



Ana Carolina de Oliveira Carvalho

**Avaliação da qualidade do ar no *Réveillon*
em Copacabana, Rio de Janeiro**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Rio de Janeiro
Abril de 2022



Ana Carolina de Oliveira Carvalho

**Avaliação da qualidade do ar no *Réveillon*
em Copacabana, Rio de Janeiro**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós- Graduação em Química da PUC-Rio
como requisito parcial para obtenção do
grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof. Adriana Gioda
Coorientadora: Luciana Maria Baptista Ventura

Rio de Janeiro
Abril de 2022



Ana Carolina de Oliveira Carvalho

**Avaliação da qualidade do ar no *Réveillon* em
Copacabana, Rio de Janeiro**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de
Pós- Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada
pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof^a. Adriana Gioda

Orientadora

Departamento de Química - PUC-Rio

Luciana Maria Baptista Ventura

Coorientadora

Instituto Estadual do Meio Ambiente-INEA

Prof^a. Tatiana Dillenburg Saint´Pierre

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Ricardo Queiroz Aucélio

Departamento de Química - PUC-Rio

Werickson F. C. Rocha

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e
Tecnologia-INMETRO

Rio de Janeiro, 8 de abril de 2022

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e da orientadora.

Ana Carolina de Oliveira Carvalho

Graduou-se em Licenciatura em química pela Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro em 2018. Possui práticas de iniciação à docência e científica voltadas às áreas de química bioinorgânica, como caracterização, síntese, identificação de espécies e compostos organometálicos, por técnicas analíticas. É atualmente pós-graduanda em química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro com ênfase em química analítica instrumental, voltada ao ambiente atmosférico com foco em amostragens ambientais .

Ficha Catalográfica

Carvalho, Ana Carolina de Oliveira

Avaliação da qualidade do ar no Réveillon em Copacabana, Rio de Janeiro / Ana Carolina de Oliveira Carvalho ; orientadora: Adriana Gioda ; coorientadora: Luciana Maria Baptista Ventura. – 2022.

80 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2022.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Fogos de artifício. 3. Material particulado. 4. Poluição do ar. I. Gioda, Adriana. II. Ventura, Luciana Maria Baptista. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

Dedico aos meus familiares.

Agradecimentos

A Deus.

Aos meus pais, ao meu irmão e sua família, a minha avó, a minha irmã (*in memoriam*).

À professora Adriana Gioda, pela confiança em me receber em seu grupo e orientação durante o mestrado. Assim como, aos professores e professoras do Departamento de Química da PUC-Rio e secretariado. À PUC-Rio pela infraestrutura de excelência.

À banca avaliadora, pela contribuição.

Aos órgãos públicos do Estado do Rio de Janeiro por fornecerem os dados amostrais da região de estudo. A todos os meus colegas do Laboratório de Química Atmosférica da PUC-Rio e colegas de turma pelas ideias, risos, força, sugestões e acompanhamento nas análises químicas ao longo do mestrado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – código de financiamento 001.

Resumo

Carvalho, Ana Carolina de Oliveira; Gioda, Adriana; Ventura, Luciana Maria Baptista; **Avaliação da qualidade do ar no Réveillon em Copacabana, Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, 2022. 80 p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O *Réveillon* em Copacabana, no Rio de Janeiro, na virada do dia 31/12 para o dia 01/01, ocorre com a queima de 17 a 25 t de fogos de artifícios com duração entre 12 a 17 minutos. Estudos realizados em outros países durante comemorações com queima de fogos mostram um aumento significativo de alguns poluentes no ar. Este estudo avaliou a qualidade do ar em Copacabana durante as comemorações do ano novo de 2015 a 2020, considerando as concentrações do MP_{10} , SO_2 , CO e O_3 amostrados na estação automática. Pelo teste de Shapiro-Wilk, uma distribuição assimétrica no banco de dados foi observada, e através do teste não paramétrico as concentrações diárias entre os dias 31 de dezembro e 01 de janeiro foram testadas. A composição química $MP_{2,5}$ amostrado na estação semiautomática de Copacabana em 2019, foi realizada através das técnicas analíticas de cromatografia de íons (CI) e espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), traduzido do inglês, *inductively coupled plasma mass spectrometry*. Durante o ano de 2019, as concentrações diária e anual do $MP_{2,5}$ não ultrapassaram os padrões nacionais de qualidade do ar, mas segundo os padrões recomendados pela OMS, a qualidade do ar esteve inapropriada. As concentrações elementares e iônicas determinadas por ICP-MS e CI indicaram espécies características de fontes veiculares e naturais. Em 01 de janeiro de 2020 a concentração dos íons Cl^- e Na^+ , foi atribuída ao spray marinho, e a ausência dos ânions $C_2H_3COO^-$, $CH_2(COO)_2^{2-}$, $CHOO^-$ e $C_2O_4^{2-}$ foi atribuída à diminuição da circulação urbana.

Palavras-chaves: Fogos de artifício; Poluição do ar; Material particulado

Abstract

Carvalho, Ana Carolina de Oliveira; Gioda, Adriana; Ventura, Luciana Maria Baptista; **New Year's air quality assessment in Copacabana, Rio de Janeiro.** Rio de Janeiro, 2022.80 p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

New Year's Eve in Copacabana, Rio de Janeiro, at the turn of 12/31 to 01/01, takes place with the burning of 17 to 25 t of fireworks lasting between 12 and 17 minutes. Studies carried out in other countries during celebrations with fireworks show a significant increase in some pollutants in the air. This study evaluated the air quality in Copacabana during the New Year celebrations from 2015 to 2020, considering the concentrations of PM₁₀, SO₂, CO and O₃ sampled at the automatic station. By the Shapiro-Wilk test, an asymmetry distribution in the database was observed, and through the non-parametric test the daily concentrations between December 31st and January 1st were tested. The chemical composition PM_{2.5} sampled at the semi-automatic station in Copacabana in 2019 was performed using analytical techniques of ion chromatography (IC) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). During the year 2019 concentrations of PM_{2.5} not exceeded to national air quality standards, but according to the standards recommended by the WHO, the air quality was inappropriate. The elemental and ionic concentrations determined by ICP-MS and CI indicated species characterized from vehicular and natural sources. On January 1, 2020, the concentration ions of Cl⁻ and Na⁺ was attributed to marine spray, and the absence of the anions C₂H₃COO⁻, CH₂(COO)₂²⁻, CHOO⁻ e C₂O₄²⁻ was attributed to the lowest urban circulation.

Keywords: Fireworks; Air Pollution; Particulate matter

Sumário

1 INTRODUÇÃO	16
2 CLASSE DOS FOGOS DE ARTIFÍCIO	19
2.1. Monitoramento da qualidade do ar no Rio de Janeiro	21
2.2. Técnicas analíticas aplicadas à análise ambiental	26
2.2.1. Cromatografia de íons.	26
2.2.2. Espectrometria de massa com plasma acoplado	27
3 JUSTIFICATIVA	28
4 OBJETIVO	29
4.1. Objetivos específicos	
5 METODOLOGIA	30
5.1. Local de amostragem	30
5.2. Amostragem	30
5.2.1. MP _{2,5}	30
5.2.2. MP ₁₀ , SO ₂ , O ₃ , CO	31
5.3. Extração das amostras	32
5.3.1. Extração aquosa	32
5.3.2. Extração ácida	33
5.4. Controle de qualidade	33
5.5. Análise de íons	34
5.6. Análise elementar	39
5.7. Dados meteorológicos	43
5.8. Análise estatística	43
6. RESULTADOS	44
6.1. Poluentes atmosféricos	44

6.1.1. Análise descritiva	44
6.1.2. Análise quantitativa (teste não paramétrico)	
486.2. $MP_{2,5}$	56
6.2.1. Concentração de $MP_{2,5}$	56
6.2.2. Composição química do MP_2	
7 CONCLUSÃO	66
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
9. ANEXOS	73
9.1. Concentração das espécies iônicas determinadas no $MP_{2,5}$ em Copacabana	73
9.2. Concentração das espécies elementar determinadas no $MP_{2,5}$ em Copacabana	74
9.3. Correlações paramétricas e não paramétricas de espécies determinadas no $MP_{2,5}$, em Copacabana 2019	77

Lista de figuras

Figura 1. Gráfico descritivo contendo os valores mínimos, máximos, primeiro quartil, segundo quartil, terceiro quartil, em alguns casos valores discrepantes (outliers), e a média num intervalo de 24 h, MP₁₀ nos dias 31/12 e 01/01 de 2015 a 2018. 44

Figura 2. Gráfico descritivo contendo os valores mínimos, máximos, primeiro quartil, segundo quartil, terceiro quartil, em alguns casos valores discrepantes (outliers), e a média num intervalo de 24 h, SO₂ nos dias 31/12 e 01/01 de 2015 a 2018. 45

Figura 3. Gráfico descritivo contendo os valores mínimos, máximos, primeiro quartil, segundo quartil, terceiro quartil, em alguns casos valores discrepantes (outliers), e a máxima média do CO num intervalo de 24 h, nos dias 31/12 e 01/01 de 2015 a 2018. 46

Figura 4. Gráfico descritivo contendo os valores mínimos, máximos, primeiro quartil, segundo quartil, terceiro quartil, em alguns casos valores discrepantes (outliers), e a máxima média do O₃ num intervalo de 24 h, nos dias 31/12 e 01/01 de 2015 a 2018. 47

Figura 5. Histogramas e gráficos Q-Q contendo a curva teórica dos seguintes poluentes: (a) SO₂, (b) CO, (c) O₃ e (d) MP₁₀ para os dados horários dos dias 31/12 a 01/01 dos anos de 2015 a 2018. 49

Figura 6. Teste de Wilcoxon para diferenciação estatística entre as concentrações diárias de MP₁₀ nos Réveillons de: (a) 2015-2016, (b) 2016-2017, (c) 2017-2018. 50

Figura 7. Teste de Wilcoxon para diferenciação estatística entre as concentrações diárias de SO₂ nos Réveillons de: (a) 2015-2016, (b) 2016-2017, (c) 2017-2018. 52

Figura 8. Teste de Wilcoxon para diferenciação estatística entre as concentrações diárias de CO nos Réveillons de: (a) 2015-2016, (b) 2016-2017, (c) 2017-2018. 53

Figura 9. Teste de Wilcoxon para diferenciação estatística entre as concentrações diárias de O₃ nos Réveillons de: (a) 2015-2016, (b) 2016-2017, (c) 2017-2018. 55

Figura 10. Correlograma entre as espécies determinadas no MP_{2,5} coletado em Copacabana no ano de 2019 77

Tabelas

Tabela 1. Tempo mínimo de amostragem para estações automáticas para que os dados sejam considerados representativos. 21

Tabela 2. Exigências de desempenho para amostradores de grande volume para coleta de material particulado. 23

Tabela 3. Descrição dos pontos de amostragem, coordenadas geográficas e período de estudo. 30

Tabela 4. Equipamentos de análise de poluentes da estação de monitoramento de Copacabana. 31

Tabela 5. Condições operacionais do cromatógrafo de íons (CI) Dionex. 35

Tabela 6. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método e instrumental para a cromatografia de íons. 38

Tabela 7. Padrões multielementares usados na preparação das curvas analíticas para análises elementar no ICP-MS. 39

Tabela 8. Condições de operações do ICP-MS Nexlon 300X 39

Tabela 9. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) obtidos por ICP-MS para os elementos presentes nas amostras de material particulado (MP_{2,5}). 42

Tabela 10. Estatística descritiva das concentrações iônicas determinadas no MP_{2,5}, Copacabana no ano de 2019. 58

Tabela 11. Estatística descritiva das concentrações elementares determinado no MP_{2,5}, Copacabana no ano de 2019. 59

Tabela 12. Composição química do MP_{2,5} em dias alternados e Réveillon. 63

Tabela 13. Concentração das espécies iônica determinada no MP_{2,5} em Copacabana. 73

Lista de Abreviaturas

- ABNT-** Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AGV-** Amostrador de grande volume, do inglês, *High volume air sampler (Hi-Vol)*
- ATMOS-** Software de proteção ambiental
- BC -** Bombeiro civil
- BVI –** Bombeiro voluntário de incêndio
- CBMERJ-** Corpo de Bombeiro militar do estado do Rio de Janeiro
- CI-** Cromatografia de íons
- CVV-** Controlador de volumétrico de vazão
- CONAMA-** Conselho Nacional do Meio Ambiente
- COV-** Compostos orgânicos voláteis
- DOERJ-** Diário oficial do estado do Rio de Janeiro
- EPA-** Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos, do inglês, *Environmental protection agency*
- HPA-** Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
- ICP-MS-** Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively coupled plasm mass spectrometry*
- INEA -** Instituto Estadual do Meio Ambiente
- INMET-** Instituto Nacional de Meteorologia
- LD_{instrumental}-** Limite de detecção instrumental
- LQ_{instrumental}-** Limite de quantificação instrumental
- LD_{método} -** Limite de detecção do método
- LQ_{método} -** Limite de quantificação do método
- MIGRIS-** Software de proteção ambiental
- nss-** Non sea salt
- NO_x -** Óxido de nitrogênio
- NCN-** Núcleo de condensação de nuvem
- PAN-** Nitrato de peroxiacila , do inglês, *acyl peroxy nitrates*
- PM –** Material particulado, do inglês, *particulate matter* (PM)
- PM₁₀-** Partículas inaláveis de diâmetro inferior a 10 µm
- PM_{2.5}-** Partículas inaláveis de diâmetro inferior a 2,5 µm
- SIA-** Sistema de informações ambientais
- SMAC-** Secretaria Municipal do Meio Ambiente RJ
- SRM 1648a-** Padrão de referência certificado, do inglês, *Standard Reference Material*

“Supliquei luz, que a noite se adensava,
e estrela alguma no alto se avistava (...)

