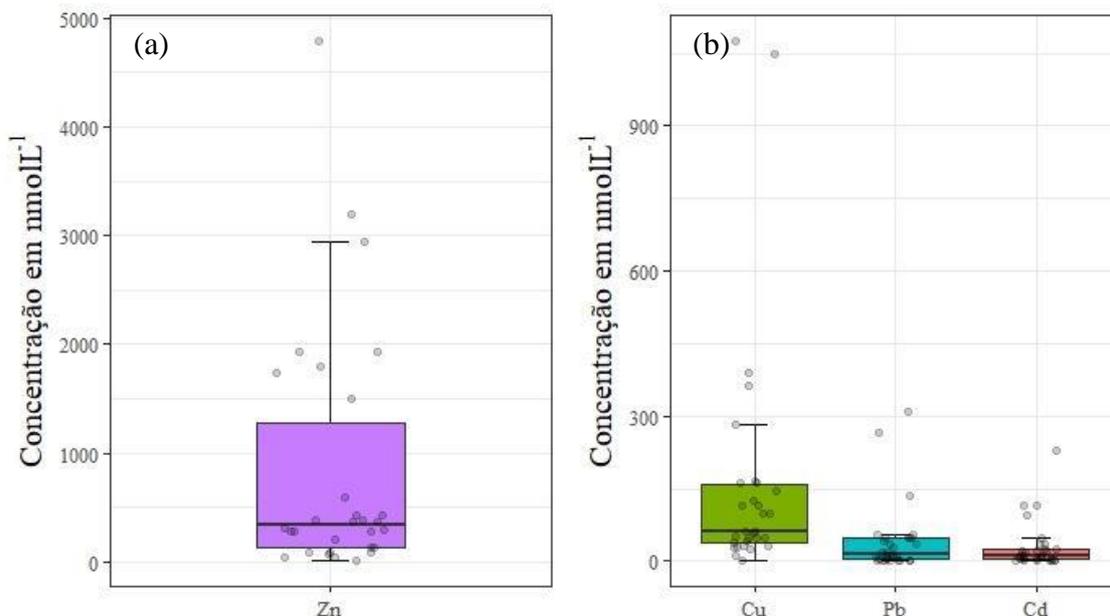
O NO_x dos veículos pesados, merece destaque, representa o equivalente a 45% do total, o qual não deve se alterar em curto prazo, já que a redução importante vai se dar somente quando a parcela predominante de veículos em circulação possuir tecnologias mais restritivas, como as que atendem à Fase P7 do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) (CETESB, 2021). Enquanto, para o sulfato, o relatório apresenta perspectivas mais animadoras, citando a drástica redução na emissão desse poluente a partir de 2014, quando houve redução do teor de enxofre no diesel, aumento do consumo do diesel S10, em comparação ao diesel S500. No entanto, como apresentado por ALBUQUERQUE, ANDRADE e YNOUE (2012), a composição da atmosfera da Região Metropolitana de São Paulo é altamente reativa, pelo fato das altas concentrações de radicais, favorecendo a oxidação do dióxido de enxofre em sulfato.

Neste trabalho foi analisado os metais *Zn*, *Cu*, *Cd* e *Pb*. Os mesmos, são relatos em diferentes estudos com associação em atividades antropogênicas, predominantemente, das emissões veiculares devido ao desgaste dos componentes de veículos, bem como do sistema de exaustão, pela presença destas espécies tanto no álcool quanto no diesel (ALBUQUERQUE; ANDRADE; YNOUE, 2012; FONTENELE; PEDROTTI; FORNARO, 2009; VASCONCELLOS et al., 2007). Entre os metais traços, *Zn* foi a espécie predominante com concentração média de 839 nmolL^{-1} , sendo 5,1 vezes maior que *Cu* ($164,5 \text{ nmolL}^{-1}$), 9,4 vezes maior que o *Pb* ($41,7 \text{ nmolL}^{-1}$), enquanto *Cd* apresentou as concentrações mais baixas, valor médio de $29,3 \text{ nmolL}^{-1}$, 28,5 vezes menor que o zinco. A sequência decrescente de concentração dos três últimos elementos foi a mesma encontrada por (FONTENELE; PEDROTTI; FORNARO, 2009) em sua pesquisa de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo.