Mas no meio da treva ígneo,

Vi claro.

Deus ouve o coração desfalecido, concede às vezes tal como é pedido;

Mas de outras deve a fé chegar aonde resista ao temporal.

-Confie se no silêncio Ele se esconde.” Isolina A. Waldvogel

1 Introdução

A celebração pela chegada de um novo ano é antiga. A Mesopotâmia foi a primeira em celebrar a passagem de ano, nos dias 22 e 23 de março, início da primavera no Hemisfério Norte (Carneiro, 2020). Hoje esta região corresponde aos territórios do Iraque, Kuwait, Síria e Turquia. Ao datar épocas e celebrá-las, as comunidades expressam uma consciência histórica, como descreve o filósofo Walter Benjamin:

“Os calendários não marcam o tempo do mesmo modo que os relógios. Eles são monumentos de uma consciência histórica.”

As tradições festivas são também culturais. No Ocidente a chegada do novo ano é dia 31 de dezembro, como celebrado no Brasil. A virada de ano é também conhecida como *Réveillon*. Este termo deriva da língua francesa “*Réveillon*” que faz referência ao verbo *Réveiller* que significa despertar, acordar, reanimar (ALVES, 2011). A queima de fogos de artifícios faz dessa festa um grande espetáculo. Ao redor do mundo, acontecem numerosas celebrações com intensa queima de fogos de artifício, incluindo Diwali (Índia), Ano Novo Lunar (China), Bastille (França), Guy Fawkes Night (UK), Austrália Day (Austrália), Fourth of July/Independence Day (Estados Unidos da América - EUA), New Year's (mundial) (SINGH et al., 2019).

No Brasil, na cidade do Rio de Janeiro, no bairro de Copacabana, e atrai aproximadamente 2,6 milhões de pessoas. A queima de fogos de artifício a meia-noite do dia 31 de dezembro tem duração de 14 a 17 minutos. De acordo com a Prefeitura do Rio de Janeiro, são queimados 17 a 25 toneladas de fogos de artifícios.

Em geral os fogos de artifício são compostos por três componentes: agente oxidante, materiais inflamáveis e agentes de chama. Os compostos de potássio na forma de nitratos, percloratos e clorato (menos comum) agem como principais oxidantes. Na maioria dos casos, o carvão e o enxofre são os combustíveis e os metais, na forma de óxidos, são responsáveis pela produção de diferentes cores (BARMAN et al., 2008; BEIG et al., 2013). Alguns estudos realizados ao redor do mundo sobre eventos pirotécnicos indicam que a queima de fogos de artifício emite

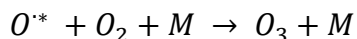
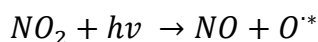
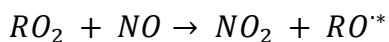
gases (DREWNICK et al., 2006; RINDELAUB et al., 2021) e partículas (grossas e finas) para a atmosfera em quantidade significativa, em um curto período (YANG et al., 2014; LI, et al., 2017). Os fogos de artifício são usados tipicamente após o pôr do sol, para maximizar o efeito visual da luz brilhante de encontro a um fundo escuro.

No caso da festa de Diwali, na Índia, concentrações elevadas de material particulado MP_{10} (partículas inaláveis, de diâmetro inferior a 10 micrômetros) e $MP_{2,5}$ (partículas inaláveis, de diâmetro inferior a 2,5 micrômetros), e os gases SO_2 (dióxido de enxofre), CO (monóxido de carbono), O_3 (ozônio troposférico) foram relatadas durante a noite por um período prolongado (20:00-01:00 h) (PANDEY et al., 2016). Os níveis destes poluentes muitas vezes ultrapassaram os padrões ambientais nacionais e internacionais. Em muitos eventos de Ano Novo, as maiores concentrações foram relatadas por volta da meia-noite, coincidindo com o início da festividade, como relatado no estudo sobre a composição química de partículas finas e sua distribuição em um período de 5 min durante o Ano Novo em 2005 em Mainz, Alemanha (DREWNICK et al., 2006; POPE et al., 2019).

Componentes refratários e não-refratários têm sido encontrados nas partículas, dentre eles potássio, sulfato, espécies orgânicas e cloradas. No Festival Diwali, Salkia, Índia foi observado um aumento nos níveis de metais presentes no $MP_{2,5}$ (THAKUR et al., 2010). Na Califórnia, EUA, um estudo realizado após o feriado de 4 de julho revelou um aumento significativo nos níveis de magnésio, alumínio, chumbo, potássio, bário, estrôncio e cobre nas partículas atmosféricas (J. LI et al., 2017).

Embora as festividades tenham um período curto, o uso de fogos de artifício emite grandes concentrações de gases como os óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos, que podem facilitar a formação de poluentes secundários após os disparos (LI et al., 2017). O ozônio troposférico, por exemplo, poluente característico de grandes cidades, é formado através de reações fotoquímicas a partir de seus precursores, NO_x (óxidos de nitrogênio) e COV (compostos orgânicos voláteis) (ATKINSON, 2000), presentes na atmosfera (MARTINS et al., 2015).

As reações fotoquímicas envolvendo radicais hidroxila (OH^{*}), resultam em radicais orgânicos que reagem com as espécies NO_x , na presença de radiação, formando o oxigênio atômico que reage com o O_2 atmosférico para formar o O_3 troposférico, como simplificado a seguir:



Onde $h\nu$ é fóton de radiação ultravioleta, RO_2 representa radicais de peróxidos, e M é uma molécula inerte (BERNER, 2012).

Para acompanhar em tempo real reações desse tipo, é inegável que o avanço tecnológico, nos últimos 50 anos, favoreceu os pesquisadores a obterem respostas instrumentais produzindo quantidade de dados uni- e multidimensionais em rápida escala e numa ordem de grandeza extremamente precisa.

Ao aliar ferramentas matemáticas, estatísticas e computacionais na resolução de um problema químico os dados obtidos experimentalmente passam a ter um aperfeiçoamento de informações, que de outro modo não haveria (FERREIRA et al., 1999; DE SANTANA et al., 2020).

Associar princípios matemáticos e estatísticos à Química, para o tratamento dos dados por meio de *software* propicia amplitude na interpretação dos resultados, além da redução de custo, tempo dos experimentos e diminuição de resíduos. Para decidir se determinada hipótese é confirmada por um conjunto de dados, é necessário ter um procedimento objetivo para aceitar ou rejeitar a hipótese. Os principais testes estão relacionados à aplicação, como por exemplo para duas amostras dependentes quando a classificação segue uma distribuição normal usa-se o teste t , e uma distribuição não normal, o teste de Wilcoxon. Para amostras independentes, essa aplicação também é válida (FAY; PROSCHAN, 2010)

Segundo DE LA RUBIA (2022), o uso dos testes paramétricos depende da verificação de suas pressuposições, como a normalidade dos dados, requisito para aplicação dos testes paramétricos e não paramétricos. Se o conjunto de dados não segue uma distribuição normal, a média aritmética do banco de dados não é representante da distribuição amostral (MISHRA et al., 2019).

2 Classificação dos fogos de artifício

No estado do Rio de Janeiro a classificação dos fogos de artifício foi publicada na Portaria CBMERJ nº 1071, de 27 de agosto de 2019 (DOERJ nº 167, de 04.09.2019) e alterada pela Portaria CBMERJ nº 1109, de 20 de maio de 2020 (DOERJ nº 093, de 26.05.2020) (BIBLIOGRÁFICAS E CONCEITOS, 2020). Algumas definições e terminologia também são descritas no documento e listadas a seguir (BIBLIOGRÁFICAS E CONCEITOS, 2020). São classificados em Classes A, B, C e D distinguindo-se por:

Classe A:

- a) fogos de vista, sem estampido;
- b) fogos de estampido que contenham até 0,20 g de pólvora, por peça.

Classe B:

- a) fogos de estampido que contenham até 0,25 g de pólvora, por peça;
- b) foguetes com ou sem flecha, de apito ou de lágrima, sem bomba;
- c) “*pots-à-feu*”, “morteirinhos de jardim”, “serpentes voadoras” e outros equiparáveis.

Classe C:

- a) fogos de estampido que contenham acima de 0,25 g de pólvora até 2,49 g de pólvora, por peça;
- b) foguetes, com ou sem flecha, cujas bombas contenham até 6 g de pólvora, por peça.

Classe D:

- a) fogos de estampido, com mais de 2,50 g de pólvora;
- b) foguetes, com ou sem flecha, cujas bombas contenham mais de 6 g de pólvora;
- c) baterias;
- d) morteiros com tubos de ferro;
- e) demais fogos de artifício.

Estão citadas a seguir as definições e terminologias mais usadas:

Área de queda: local, incluso na área de segurança, onde o produto resultante da queima dos fogos de artifício e/ou artefatos pirotécnicos cairão.

Área de segurança: limites mínimos de afastamento que deverão ser obrigatoriamente adotados segundo a legislação vigente.

Artefatos pirotécnicos: fogos de vista com ou sem estampido, com ou sem flecha de apito ou de lágrimas, com ou sem bomba.

Distância de segurança: distância medida a partir da extremidade do artifício pirotécnico, devendo ser utilizada como distância mínima para o início de posicionamento do público. Distância que delimita a Área de Segurança.

Evento pirotécnico: queima e o uso de fogos de artifício e/ou artefatos pirotécnicos.

Fogos de artifício: designação comum de peças pirotécnicas preparadas para transmitir a inflamação a fim de produzir luz, ruído, chamas ou explosões e normalmente empregado em festividades.

Fogos frios ou indoor: fogos que quando entram em combustão e, conseqüentemente entram em contato com o oxigênio, apresentam uma rápida perda de calorías.

Isolamento: medida de segurança obrigatória para separação do público por meio de material apropriado (cordões de isolamento, cavaletes, cones, alambrados e outros), da área de execução, antes e após o show.

Local da apresentação: área necessária à realização do evento pirotécnico. Nesta área não estão incluídas as áreas destinadas ao desembarque, armazenamento, espectadores, estacionamento etc. Costuma-se atracar as balsas na Ilha do Fundão, de onde são rebocadas, na noite do dia 30 de dezembro e posicionadas a 500 m das areias de Copacabana durante a madrugada do dia 31. As balsas são divididas entre as localidades: 1) Praia de Copacabana, normalmente são atracadas onze balsas; 2) Praia de Icaraí (Niterói), cinco balsas; 3) Praia do Flamengo com duas balsas.

Além de expectadores na orla, existem embarcações que ficam perto das balsas onde são lançados os fogos de artifício. A Capitania dos Portos do Rio de Janeiro realiza anualmente a vistoria de forma prévia e agendada, e segundo o documento, os comandantes que não possuem registro permanecem em terra. Só é aceitável a aproximação até 500 m das balsas dos fogos de artifício.