A presença elevada de *Zn* está associado, além de emissões veiculares, à ressuspensão do solo e combustão de materiais como lixo e óleo, semelhante ao que foi observado (ALBUQUERQUE; ANDRADE; YNOUE, 2012; LOCOSSELLI et al., 2020; MOREIRA et al., 2018). Para *Cd* e *Pb*, incineradores de lixo urbano, uma vez que óxidos destes metais estão presentes em pigmentos, estabilizadores e catalisadores de processos poliméricos são possíveis fontes de emissão (ALBUQUERQUE; ANDRADE; YNOUE, 2012; FONTENELE; PEDROTTI; FORNARO, 2009). Já o *Cu*, está correlacionado com os processos em altas temperaturas, principalmente queima de combustíveis fósseis (FONTENELE; PEDROTTI; FORNARO, 2009).

Na Figura 8 é apresentado a distribuição das amostras analisadas dos metais ao longo do tempo de coleta. Em termos de precipitação, o clima de São Paulo é caracterizado por duas estações predominantes, uma chuvosa no período de outubro a abril, e outra seca que vai de maio a setembro. Nos anos de 2007 e 2008, no período de maio a setembro, esteve entre os mais desfavoráveis à dispersão de poluentes (CETESB, 2009). Enquanto, no mesmo intervalo de 2007, a precipitação ficou ligeiramente acima da média da normal climatológica, em 2008 ela ficou abaixo. Vale ressaltar que a intensidade de precipitação tem forte influência nas concentrações, em exemplo disso os valores mais elevados *Zn*, *Cu* e *Pb* foram observadas em amostras coletadas após o período de seca no mês de setembro, como observado na Figura 9, sugerindo acumulação dos poluentes na atmosfera.

Figura 8 - Gráfico boxplot para a concentração dos metais Zn (a) e Cu, Cd e Pb (b).



Fonte: Do autor (2023).

Os valores de pH das amostras coletadas variaram entre 5,1 e 6,4. O valor do pH 5,6 considerado como a capacidade de tamponamento ácido (VIEIRA-FILHO; PEDROTTI; FORNARO, 2016), foi utilizado para determinar o intervalo entre ácido e alcalino, com isso 10% dos valores se enquadraram no grupo ácido e os outros 90% no alcalino.

Para a análise estatística dos dados foi utilizado o teste de Mann-Whitney. Primeiramente, estabelece-se a hipótese nula, qual não há nenhuma diferença estatística entre os grupos e a hipótese alternativa, existência de diferença estatística. Com os dados do cálculo estatístico, encontrou-se o *p-value* para os elementos, como apresentado na Tabela 3. O *p-value* é definido como a probabilidade de se observar um valor da estatística de teste maior ou igual ao encontrado. De acordo com a literatura, o valor de corte para rejeitar a hipótese nula é de 0,05, o que significa que, quando não há nenhuma diferença, um valor tão extremo para a estatística de teste é esperado em menos de 5% das vezes.

Tabela 3 - Resultado da análise estatística de Mann-Whitney para os metais Zn, Cd, Cu e Pb.

| Metais | w | <i>p-value</i> |
|--------|----|----------------|
| Zn | 46 | 0,7294 |
| Cd | 15 | 0,08367 |
| Cu | 11 | 0,04482 |
| Pb | 10 | 0,03794 |

Fonte: Do autor (2023).

Com base nos dados estatísticos do p-value, observa-se para o *Zn* que não há uma relação estatisticamente significativa entre o regime de acidez (dado pelo valor de pH 5.6) e sua concentração na amostra de dados. O mesmo vale para *Cd*, apesar de ter apresentado um resultado menor ainda é maior que o nível de significância. Enquanto, para *Cu* e *Pb*, os valores apresentados são menores do que o corte para rejeitar a hipótese nula, desse modo o resultado indica que há uma relação estatisticamente significativa entre o regime de acidez e a concentração de *Cu* e *Pb*. Assim, nota-se comportamentos diferentes desses elementos quando comparados em meio alcalino e ácido nas amostras.

Figura 9 - Gráfico de linha representando o valor de concentração encontrado para os metais ao longo do período estudado.