2.1. Monitoramento da qualidade do ar no Rio de Janeiro

As zonas urbanas recebem atenção quanto à poluição atmosférica devido às emissões veiculares, à industrialização, às modificações topográficas, entre outras. Os centros urbanos são diretamente impactados por edificações, que afetam a ventilação. Em muitos casos estas alterações reduzem a transferência térmica das edificações para o meio, impossibilitando a remoção dos poluentes atmosféricos para fora das zonas urbanas (FERREIRA, 2008 ; MAIA et al., 2019).

No Rio de Janeiro existem dois órgãos públicos que dispõem de estações de monitoramento de poluentes atmosféricos e/ou variáveis meteorológicas, atuando no controle, como na classificação da qualidade do ar, são eles: o Instituto Estadual do Ambiente (INEA) e a Secretaria Municipal de Meio Ambiente da Cidade (SMAC). As redes de monitoramento da qualidade do ar seguem diretrizes nacionais, tanto para estações automáticas como para estações semiautomáticas (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2019). As redes automáticas monitoram gases, partículas e/ou condições meteorológicas. Na Tabela 1 são apresentados critérios de representatividade das concentrações de médias horárias para redes de estação automática orientados pelo Ministério do Meio Ambiente.

Tabela 1. Tempo mínimo de amostragem para estações automáticas para que os dados sejam considerados representativos.

Tipo de Média	Validação
Média horária	75 % das medidas válidas na hora
Média diária	66 % das médias horárias válidas no dia
Média mensal	66 % das médias diárias válidas no mês
Média anual	50 % das médias diárias válidas obtidas em quadrimestre

As redes semiautomáticas coletam amostras de material particulado de diferentes tamanhos usando filtros e amostradores de grande volume (AGV ou, em inglês, Hi-Vol). Neste caso, os parâmetros são ajustados manualmente segundo a ABNT (NBR 13412:1995). A Tabela 2 descreve as especificações que devem ser atendidas quanto às redes de monitoramento semiautomática de material particulado.

Tabela 2. Exigências de desempenho para amostradores de grande volume para coleta de material particulado.

Especificação	Componente
I – Aspirar uma quantidade de ar ambiente através de uma entrada, especialmente projetada, que discrimine os tamanhos das partículas	Cabeça de separação MP
II – Manter uma vazão constante dentro das especificações de projeto da entrada do AGV MP	Controlador volumétrico da vazão (CVV)
III - Coletar a amostra em meio filtrante aprovado	Microquartzo ou Fibra de Vidro
IV - Ter um sistema de controle de tempo dentro dos limites de exatidão estipulados	Programador de tempo e horômetro

A avaliação da qualidade do ar em uma determinada região está intimamente ligada com os fenômenos atmosféricos observados nesta área. Os fenômenos meteorológicos exercem um papel fundamental em relação à poluição do ar. As condições meteorológicas possibilitam estabelecer uma forma de ligação entre a fonte poluidora e o receptor, tendo como referência o transporte e a dispersão dos poluentes (TORRES; MARTINS, 2005). Dentre os parâmetros meteorológicos considerados nos estudos de poluição atmosféricas estão precipitação pluviométrica (mm), temperatura (°C), umidade relativa do ar (%), velocidade do vento (ms^{-1}), direção do vento (Graus), radiação solar (kJm^{-2}) e pressão (hPa) (VI, 2007 ; ZHANG et al., 2019).

As alterações ambientais causadas por processos antrópicos tendem a produzir modificações em alguns elementos climáticos, originando fenômenos como o da “Ilha de Calor”, responsáveis por temperaturas mais elevadas na área central da cidade, além de pluviosidades e baixas velocidades de ventos (COSTA E PAULIQUEVIS, 2009; CARREIRA, 2017; ZEDADRA et al., 2019).

O vento afeta diretamente os níveis de poluição do ar. Quando o vento está calmo, a diluição dos poluentes atmosféricos se torna um processo muito lento. O vento depende das condições meteorológicas, como chuvas e ponto de orvalho, mas também dos obstáculos que irá encontrar na superfície, ou seja, construções,

prédios, rochas (CARREIRA, 2017). Estas barreiras podem contribuir na diminuição de sua velocidade e na concentração de poluentes, como ocorre nas áreas urbanas. Nestes locais também ocorre maior modificação do ar e do clima local, devido à combinação das alterações do uso do solo e da rugosidade, associadas à emissão de poluentes (JARDIM, 2011).

No local de estudo, Copacabana, devido à proximidade do oceano Atlântico, a brisa influencia no regime de ventos. Durante o dia a superfície continental se aquece mais rapidamente que a oceânica, resultando em pressões atmosféricas mais baixas do que a porção da atmosfera que está sobre o oceano. Desta forma, o ar mais frio e denso que está sob o oceano se desloca em direção à terra devido à diferença de pressão. Esta brisa é chamada de marítima. Durante a noite, como o continente se resfria mais rapidamente que o oceano, o processo resultante é o inverso, sendo denominado de brisa terrestre. De um modo geral, cidades litorâneas tem maior circulação de ar devido às brisas (TORRES & MARTINS, 2005).

A umidade em centros urbanos aumenta devido à evaporação e aos processos industriais e veículos automotores que emitem grandes quantidades de vapor d'água. Consequentemente, a nebulosidade se eleva, aumentando também a frequência e intensidade de nevoeiros, os quais associados às partículas e à fumaça, reduzem a visibilidade (TORRES & MARTINS, 2005).

A chuva é a precipitação da gota formada pelo núcleo de condensação de nuvem que, quando decanta, remove espécies químicas. A abundância de núcleo de condensação de nuvem provenientes da poluição e o acréscimo de vapor d'água influenciam no aumento das precipitações sobre o espaço urbano ou em suas redondezas. A eficiência desses processos pode ser perturbada por inversões de massas de ar, causando as estabilidades atmosféricas, desfavorecendo a formação de nuvens, provocando períodos calmos de ventos e poucas colisões de partículas, consequentemente, núcleos de condensação, assim desfavorecendo a dispersão dos poluentes atmosféricos (DA SILVA et al., 2012).

A radiação solar provoca a variação da temperatura do ar, que corresponde ao calor sensível produzido pela energia cinética das moléculas presentes no ar. Os gases poluentes são diretamente afetados pelas transformações adiabáticas, saindo do seu estado inicial para o final, comprimindo-se ou expandindo-se, unicamente pela energia interna. A poluição favorece o aumento das espécies no meio ambiente, e a compressão adiabática produz o aumento da energia cinética como consequência

do aumento da temperatura (VI, 2007). Alguns estudos indicam que a radiação solar é o principal fator meteorológico, dentre os listados acima, pois condiciona a amplitude térmica global. A entrada de radiação solar na zona equatorial resulta nas temperaturas médias mais altas do ano. Parte do mecanismo de transferência de energia de calor ocorre pelas correntes marinhas sobre os oceanos que circula em toda atmosfera global (DA SILVA et al., 2012). Muitos estudos são realizados em climas temperados e tropicais considerando a complexidade da poluição atmosférica em áreas urbanas e os efeitos reais a população quando exposta ,A fim de atribuir às ações antropogênicas, penalidades e parâmetros com cunho restritivos para diminuir as emissões principalmente nas grandes cidades.

2.3. Técnicas analíticas aplicadas à análise ambiental

2.3.1. Cromatografia de íons

A cromatografia é uma das técnicas mais importantes e sofisticada, na química analítica instrumental. Fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura. Uma fase permanece estacionária, enquanto a outra se move através dela. Em 1906, o termo começou a ser utilizado e atribui-se ao botânico russo Mikhael Semonovich Tsweet quando descreveu a separação dos componentes contidos num extrato de folhas. Todavia, nessa época paralelamente, Day nos Estados Unidos, e Reed na Inglaterra também a desenvolviam. A variedade de combinações, a partir da década de 30 permitiu torná-la versátil e aplicável (VIEIRA, 1998; PAULO et al., 2004; COLLINS et al., 2006). A cromatografia por troca iônica, com a síntese de Adams e Holmes proporcionou avanços aos sistemas convencionais já utilizados (COLLINS et al., 2006). A cromatografia por troca iônica contém uma fase estacionária que é um sólido capaz de interagir com os componentes da matriz presentes no extrato.

Os diferentes analitos contidos no extrato movimentam-se na coluna polimérica inerte de separação em diferentes tempos, de acordo com as interações com os sítios ativos e através de uma membrana de troca seletiva (GUJARATI; PORTER, 2010).

É comum o uso de pré-colunas com finalidade de aumentar a vida útil das colunas, pois elas retêm partículas que podem obstruir a coluna ou compostos capazes de causar oscilações na linha base. Apenas a condutividade dos íons da amostra é encaminhada para o detector e gerado o cromatograma pelo *software* do computador.

2.3.2. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

Do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry* – ICP-MS pode ser considerada uma das principais técnicas para análises multielementar que combina a característica do plasma indutivamente acoplado para atomizar e ionizar a amostra com a sensibilidade e seletividade da espectrometria de massa. Devido à versatilidade, como também aos baixos limites de detecção, essa técnica tem sido difundida em estudos com matrizes diversas. O ICP-MS consiste em cinco partes principais: 1) sistema de introdução de amostras; 2) fonte de íons; 3) interface; 4) analisador de massa e 5) detector (BALCAEN et al., 2015; POLETTI, 2014; DE CARVALHO et al., 2015).

O sistema de introdução de amostra pode afetar a precisão e exatidão do resultado da análise. Quando a amostra líquida é introduzida no ICP, esta passa pelo nebulizador para formar um *spray* (aerossol), e as gotículas são direcionadas para a câmara de nebulização. As gotículas menores (cerca de 10 µm de diâmetro) são encaminhadas e as maiores descartadas. Ao entrarem no ICP as gotículas sofrem dessolvatação por aquecimento formando átomos livres, íons e moléculas que permanecem em equilíbrio.

Após a produção dos íons no plasma, estes são conduzidos até um espectrômetro de massa pela redução da pressão atmosférica na interface, constituído por dois cones, o *skimmer*, e o amostrador, seguindo pela lente iônica, na qual é aplicado um potencial adequado para colimar o feixe iônico. Por fim, no analisador de massa, ou separador, íons de diferentes razões massa/carga dos elementos são selecionados e então detectados (POLETTI, 2014).

3 Justificativa

Sabendo que o *Réveillon* em Copacabana atrai inúmeros turistas à cidade do Rio de Janeiro, este trabalho busca compreender os efeitos no ar atmosférico mediante a queima de fogos de artifício no *Réveillon* em Copacabana, um estudo inédito no Brasil.

O ar está ligado ao processo de respiração, fotossíntese, transpiração, aos fenômenos climáticos e meteorológicos. Por isso, o monitoramento atmosférico de emissões busca assegurar a qualidade do ar como a qualidade do meio ambiente. A exposição aos poluentes atmosféricos, mesmo em níveis baixos, pode provocar ou intensificar o quadro de indivíduos que já possuem problemas respiratórios e cardiovasculares.

A amostragem de poluentes atmosféricos envolve sistemas multifásicos, submetidos a uma variação temporal e espacial, aumentando a complexidade das matrizes. A estrutura laboratorial e as metodologias permitiram determinar e quantificar espécies iônicas e elementares com confiabilidade. Após os resultados experimentais, a estatística associada à química ambiental foi aplicada para a interpretação. Nos dias próximos ao evento, como ao longo do ano, e no *Réveillon* no bairro de Copacabana, Rio de Janeiro.

4 Objetivos

Avaliar as concentrações de poluentes atmosféricos emitidos com a queima de fogos de artifícios no *Réveillon* em Copacabana e estudar a composição química do material particulado (MP_{2,5}), considerando as relações naturais meteorológicas de dispersão atmosférica do local.

4.1. Objetivos específicos

- Avaliar a qualidade do ar considerando a concentração dos poluentes MP₁₀, SO₂, CO, O₃ em médias horárias antes, durante e após a queima de fogos nos dias 31/12 e 01/01 dos anos de 2015 a 2019;
- Explorar através de ferramentas estatísticas o banco de dados dos poluentes monitorados (MP₁₀, SO₂, CO, O₃) pela estação automática;
- Avaliar a qualidade do ar considerando as médias diárias e anuais do material particulado (MP_{2,5}) coletado durante o ano de 2019;
- Caracterizar quimicamente e quantificar as espécies orgânicas (ácidos orgânicos) e inorgânicas solúveis em água presentes no MP_{2,5} por Cromatografia de íons;
- Identificar e quantificar os elementos presentes no MP_{2,5} por ICP-MS.