Fonte: Do autor (2023).

CONCLUSÃO

Os principais objetivos do projeto foram determinar os íons majoritários e *Zn*, *Cu*, *Pb* e *Cd* na moda fina do material particulado coletado na cidade de São Paulo entre janeiro de 2007 a outubro de 2008. *Na⁺* e *Cl⁻* foram as espécies iônicas predominantes, seguidas de

NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} . O valor de pH das amostras variou entre 5,1 e 6,4 com 90% para valores alcalinos.

A presença de NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} , demonstra influência de emissões pela queima de combustíveis fósseis, corroborando com o que é apresentado e diferentes estudos. Para o NO_x existe uma maior preocupação, pois emissões de veículos pesados representam o equivalente a 45% do total e não devem sofrer redução em curto prazo, já que a redução vai se dar somente quando a frota de veículos em circulação possuir tecnologias mais restritivas. Enquanto, para o sulfato, houve uma drástica redução na emissão a partir de 2014, pelo consumo de diesel com menor teor de enxofre.

A avaliação das concentrações dos metais mostrou superioridade de do *Zn*, seguido de *Cu*, *Pb* e *Cd* respectivamente, reafirmando fontes veiculares, nesse item pelo desgaste de componentes. A ação e influência da precipitação foi evidenciada pelos valores mais elevados *Zn*, *Cu* e *Pb*, observados em amostras coletadas após o período de seca, no mês de setembro, sugerindo acumulação dos poluentes na atmosfera. Com o uso do teste de Mann-Whitney para relação com o valor do pH, identificou-se que a concentração *Zn* e *Cd* não tem uma relação estatisticamente significativa. Enquanto, *Cu* e *Pb* nota-se regimes diferentes quando comparados o alcalino e ácido nas amostras.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, T. T. DE A.; ANDRADE, M. DE F.; YNOUE, R. Y. Characterization of atmospheric aerosols in the city of São Paulo, Brazil: comparisons between polluted and unpolluted periods. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184, n. 2, p. 969–984, 5 fev. 2012.

ALMEIDA, Déborah Castro et al. Utilização dos testes estatísticos Kruskal-Wallis e Mann-Whitney para avaliação de sistemas de solos reforçados com geotêxteis. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 27, 2022.

ANDRADE, M. DE F. et al. Vehicle emissions and PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities. **Air Quality, Atmosphere & Health**, v. 5, n. 1, p. 79–88, 20 mar. 2012.

ANDRADE, M. DE F. et al. Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives. **Atmospheric Environment**, v. 159, p. 66–82, jun. 2017.

ARAUJO, T. 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.

BEAL, A. et al. Chemical characterization of PM_{2.5} from region highly impacted by hailstorms in South America. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 4, p. 5840–5851, 24 jan. 2022.

BERINGUI, K. et al. Avaliação Da Concentração E Composição Inorgânica Do Material Particulado Coletado No Estado Do Rio De Janeiro. **Química Nova**, v. 44, n. 6, p. 62–74, 2018.

BRITO, P. H. F. DE; ARAÚJO, R. D. S.; MARINHO, G. Composição Química do Material Particulado Atmosférico: Uma revisão de literatura. **HOLOS**, v. 3, p. 62–74, nov. 2018.

CAMPOS, V. P.; COSTA, A. C. A.; TAVARES, T. M. Comparação de dois tipos de amostragem de chuva: deposição total e deposição apenas úmida em área costeira tropical. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 418–423, jul. 1998.

CETESB, 2021. **Relatórios de Qualidade do Ar do Estado de São Paulo**. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/>>. Acesso em: 26 de junho de 2023.

DIAS, B. B. et al. Ação do enxofre em chuva ácida simulada sobre parâmetros morfofisiológicos de *Phaseolus vulgaris* L. (Fabaceae). **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 32, n. 3, p. 433–439, 27 ago. 2010.

DOS SANTOS, N. V. et al. Accumulation of trace element content in the lungs of Sao Paulo city residents and its correlation to lifetime exposure to air pollution. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 11083, 30 jun. 2022.

FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 839–844, 2009.

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

GUIMARÃES, P. R. B. Métodos quantitativos estatísticos. **Curitiba: Iesde Brasil SA**, v. 1, p. 252, 2008.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). 2023. **Cidades e Estados**. Disponível em: < <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/sp/sao-paulo.html>>. Acesso em 18 de junho de 2023.

International Atomic Energy Agency (IAEA). 2023. **Software WinQXAS**. Disponível em:<<https://nucleus.iaea.org/sites/nuclear-instrumentation/software/forms/allitems.aspx?rootfolder=/sites/nuclear-instrumentation/software/winqxas&folderctid=0x01200057a7c49b7b198640a8b4a7b0ccbaed b8&view=%7B59ca4515-358a-4912-b9ae-08037287c616%7D>>. Acessado em: 20 de junho de 2023.

KOTOWSKI, T. et al. 17-Year study on the chemical composition of rain, snow and sleet in very dusty air (Krakow, Poland). **Journal of Hydrology**, v. 582, n. October 2019, p. 124543, mar. 2020.

LOCOSSELLI, G. M. et al. Spatial-temporal variability of metal pollution across an industrial district, evidencing the environmental inequality in São Paulo. **Environmental Pollution**, v. 263, p. 114583, ago. 2020.

MOMOLLI, D. R. et al. Seasonal variation of atmospheric nutrient deposition in the western part of Rio Grande do Sul, Brazil. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 15, n. 3, p. 1, 3 jun. 2020.

MOREIRA, T. C. L. et al. The Use of Tree Barks to Monitor Traffic Related Air Pollution: A Case Study in São Paulo–Brazil. **Frontiers in Environmental Science**, v. 6, n. JUL, p. 1–12, 13 jul. 2018.

OLIVEIRA, A. R. et al. Atmospheric dust deposition and levels of trace elements in an industrial city in the portuguese coastline. **Comunicacoes Geologicas**, v. 107, n. Special Issue 2, p. 185–194, 2020.

PEREIRA, M. T. et al. Análise Da Intensidade, Condutividade E Acidez Da Precipitação Em Umuarama (Pr). **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 12, n. 1, p. 233, 2019.

PÉREZ-MARTÍNEZ, P. J. et al. Air quality and fossil fuel driven transportation in the Metropolitan Area of São Paulo. **Transportation Research Interdisciplinary Perspectives**, v. 5, p. 100137, maio 2020.

ROCHA, C.; CARDOSO, A. Gases de nitrogênio reativo como precursores do aerossol

atmosférico: reações de formação, processos de crescimento e implicações ambientais. **Química Nova**, v. 44, n. 4, p. 460–472, 2020.

ROSSE, V. P. et al. São Paulo's atmospheric pollution reduction and its social isolation effect, Brazil. **Air Quality, Atmosphere & Health**, v. 14, n. 4, p. 543–552, 23 abr. 2021.

SILVA FILHO, Marcelo Vieira da. **Avaliação dos efeitos locais na composição química de águas de chuva nas cidades de São Paulo e Cubatão**. 2011. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

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

TOSITTI, L. 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, 10 mar. 2018.

VASCONCELLOS, P. C. et al. Water-Soluble Ions and Trace Metals in Airborne Particles Over Urban Areas of the State of São Paulo, Brazil: Influences of Local Sources and Long Range Transport. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 186, n. 1–4, p. 63–73, 6 out. 2007.

VERÍSSIMO, T. G. **Análise do aerossol atmosférico em Acra, capital de Gana. Dissertação (Mestre em Física)** - Instituto de Física da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2016.

VIEIRA-FILHO, M.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. 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, nov. 2016.

PELI, Victória Maria Lopes. **Análise da composição física e química do material particulado e de sua relação com variáveis meteorológicas na Região Metropolitana de São Paulo**. 2019. Tese de Mestrado. Universidade de São Paulo.

VORMITTAG, E. DA M. P. A. DE A. et al. Análise do monitoramento da qualidade do ar no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 35, n. 102, p. 7–30, ago. 2021.

XING, J. 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, jan. 2017.

YADAV, S. et al. Genotoxic effects of PM10 and PM2.5 bound metals: metal bioaccessibility, free radical generation, and role of iron. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 41, n. 3, p. 1163–1186, 9 jun. 2019.