5 Metodologia

5.1. Local de amostragem

O ponto de amostragem deste estudo está localizado em Copacabana, na cidade do Rio de Janeiro, que é um bairro residencial e turístico, com intenso tráfego de veículos leves e pesados, sem a presença de indústrias. As estações de monitoramento da qualidade do ar são operadas pela Secretária Municipal de Meio Ambiente da Cidade (SMAC) e pelo Instituto Estadual do Ambiente (INEA) como descrito na Tabela 3.

Tabela 3. Descrição dos pontos de amostragem, coordenadas geográficas e período de estudo.

Pontos de amostragem	Órgão Responsável	Poluente	Período de estudo	Endereço	Tipo de estação
Copacabana	SMAC	MP ₁₀ , CO, SO ₂ , O ₃	2015-2018 168 h	Praça Cardeal Arcoverde – S/N 22°57'5.9"S 43°10'5.8"O	Automática
Copacabana	INEA	MP _{2,5}	2019 12 meses	Rua Tonelero - Estação do Metrô Siqueira Campos 22°58'02,7" S, 43°11'14,1" O)	Semiautomática

5.2. Amostragem

5.2.1. MP_{2,5}

As amostras de MP_{2,5} foram coletadas pelo INEA na rede de estação semiautomática por um período médio de 24 h a cada 6 dias utilizando filtros de fibra de vidro (Millipore, EUA) e amostrador de grande volume com separação inercial de partículas acoplado (Energética, Brasil) seguindo a norma NBR 13412:1995. A vazão foi em torno de $1,13 \pm 0,22 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$. Os filtros com material particulado foram pesados e armazenados a -22 °C até o momento das análises.

5.2.2. MP₁₀, SO₂, O₃, CO

As concentrações dos poluentes MP₁₀, SO₂, O₃, CO foram cedidas pela estação automática de monitoramento da SMAC. A rede de estação de monitoramento automático se caracteriza pela capacidade de processar as médias horárias, no próprio local, em tempo real. Essas médias são transmitidas para a central de telemetria e armazenadas em um servidor de bancos de dados, ao qual o técnico responsável acessa a cada 15 dias.

O *software* utilizado foi SIA – Sistema de Informações Ambientais, comercializado pela Ecosoft para monitoramento ambientais. São utilizados dois módulos MIGRIS e ATMOS, o primeiro *software* integra as informações ao banco dados para os analisadores da rede e o segundo, utiliza recursos de geoprocessamento e de modelagem atmosférica para dispersão de poluentes (SMAC, 2012). A Tabela 4 apresenta os equipamentos de quantificação dos poluentes atmosféricos da estação automática de Copacabana.

Tabela 4. Equipamentos de análise de poluentes da estação de monitoramento de Copacabana.

Parâmetro	Método de análise	Equipamento	Legislação
(MP ₁₀)	Absorção de raios beta	Ecotech Spirant BAM	EQPM - 0404 -151 ¹
(SO ₂)	Quimioluminescência	Ecotech PTY Serinus 50	EQSA - 0292 – 084 ¹
(CO)	Infravermelho não dispersivo	Ecotech Serinus 30	MF - 607.R – 3 ²
(O ₃)	Fotometria de ultravioleta	ENVEA Model O342M UV Photometric Ozone Analyzer	EQOA - 0206 – 148 ¹

¹(US EPA, 2020) ; ² (INEA, 2009)

Ao serem computados na central de dados, todos os dados passaram pela avaliação de sua representatividade conforme o que estabelece o Guia Técnico de

Monitoramento da Qualidade do Ar (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2019).

5.3. Extração das amostras

5.3.1. Extração Aquosa

A primeira etapa do processo de extração é a limpeza dos materiais e das áreas de trabalho. Foi efetuada uma etapa prévia de limpeza e higienização da capela de fluxo laminar (VECO, CFLH-12, Brasil), que foi então forrada com papel interfolha (ELITE). Em seguida, foram pesados em uma balança analítica (GEHAKA, $\pm 0,0002$ AG200) tubos de polietileno (Sarstedt®) graduados e com fundo cônico com volume de 50 mL. Na capela de fluxo laminar os filtros foram cortados com auxílio de uma tesoura e pinças de Teflon e transferidos para os tubos de polietileno e novamente pesados.

Os filtros contendo amostras foram cortados em tiras retangulares com área de aproximadamente $86,4 \text{ cm}^2$ (3,4 cm x 25,4 cm) e os filtros brancos em tiras retangulares de $43,2 \text{ cm}^2$ (1,7 cm x 25,4 cm). Aos tubos contendo as amostras foram adicionados 20 mL de água ultrapura (GenPure, Thermo Scientific™) por meio do dispensador e agitado por 1-2 min manualmente e depois em um agitador vórtex (Biomixer, Brasil) por 2 min.

Em seguida, foram levados à centrífuga (Kindly, Brasil) por 4 min a 2000 rpm. Após a centrifugação, o sobrenadante foi retirado com auxílio da seringa acoplada a um microfiltro de porosidade igual a $0,22 \mu\text{m}$ (Filtrilo, Brasil). O sobrenadante no volume de 1,5 mL foi transferido para frascos específicos do amostrador (ThermoFischer Scientific, EUA), e o restante da solução transferida para o tubo de polietileno graduado de 15 mL (Sarstedt®) e congelados, ambos previamente identificados.

Esses extratos foram usados para determinação da concentração de cátions (Ca^{2+} , Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ e NH_4^+), ânions inorgânicos (Br^- , Cl^- , F^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-}) e ânions orgânicos derivados de seus respectivos ácidos CH_3COO^-

(acetato), CHOO^- (formiato), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (malonato) e $\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$ (oxalato), por cromatografia de íons.

5.3.2. Extração ácida

O mesmo tamanho de filtro branco e com amostra foi cortado e pesado conforme descrito no item anterior. Aos tubos de polietileno contendo as amostras foram adicionados 5 mL de HNO₃ bidestilado (65 %, m/v, Isofar, Brasil). Após a adição do ácido, as amostras foram aquecidas a 100 °C por um período de 2 h e então resfriadas até a temperatura ambiente. Em seguida, foram adicionados 45 mL de água ultrapura. Uma alíquota de 200 µL da amostra foi transferida para um tubo de polietileno de 15 mL e avolumada para 10 mL com água ultrapura.

O extrato obtido foi utilizado para determinação da concentração dos seguintes elementos Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Nb, P, Pb, Pr, Rb, S, Se, Si, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Ti, Th, Tl, Tm, U, V, W, Re, Y, Yb, Zn, Zr por ICP-MS (Perkin Elmer, NexIon 300X, EUA). O resíduo gerado foi descartado no próprio Laboratório de Química Atmosférica (LQA/PUC-Rio) seguindo os procedimentos internos.

5.4. Controle de qualidade

Para avaliar a eficiência da extração ácida foi utilizado material de referência certificado (MRC) (NIST, SRM 1648a- Urban Dust). Uma massa de MRC foi pesada ($10 \pm 0,5$ mg) e extraída usando o mesmo tratamento das amostras e brancos.

Para avaliar a presença de contaminante no ácido bidestilado (65 % m/v, Isofar, Brasil) foi retirada uma alíquota de 5 mL, avolumada para 10 mL com água ultrapura e analisada por ICP-MS para certificar a ausência de contaminação. Essa nova diluição foi preparada retirando 1 mL da solução anteriormente preparada e avolumando-se para 10 mL.

A água utilizada nas extrações, com alto grau de pureza, foi gerada pelo sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA), resultando em água com resistividade de 18 Mohm cm⁻¹. Uma amostra de água foi analisada a cada batelada para avaliar possíveis contaminações. A reprodutibilidade da cromatografia iônica e do ICP-MS foi avaliada fazendo o *point check* a cada 15 leituras, em uma réplica das amostras

e duplicata dos filtros brancos. A diferença nas concentrações foi menor que 20 %, por isso considerou-se que houve reprodutibilidade , segundo GIODA et al., 2011 e ANVISA, 2017.

5.5. Análise de íons

5.5.1. Curvas analíticas

O extrato aquoso previamente preparado foi utilizado para determinar espécies solúveis em água como cátions inorgânicos (Ca^{2+} , Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ e NH_4^+) (Sigma-Aldrich, EUA), ânions inorgânicos (Br^- , Cl^- , F^- , PO_4^{3-} , NO_2^- , NO_3^- , e SO_4^{2-}) (Sigma-Aldrich, EUA) e ânions orgânicos derivado de seus respectivos ácidos CH_3COO^- (acetato), CHOO^- (formiato) (Sigma-Aldrich, EUA) $\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$ (oxalato) (Espectrium, EUA); $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (malonato) (TCI América, EUA). Para a cromatografia de íons a calibração adotada foi a externa, por meio do método dos mínimos quadrados ordinários, onde a curva é obtida diretamente pela equação da reta $y = b + ax$. Parte-se do pressuposto que a variância da resposta é constante para diferentes níveis de quantidade, sendo a função monótona. Onde y, é o sinal reposta; b, coeficiente linear ; a, coeficiente angular. Nessas condições, o erro aleatório segue uma distribuição normal com média e desvio padrão zero. Pela regressão linear foram calculados, também, os coeficientes de determinação.

Para o preparo das curvas analíticas foram utilizados padrões individuais de cada um dos íons inorgânicos com concentração de 1000 mg L^{-1} (Br^- , Ca^{2+} , Cl^- , F^- , Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , e 10000 mg L^{-1} (SO_4^{2-}) (Sigma - Aldrich). Para os íons orgânicos foram preparados padrões com a mesma concentração utilizando padrões de ácido fórmico sólido(Sigma -Aldrich), ácido acético sólido(Sigma -Aldrich, EUA), ácido malônico sólido (TCI, EUA) e ácido oxálico dihidratado sólido(Spectrum, EUA).

Para a curva analítica dos ânions, os íons foram classificados como majoritários (Cl^- , CH_2COO^- , CHOO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-}) e minoritários (Br^- , F^- , CH_3COO^- , $\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$, CHOO^- , NO_2^- e PO_4^{3-}). Soluções padrão de 100 mg L^{-1} foram preparadas para os íons minoritários a partir dos padrões de 1000 mg

L⁻¹. A partir das soluções concentradas, foram preparadas soluções diluídas, com concentração final 100 mg L⁻¹ (ânions majoritários) e 7,5 mg L⁻¹ (ânions minoritários) que foram usadas para o preparo dos três pontos da curva analítica (20 mg L⁻¹, 30 mg L⁻¹ e 45 mg L⁻¹). Foram também preparadas soluções de concentração de 25 mg L⁻¹ (ânions majoritários) e de 1,88 mg L⁻¹ (ânions minoritários) utilizadas para o preparo dos outros cinco pontos da curva analítica (0,2 mg L⁻¹, 0,5 mg L⁻¹, 2 mg L⁻¹, 5 mg L⁻¹, 14 mg L⁻¹).

Para a curva analítica de cátions foram empregados padrões individuais de 1000 mg L⁻¹ de Ca²⁺, K⁺ e Na⁺ (Sigma -Aldrich, EUA) classificados como cátions majoritários, e de Li⁺, Mg²⁺ e NH₄⁺, como cátions minoritários. A partir das soluções individuais fez-se soluções na concentração final de 250 mg L⁻¹ (cátions majoritários) e de 33,4 mg L⁻¹ (cátions minoritários) para o preparo dos três pontos da curva (14 mg L⁻¹, 28 mg L⁻¹, 40 mg L⁻¹). Para finalizar, os cinco primeiros pontos da curva (0,75 mg L⁻¹, 1,4 mg L⁻¹, 2,4 mg L⁻¹, 4 mg L⁻¹ e 7 mg L⁻¹) foram preparados utilizando uma solução de concentração final de 50 mg L⁻¹ (cátions majoritários) e de 6,68 mg L⁻¹ para os (cátions minoritários). A determinação das espécies iônicas foi realizada em um cromatógrafo de íons Dionex (ICS 5000, ThermoFischer Scientific, EUA). As condições operacionais do sistema são descritas na Tabela 5.

Tabela 5. Condições operacionais do cromatógrafo de íons (CI) Dionex.

	Cátions	Ânions
Coluna	Dionex Ion Pac CS12A	Dionex Ion Pac AS19
Pré – Coluna	Dionex Ion Pac CS12A	Dionex Ion Pac CS12A
Eluente	CH ₃ SO ₂ OH	KOH
Vazão (máx.) [mL min⁻¹]	0,300	0,300
Pressão do sistema [psi]	200-3000	200-3000
Volume de Injeção [µL]	10	10
Detector	Condutividade	Condutividade
Amostrador	Automático	Automático

5.5.2. Limites de detecção e quantificação instrumental

Segundo a Anvisa (2017), o limite de detecção é definido como a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não quantificada em um valor

exato. Já o limite de quantificação é a menor concentração do analito que pode ser quantitativamente determinada com verificada precisão e exatidão. Conforme a Equação 1, e o limite de quantificação, de acordo com a Equação 2 (SOLURI, 2005).

$$LD_{instrumental} = 3,3 (S_Y \cdot X_1) / Y_m$$

Equação 1. Cálculo do limite de detecção instrumental no cromatógrafo de íons.

$$LQ_{instrumental} = 3 \cdot LD$$

Equação 2. Cálculo do limite de quantificação instrumental no cromatógrafo de íons.

Os limites instrumentais foram calculados a partir dos desvios padrões dos valores de resposta S_y , pelos valores teóricos das concentrações obtidas de cada íon X_1 , e a média da concentração experimental obtida nas três leituras de cada ponto da curva Y_m .

Os valores de concentração foram convertidos de $\mu\text{g L}^{-1}$ para $\mu\text{g m}^{-3}$ a partir do fator de diluição (FD) considerando o volume de extração, os valores das concentrações de cada íon X_T , da massa média da tira recortada \bar{y} , da massa média do filtro branco Y_m , e a média do volume de ar amostrado V_m , conforme a Equação 3.

$$[\mu\text{g m}^{-3}] = \frac{X_T \times FD / 1000 \times Y_m}{V_m}$$

Equação 3. Cálculo de conversão entre as medidas de concentrações.

5.5.3. Limites de detecção e quantificação do método

Os limites de detecção ($LD_{\text{método}}$) foram calculados a partir de três filtros brancos, de cada um dos lotes utilizados na amostragem, cada um deles foi analisado em duplicata. Os valores das concentrações obtidas foram convertidos, considerando a concentração de cada íon, o fator de diluição e a massa total do filtro. Os limites de detecção do método foram determinados a partir da média e desvio padrão calculado após a aplicação do teste de Grubbs com nível de significância de 0,05. O cálculo foi feito por meio das Equações 3 e 4 (SOLURI, 2005), onde \bar{x} é a média das concentrações de cada um dos íons determinados nas tiras dos filtros brancos e S o desvio padrão das concentrações.

$$LD_{\text{método}} = (\bar{x} + 3S)$$

Equação 3. Cálculo do limite de detecção do método.

$$LQ_{\text{método}} = (\bar{x} + 10)$$

Equação 4. Cálculo do limite de quantificação do método.

Os limites de detecção e quantificação instrumental e do método para os analitos determinados por cromatografia iônica são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método e instrumental para a cromatografia de íons.

Cátions	LD método [µg m⁻³]	LQ método [µg m⁻³]	LD Instrumental [µg m⁻³]	LQ Instrumental [µg m⁻³]	R²
Li⁺	-	-	2,5x10 ⁻⁰³	8,0x10 ⁻⁰³	0,999
Na⁺	9,0x10 ⁻⁰¹	2,5	1,4x10 ⁻⁰²	4,1x10 ⁻⁰¹	0,999
NH₄⁺	-	-	9,0x10 ⁻⁰⁴	3,0x10 ⁻⁰³	0,998
K⁺	1,0x10 ⁻⁰¹	3,x10 ⁻⁰¹	2,1x10 ⁻⁰²	6,2x10 ⁻⁰²	0,999
Mg²⁺	-	-	4,2x10 ⁻⁰³	1,3x10 ⁻⁰²	0,999
Ca²⁺	8,4x10 ⁻⁰²	2,4x10 ⁻⁰¹	2,5x10 ⁻⁰²	7,4x10 ⁻⁰²	0,999
Ânions					
F⁻	6,0x10 ⁻⁰²	1,4x10 ⁻⁰¹	2,0x10 ⁻⁰³	6,0x10 ⁻⁰³	0,999
CHOO⁻	3,0x10 ⁻⁰²	6,0x10 ⁻⁰²	5,0x10 ⁻⁰³	1,4x10 ⁻⁰²	0,999
C₂H₃O₂⁻	8,0x10 ⁻⁰²	2,1x10 ⁻⁰¹	3,3x10 ⁻⁰³	1,0x10 ⁻⁰²	0,999
Cl⁻	3,2x10 ⁻⁰¹	8,0x10 ⁻⁰¹	4,3x10 ⁻⁰³	1,3x10 ⁻⁰²	0,996
NO₂⁻	-	-	3,0x10 ⁻⁰³	9,0x10 ⁻⁰³	0,998
Br⁻	2,0x10 ⁻⁰³	5,0x10 ⁻⁰³	2,1x10 ⁻⁰³	6,4x10 ⁻⁰³	0,999
NO₃⁻	8,0x10 ⁻⁰²	1,0x10 ⁻⁰¹	1,5x10 ⁻⁰²	4,6x10 ⁻⁰²	0,999
SO₄⁻²	1,1x10 ⁻⁰¹	2,4x10 ⁻⁰¹	9,0x10 ⁻⁰⁴	3,0x10 ⁻⁰³	0,999
CH₂(COO)₂⁻²	-	-	2,4x10 ⁻⁰³	7,1x10 ⁻⁰³	0,998
C₂O₄⁻²	-	-	1,5x10 ⁻⁰¹	4,4x10 ⁻⁰¹	0,999
PO₄⁻³	2,0x10 ⁻⁰³	6,0x10 ⁻⁰²	8,0x10 ⁻⁰²	2,3x10 ⁻⁰¹	0,999

5.6. Análise elementar

5.6.1. Curvas analíticas

As curvas analíticas para determinação elementar por ICP-MS foram obtidas utilizando padrões multielementares, (Perkin Elmer, EUA) descritos na Tabela 7. O Rh (Perkin Elmer, EUA) foi utilizado como padrão interno na concentração de 20 mg L⁻¹.

Tabela 7. Padrões multielementares usados na preparação das curvas analíticas para análises elementar no ICP-MS.

Padrões Multielementares	Elementos	Faixa (µg L⁻¹)
P29	Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn	1 – 80
P17	Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Th, Tm, Y, Yb, Tb	0,2-20
P12	B, Ge, Mo, Nb, P, Re, Si, Ta, Ti, W, Zr, S	1- 80
P5	Ca, Fe, K, Mg, Na	50-1000

Para as análises por ICP-MS foi utilizado o modelo NexIon 300X (PerkinElmer - Sciex, EUA). As condições operacionais do sistema são descritas na Tabela 8.

Tabela 8. Condições de operações do ICP-MS NexIon 300X.

Parâmetro	Valor
Potência de rádio frequência	1100 W
Argônio do plasma	15 L min ⁻¹
Auxiliar	1,0 L min ⁻¹
Argônio de nebulização	1,06 L min ⁻¹
Modo de leitura	Peak Hopping
Varreduras/Leituras	1
Leituras/Réplicas	1
Número de réplicas	5

5.6.2. Limite de detecção e quantificação instrumental

Para determinar o LD e LQ por ICP-MS foram realizadas 10 leituras do branco contendo ácido nítrico (9,5 mL de H₂O e 0,5 mL de HNO₃) e aplicadas as Equações 5 e 6.

$$LD = 3 \times S/a$$

Equação 5. Limite de detecção instrumental para ICP-MS.

$$LQ = 10 \times S/a$$

Equação 6. Limite de quantificação instrumental para ICP-MS.

Onde a é a inclinação da curva analítica obtida para cada elemento e S o desvio padrão da razão entre as intensidades das soluções padrão e do padrão interno.

5.6.3. Limites de detecção e quantificação do método

Os limites de detecção e quantificação do método foram obtidos a partir de 10 leituras do extrato ácido obtido com os filtros brancos. Os valores das concentrações obtidas foram convertidos, considerando a concentração de cada elemento, o fator de diluição e a massa total do filtro. As Equações 7 e 8 descrevem os parâmetros considerados, onde \bar{x} é a média das concentrações de cada um dos elementos nos filtros brancos, e s o desvio padrão das concentrações.

$$LD \text{ método} = (\bar{x} + 3s)$$

Equação 7. Cálculo do limite de detecção do método no ICP-MS.

$$LQ \text{ método} = (\bar{x} + 10s)$$

Equação 8. Cálculo do limite de quantificação do método no ICP-MS.

Os valores de concentração foram convertidos de $\mu\text{g L}^{-1}$ para $\mu\text{g m}^{-3}$ a partir do fator de diluição (FD) considerando o volume de extração, os valores das concentrações de cada elemento X_T , da massa média da tira recortada \bar{y} , da massa média do filtro branco Y_m , e a média do volume de ar amostrado V_m conforme a Equação 9.

$$[\mu\text{g m}^{-3}] = \frac{X_T \times FD / 1000 \times Y_m}{V_m}$$

Equação 9. Cálculo de conversão das medidas de concentrações.

Do total de 57 elementos (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Nb, P, Pb, Pr, Rb, S, Se, Si, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Ti, Th., Tl, Tm, U, V, W, Re, Y, Yb, Zn, Zr) apenas 11 foram detectados acima do limite de detecção do método, descritos na Tabela 9.

Tabela 9. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) obtidos por ICP-MS para os elementos presentes nas amostras de material particulado (MP_{2,5}).

Elemento	Massa (u)	LD	LQ	LD	LQ	R ²
		método [µg m ⁻³]	método [µg m ⁻³]	instrumental [µg m ⁻³]	instrumental [µg m ⁻³]	
V	51	2,0x10 ⁻⁰³	4,0x10 ⁻⁰⁴	6,0x10 ⁻⁰⁷	2,0x10 ⁻⁰⁶	0,999
Ni	60	1,0x10 ⁻⁰³	2,0x10 ⁻⁰³	3,1x10 ⁻⁰⁶	9,4x10 ⁻⁰⁶	0,999
Cu	65	1,0x10 ⁻⁰²	2,0x10 ⁻⁰²	4,0x10 ⁻⁰⁶	1,1x10 ⁻⁰⁵	0,999
Rb	85	1,0x10 ⁻⁰³	2,0x10 ⁻⁰³	7,0x10 ⁻⁰⁷	2,0x10 ⁻⁰⁶	0,999
Sr	88	4,0x10 ⁻⁰³	9,0x10 ⁻⁰³	2,0x10 ⁻⁰⁶	4,0x10 ⁻⁰⁶	0,999
Mo	95	3,0x10 ⁻⁰⁴	8,0x10 ⁻⁰⁴	4,3x10 ⁻⁰⁷	1,3x10 ⁻⁰⁶	0,999
Cd	114	9,0x10 ⁻⁰⁵	2,0x10 ⁻⁰⁴	9,0x10 ⁻⁰⁷	3,0x10 ⁻⁰⁶	0,999
Sn	118	4,0x10 ⁻⁰⁴	1,0x10 ⁻⁰³	6,0x10 ⁻⁰⁷	2,0x10 ⁻⁰⁶	0,999
Sb	121	2,0x10 ⁻⁰⁴	5,0x10 ⁻⁰⁴	6,1x10 ⁻⁰⁷	2,0x10 ⁻⁰⁶	0,999
Pt	196	7,3x10 ⁻⁰⁵	2,0x10 ⁻⁰⁴	6,1x10 ⁻¹¹	2,0x10 ⁻¹⁰	0,998
Pb	208	1,0x10 ⁻⁰³	2,0x10 ⁻⁰³	2,0x10 ⁻⁰⁶	5,2x10 ⁻⁰⁶	0,999

5.7. Dados meteorológicos

Foram avaliadas as seguintes variáveis meteorológicas: precipitação pluviométrica (mm), temperatura (°C), umidade relativa do ar (%), velocidade do vento (m s^{-1}), direção do vento (Graus), radiação solar (kJ m^{-2}), pressão (hPa). Os dados deste estudo foram fornecidos pela estação meteorológica operada pelo INMET no Forte de Copacabana (22° 54' 13" S ,43° 12' 35" O) para os anos de 2019 e 2020. Esses dados meteorológicos estão disponíveis digitalmente em séries históricas no site nacional BDMEP (Banco de dados meteorológicos) de busca *bdme.inmet.gov.br*. O editor Microsoft Excel foi utilizado como também *Software R Studio* (FRIENDLY, 2002; KASSAMBARA, 2019; COSTEIRO et al., 2019) com pacotes *GGplot2*, *GGally*, *CorrPlot*, *Corrgram*, *Dplyr*.

5.8. Análise estatística

Como primeira etapa houve a verificação da normalidade do banco de dados amostral dos poluentes monitorados pela estação automática (MP_{10} , SO_2 , CO , O_3), no período do *Réveillon* (2015-2018), através do teste de Shapiro-Wilk. Em seguida, para o cálculo da diferença dos resultados obtidos entre os dias 31/12 e 01/01, foi utilizado o teste de Wilcoxon, com nível de confiança de 95 %.

Na segunda etapa foram realizadas as estatísticas descritivas para as concentrações dos analitos iônicos determinados por CI, como para as espécies elementares determinadas por ICP-MS. Após isso, foram testadas as correlações paramétricas e não paramétricas entre as concentrações dos íons e dos elementos contidos no $\text{MP}_{2,5}$ monitorados pela estação semiautomática de Copacabana.

6 RESULTADOS

6.1. Poluentes atmosféricos

As análises realizadas neste item se referem aos poluentes atmosféricos MP_{10} , SO_2 , CO e O_3 monitorados pela estação automática de Copacabana operada pela SMAC durante os *Réveillons*.

6.1.1. Análise descritiva

Dentro do intervalo de 24 h o banco amostral apresentou dados faltantes para os poluentes MP_{10} , SO_2 , CO , O_3 no dia 31/12/2018, devido a falha no equipamento, por esta razão eles não serão apresentados nas Figuras 1 a 4. Na Figura 1 estão os gráficos dos dias 31/12 e 01/01, respectivamente, para o MP_{10} nos *Réveillons* de 2015 a 2018.

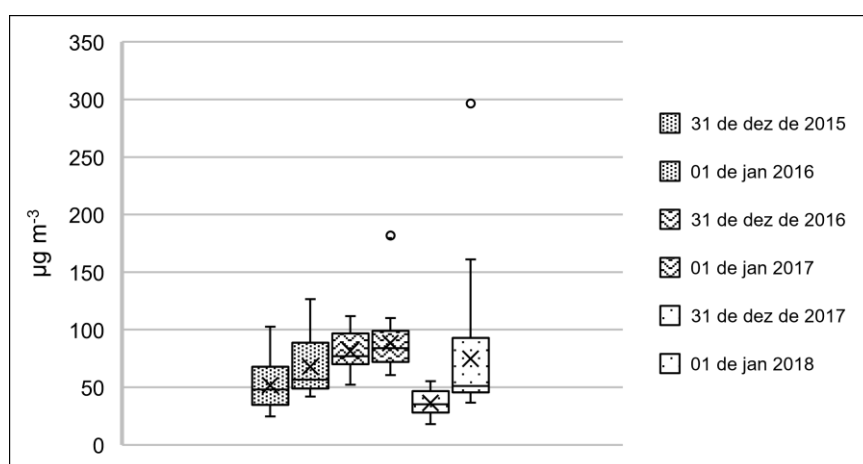


Figura 1. Gráfico descritivo contendo os valores mínimos, máximos, primeiro quartil, segundo quartil, terceiro quartil, em alguns casos valores discrepantes (outliers), e a média num intervalo de 24 h, MP_{10} nos dias 31/12 e 01/01 de 2015 a 2018.

No dia 01/01/2018 o valor máximo obtido para concentração horária de MP_{10} , foi $297 \mu g m^{-3}$. No dia 31/12/2017 o valor mínimo foi $18 \mu g m^{-3}$, para concentração horária de MP_{10} . A diferença estatística entre os dias, antes e após o *Réveillon* foi testada através do teste de Wilcoxon.

Na Figura 2 estão os gráficos da concentração de SO_2 , num intervalo de 24 h, para os dias 31/12 e 01/01 nos *Réveillons* de 2015 a 2018.

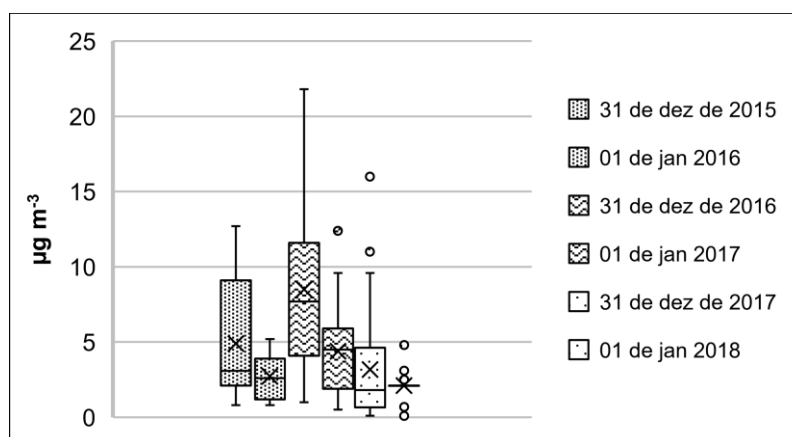


Figura 2. Gráfico descritivo contendo os valores mínimos, máximos, primeiro quartil, segundo quartil, terceiro quartil, em alguns casos valores discrepantes (outliers), e a média num intervalo de 24 h, SO₂ nos dias 31/12 e 01/01 de 2015 a 2018.

A concentração média diária de SO₂ variou de 4 a 9 µg m⁻³ nos dias 31/12 e de 3 a 5 µg m⁻³ nos dias 01/01. Em estudos com poucas observações, como neste caso pode a média não representar a verdadeira distribuição amostral. Por isso, neste tópico são mostrados os quartis das concentrações, num intervalo de 24 h. E só então, testada as diferenças entre os dias 31/12 e 01/01 pelo teste de Wilcoxon. Ao aferir que nas passagens de ano de 2015-2016 e 2016-2017 o dia 31/12 apresentou maior média horária quando comparado com dia 01/01 sem considerar como acontece a distribuição sob a curva gaussiana, em que o pressuposto da normalidade é confirmado ou não, pode levar a conclusões equivocadas quanto a fonte emissiva do poluente. O valor máximo obtido para concentração horária em 31/12/2016 foi 22 µg m⁻³. O SO₂ está associado a poluição advinda de fontes antrópicas, em específico, a queima de combustíveis fósseis em zonas urbanas (PIMENTEL; ARBILLA, 1997; CARDOSO; FRANCO, 2002). Na Figura 3 estão os gráficos da concentração de CO para os *Réveillons* de 2015-2018 com as descrições horárias, num intervalo de 24 h.

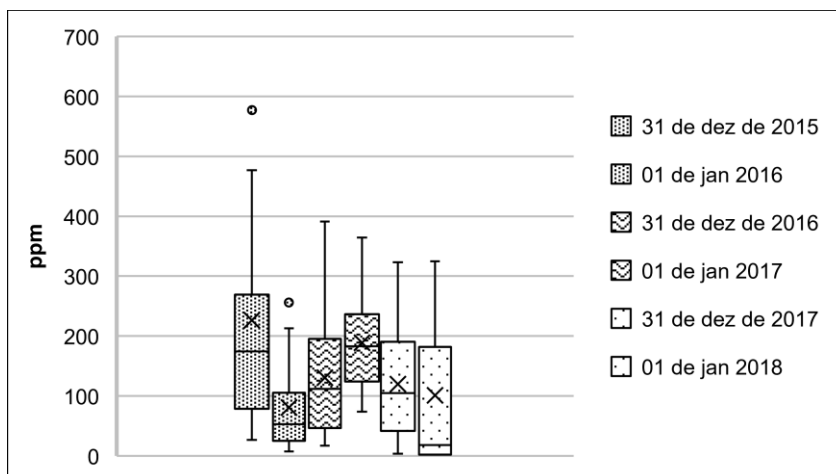


Figura 3. Gráfico descritivo contendo os valores mínimos, máximos, primeiro quartil, segundo quartil, terceiro quartil, em alguns casos valores discrepantes (outliers), e a máxima média do CO num intervalo de 24 h, nos dias 31/12 e 01/01 de 2015 a 2018.

A Figura 3 mostra a concentração média de CO num intervalo de 8 h e como variou: de 124 a 224 ppm no dia 31/12 e de 63 a 193 ppm no dia 01/01. O intervalo legislado está relacionado a persistência dele na atmosfera. Esse poluente é secundário, assim como ozônio troposférico. De forma interessante, esse poluente tem máximas horárias destacadas tanto nos dias 31/12/2015 (589 ppm), 31/12/2016 (391 ppm), 31/12/2017 (324 ppm), como nos dias 01/01/2016 (256 ppm), 01/01/2017 (364 ppm), 01/01/2018 (325 ppm). A diferença entre os dias 31/12 e 01/01 é testada pelo teste de Wilcoxon. Na Figura 4 estão os gráficos boxplot dos dias 31/12 e 01/01 entre os anos de 2015 a 2018, com as descrições horárias do O₃ troposférico, num intervalo de 24h.

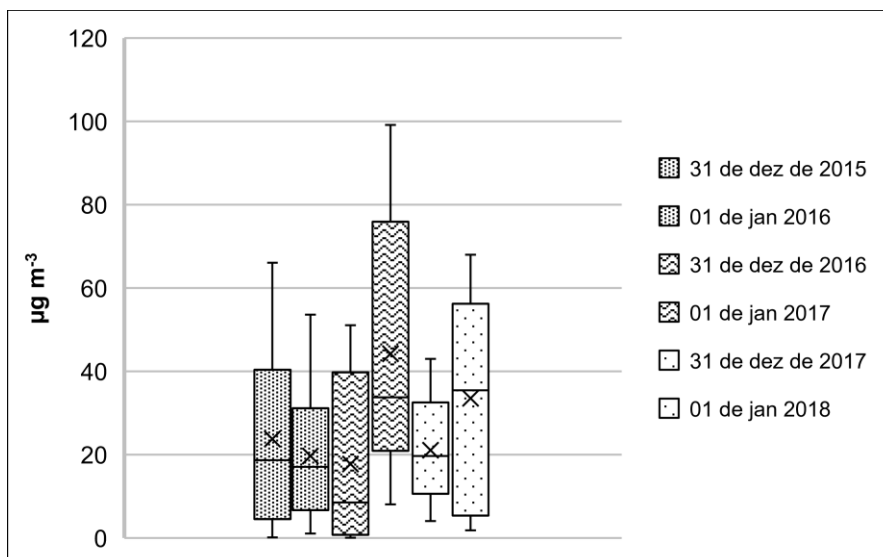


Figura 4. Gráfico descritivo contendo os valores mínimos, máximos, primeiro quartil, segundo quartil, terceiro quartil, em alguns casos valores discrepantes (outliers), e a máxima média do O_3 num intervalo de 24 h, nos dias 31/12 e 01/01 de 2015 a 2018.

A concentração média de O_3 num intervalo de 8 h variou de 49 a 37 $\mu\text{g m}^{-3}$ no dia 31/12 de 35 a 70 $\mu\text{g m}^{-3}$ no dia 01/01. Na passagem de ano de 2016-2017 a maior máxima horária foi observada, no dia 31/12/2016, às vésperas da queima de fogos, 99 $\mu\text{g m}^{-3}$. As medianas dos dias 31/12 e 01/01 são próximas na passagem de ano de 2015-2016. Nas passagens dos anos seguintes, (2016-2017) e (2017-2018), a mediana do dia 01/01 teve valor maior, assim como a média aritmética.

6.1.2. Análise quantitativa (testes não paramétricos)

Para confirmar se houve diferenças significativas entre as concentrações médias dos dias 31/12 e 01/01 nos anos de 2015-2016, 2016-2017, 2017-2018 usou-se o teste de Wilcoxon. Entretanto, antes disso foi necessário responder à duas perguntas: Os poluentes atmosféricos (MP_{10} , SO_2 , CO , O_3) são distribuídos de forma simétrica? Para responder a essa pergunta usou-se o teste de Shapiro Wilk. Diante desta informação, qual teste estatístico seria o mais adequado para avaliar se há diferença entre as concentrações diárias do dia 31/12 com o dia 01/01?

Muitos estudos apontam dúvidas sobre qual teste é o mais eficiente para obter a melhor resposta em relação a um conjunto amostral. Para Fay & Proschan (2010), precisa-se adotar uma rota ao assumir algumas hipóteses sobre o conjunto de dados amostrais.

Para verificar a ocorrência de valores muito diferentes dos demais, seja maior ou menor de um mesmo conjunto responsável por um viés do valor médio em direção a esse valor destoante, determina-se o quanto esses dados estão dentro da curva gaussiana, e classificados como normais. Os dados amostrais, por meio dos testes de normalidade, determinam o quanto os conjuntos de dados seguem uma distribuição normal ou não.

Neste sentido, o teste de Shapiro-Wilk foi utilizado, com um nível de confiança de 95 %, ao conjunto de dados horários monitorados entre os dias 31/12 e 01/01 das passagens de ano de 2015-2016, 2016-2017, 2017-2018 para verificação do tipo de distribuição amostral dos dados. Além disso, foram gerados também os histogramas desses dados e o gráfico dos quantis teóricos e amostrais (Q-Q) como descrito na Figura 5.

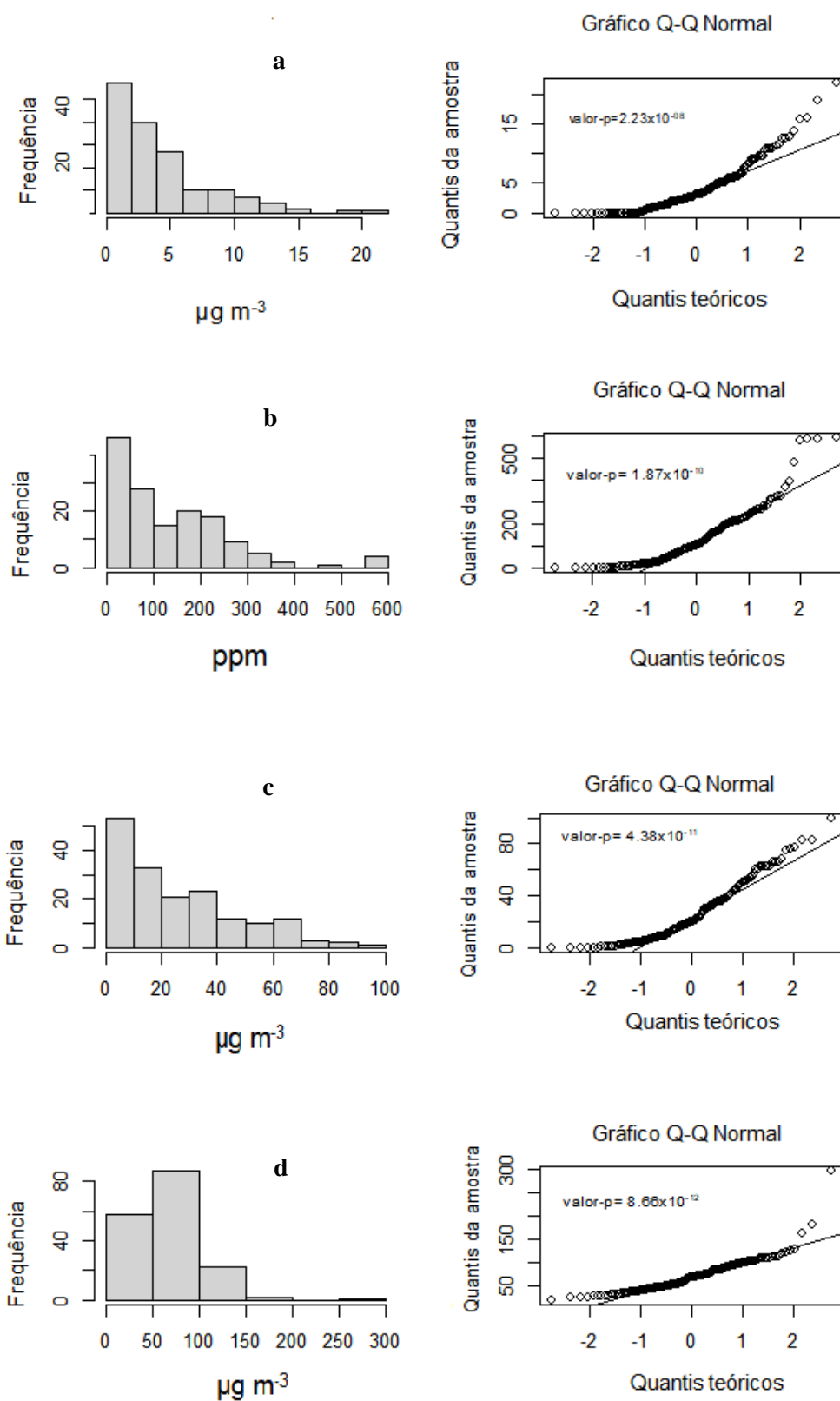
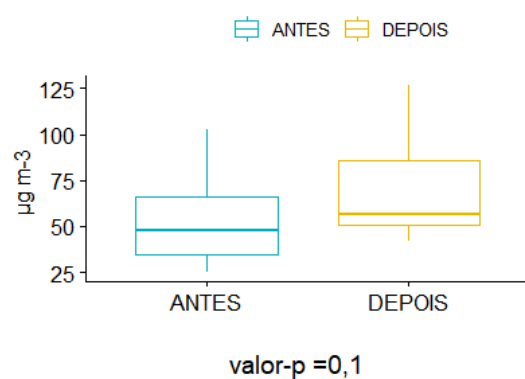


Figura 5. Histogramas e gráficos Q-Q contendo a curva teórica dos seguintes poluentes: (a) SO_2 , (b) CO , (c) O_3 e (d) MP_{10} para os dados horários dos dias 31/12 a 01/01 dos anos de 2015 a 2018.

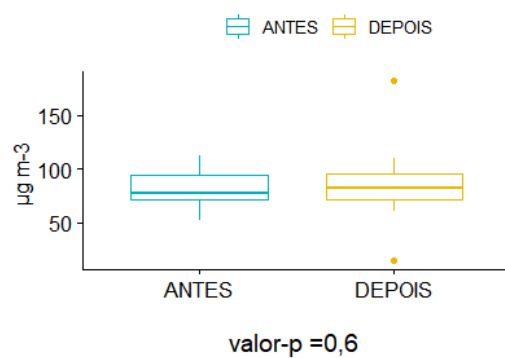
O conjunto de dados amostrais de todos os poluentes atmosféricos (SO_2 , CO , O_3 , MP_{10}) monitorados em Copacabana se distribuíram de forma assimétrica nos histogramas, confirmados com os valores de p menores que 0,05 quando aplicado o teste de Shapiro Wilk, o que indica que os dados são não paramétricos, ou seja, não seguem uma distribuição normal. Para atender a uma distribuição normal, características como simetria em torno da média, caudas encontrarem o eixo x no infinito, e a média, a mediana e a moda devem ser coincidentes (KAPUSTA; RODRIGUES, 2009).

Além disso, os gráficos Normal Q-Q de cada poluente (Figura 5a), (Figura 5b), (Figura 5c), (Figura 5d) apresentam proporções dos dados originais com desvios em comparação com os quantis de distribuição normal. Esperava-se que os dados não seguissem a distribuição normal, por serem dados ambientais advindos tanto de fontes antropogênicas quanto naturais.

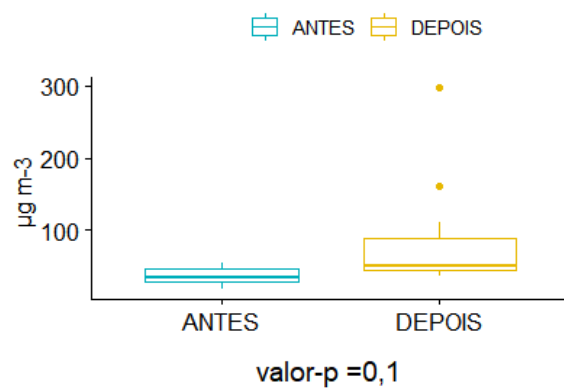
A escolha do teste para verificação da diferença entre as concentrações dos dias 31/12 e 01/01, veio da constatação estatística anterior, as medições não são modeladas pela distribuição de probabilidade de Gauss (conhecida com distribuição normal). O teste de Wilcoxon como um método não paramétrico, é uma opção válida estatisticamente, para comparação de duas amostras pareadas, como mostrado na Figura 6 para o MP_{10} . Nomeia-se os dias 31/12 (ANTES) e 01/01(DEPOIS) para os quatro poluentes (MP_{10}), (SO_2), (CO) e (O_3).



(a)



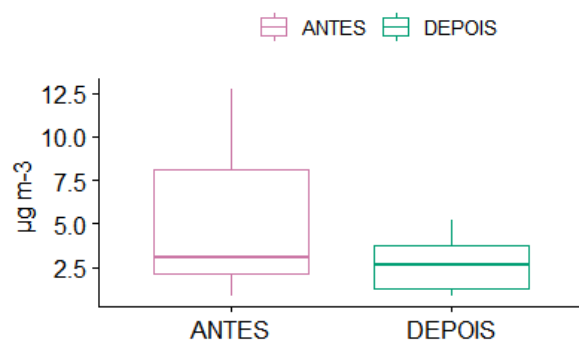
(b)



(c)

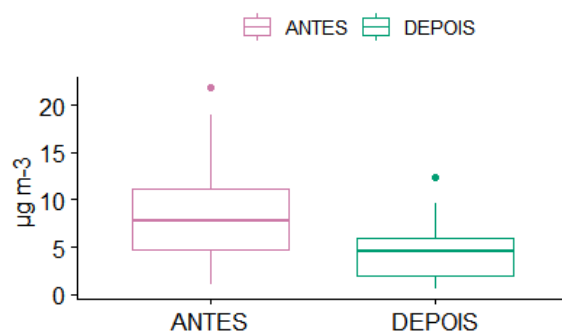
Figura 6. Teste de Wilcoxon para diferenciação estatística entre as concentrações diárias de MP₁₀ nos *Réveillons* de: (a) 2015-2016, (b) 2016-2017, (c) 2017-2018.

Nenhuma diferença estatística significativa foi observada entre os dias, considerando o valor- $p > 0,05$. Ou seja, quando as concentrações dos dias 31/12 e 01/01 são comparadas estatisticamente pressupõe que dois grupos não tenham diferenças significativas, e logo a hipótese nula, nessas condições é aceita. Mediante o teste, (Figura 6a), (Figura 6b), (Figura 6c), foi observada a aceitação da hipótese nula. As duas populações amostrais são semelhantes. Essa observação indica que, em dias normais, já há a presença de fontes emissivas desse poluente no local. Nos dias 01/01 esperava-se um comportamento diferenciado, devido a queima de fogos. Os resultados do teste de Wilcoxon para SO_2 entre os anos 2015-2016, 2016-2017, 2017-2018 são mostrados na Figura 7.



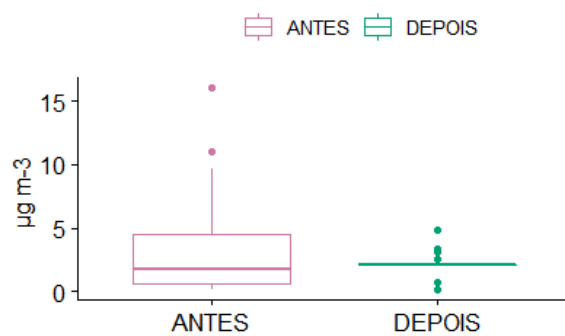
valor-p = 0,01

(a)



valor-p = 0,01

(b)



valor-p = 0,75

(c)

Figura 7. Teste de Wilcoxon para diferenciação estatística entre as concentrações diárias de SO₂ nos *Réveillons* de: (a) 2015-2016, (b) 2016-2017, (c) 2017-2018.

Para as concentrações SO_2 houve diferença estatística, p -valor $< 0,05$, (Figura 7a), (Figura 7b) entre os dias 31/12 e 01/01 nas passagens de ano 2015-2016 e 2016-2017. Já para passagem de 2017-2018 (Figura 7c), não houve diferença estatística. No dia 01/01, esperava-se uma diminuição na concentração, por ser datado como feriado. Talvez o SO_2 verificado no dia 01/01 (Figura 7c) seja oriundo da queima de fogos e tenha sido equivalente ao emitido pelos veículos no dia 31/12, e por isso a semelhança estatística entre os dias 31/12 e 01/01. Os testes de Wilcoxon para o CO nas passagens de ano de 2015-2016, 2016-2017, 2017-2018 são mostradas na Figura 8.

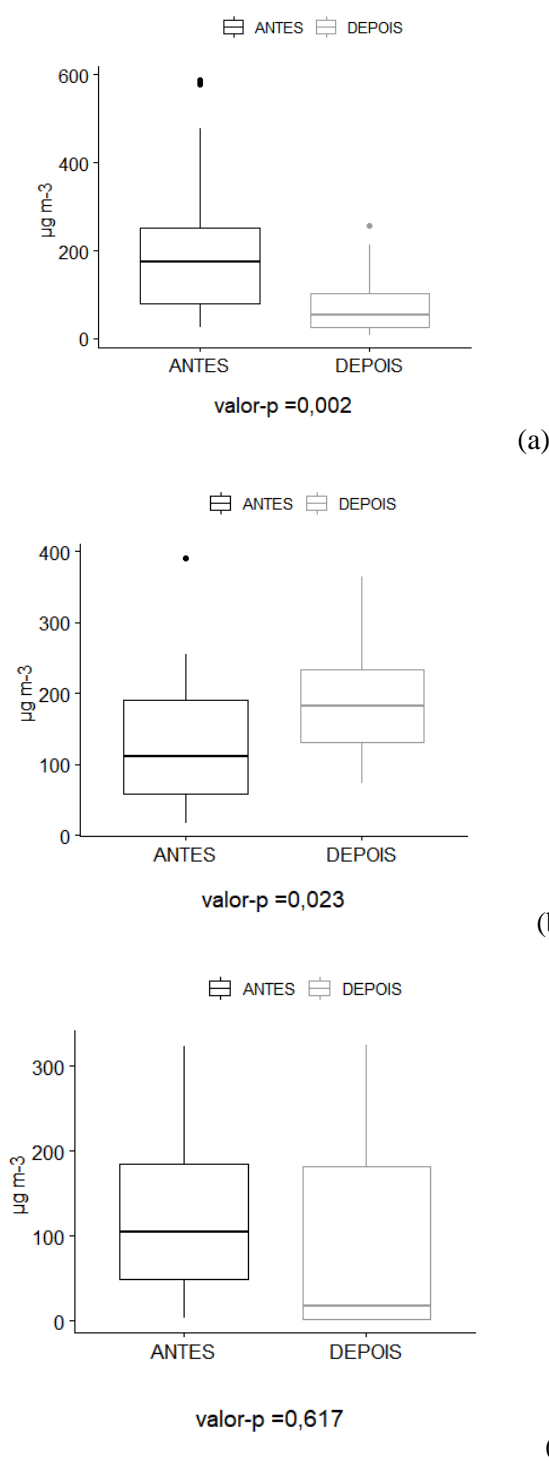


Figura 8. Teste de Wilcoxon para diferenciação estatística entre as concentrações diárias de CO nos *Réveillons* de: (a) 2015-2016, (b) 2016-2017, (c) 2017-2018.

Verificou-se diferenças significativas nas concentrações de CO entre os anos 2015-2016 e 2016-2017. A concentração no dia 01/01 foi maior comparada ao dia 31/12 na passagem de ano de 2016-2017. No *Réveillon* entre 2017-2018 (Figura

8c) os dias 31/12 e 01/01 não apresentaram diferença estatística na concentração diária, apresentando p -valor $> 0,05$, assim como observado para o SO_2 , diferenças estatisticamente significativas nos *Réveillons* entre 2015-2016 e 2016-2017 (Figura 8a) e (Figura 8b), e semelhança estatística para a passagem de 2017-2018 (Figura 8c). Embora esses dois poluentes CO e SO_2 tenham associação direta às emissões urbanas (MAIA; NETTO; DA COSTA, 2019), eventos pontuais como a queima de fogos de artifício pode perturbar o equilíbrio de espécies químicas presentes na atmosfera, mantendo as altas concentrações destes poluentes na atmosfera num ambiente já afetado pelas emissões veiculares.

Os resultados do teste de Wilcoxon para O_3 troposférico entre os anos de 2015-2016, 2016-2017, 2017-2018 são mostrados na Figura 9.

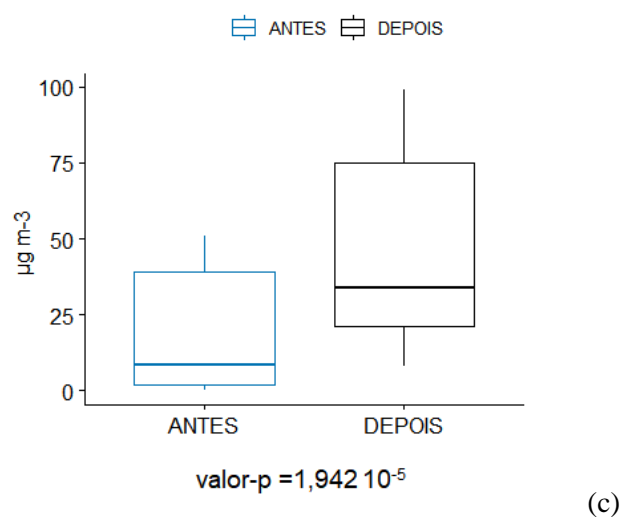
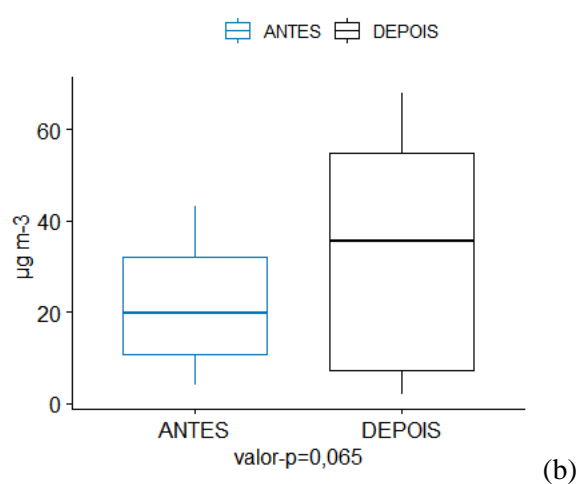
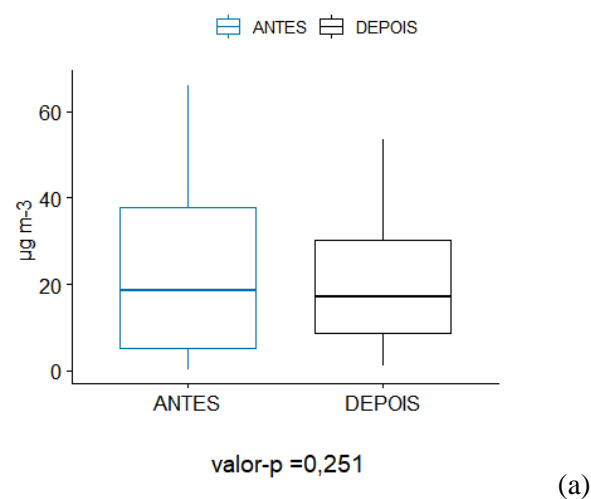
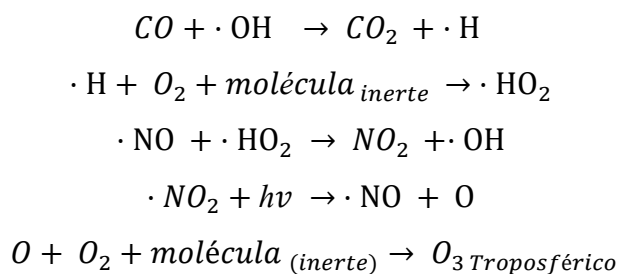


Figura 9. Teste de Wilcoxon para diferenciação estatística entre as concentrações diárias de O₃ nos *Réveillons* de: (a) 2015-2016, (b) 2016-2017, (c) 2017-2018.

Nas passagens entre 2015-2016 e 2017-2018 não houve diferença estatística (Figura 9a) e (Figura 9b) mediante ao valor-p > 0,05.

A diferença significativa nas concentrações de O₃ foi entre os anos 2017-

2018, sendo que o dia 01/01 apresentou maior concentração (Figura 9c). Esse poluente por ser fotoquímico com precursores radicalares, e comum em zonas com emissões de fontes antrópicas, pode envolver reações com radicais e CO (JACOBSON, 2005);(STELSON; SEINFELD, 2007);(FIORE; NAIK; LEIBENSPERGER, 2015):



Em esfera nacional, o CONAMA pela Lei N° 6938/81 estabelece normas, critérios e padrões de manutenção da qualidade do meio ambiente, com vista ao uso dos recursos ambientais. O padrão primário para MP₁₀ para a média de 24 horas não foi excedido em nenhum *Réveillon* quando confrontados com a legislação nacional (120 µg m⁻³), (CONAMA, 2018). Pela legislação brasileira, o padrão diário para SO₂ (125 µg m⁻³) e padrão de 8 h para O₃ (140 µg m⁻³) também não foram violados no período do estudo. Porém, de acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), cujos padrões foram atualizados em 2021, as concentrações médias diária de MP₁₀ e CO ultrapassaram os novos valores: MP₁₀ (45 µg m⁻³ - 24 h); SO₂ (40 µg m⁻³ 24 h); O₃ (100 µg m⁻³ 8 h) e CO (10 ppm - 8 h).

6.2. MP_{2,5}

6.2.1. Concentração de MP_{2,5}

De fevereiro a abril as concentrações médias mensais de MP_{2,5} variaram de 5 a 7 µg m⁻³. Nesse período foram registrados os maiores volumes de chuva. A partir de maio as precipitações pluviométricas diminuíram e as concentrações médias mensais de MP_{2,5} aumentaram, variando de 7 a 15 µg m⁻³. As concentrações diárias de MP_{2,5}, ao longo do ano de 2019 não excedeu os limites de qualidade do ar nacional num intervalo de 24h (60 µg m⁻³) (CONAMA, 2018). Em dezembro a

concentração diária teve mínimo e máximo de 1 e 9 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. E no dia 01 de janeiro de 2020, após a queima de fogos do dia 31 de dezembro de 2019, a concentração diária foi de 48 $\mu\text{g m}^{-3}$, que também não excedeu o padrão legislador nacional da qualidade do ar. Para a média anual da concentração de $\text{MP}_{2,5}$ em 2019, o padrão de qualidade do ar vigente brasileiro (20 $\mu\text{g m}^{-3}$) não foi ultrapassado, sendo $9,6 \pm 10,9 \mu\text{g m}^{-3}$ e a mediana 7,0 $\mu\text{g m}^{-3}$. Em termos de proteção à saúde, a Organização Mundial da Saúde (OMS, 2021) recomenda o valor de 5 $\mu\text{g m}^{-3}$, como média anual, para redução de efeitos na saúde advindos de exposição ao $\text{MP}_{2,5}$. Os critérios referentes ao material particulado possuem parâmetros mais flexíveis para as concentrações de poluentes atmosféricos, em nível nacional. Os normativos refletem as possibilidades e necessidades de cada sociedade. Segundo Villares (2008), países urbanizados e industrializados centram suas legislações em questões mais complexas, como o combate à poluição do ar e da água. Mas países pobres, centram suas práticas restritivas apenas a conservação dos recursos naturais, deixando uma maior flexibilidade para infrações ambientais advindas de processos urbanísticos e industriais.

6.2.2. Composição química do $\text{MP}_{2,5}$

As espécies iônicas e elementares determinadas no $\text{MP}_{2,5}$ ao longo de 2019, em Copacabana estão nas Tabelas 10 e 11, respectivamente.

Tabela 10. Estatística descritiva das concentrações iônicas determinadas no MP_{2,5}, Copacabana no ano de 2019.

	Na⁺	K⁺	Mg⁺²	Ca⁺²	CH₃COO⁻²	CHOO⁻	Cl⁻	NO₃⁻	SO₄⁻²	CH₂(COO)₂⁻²	C₂O₄⁻²
[µg m⁻³]											
Mín	0,97	0,11	0,001	0,14	0,03	0,04	0,26	0,07	0,23	0,01	0,18
Má x	1,82	0,37	0,045	0,42	0,11	0,08	2,25	6,39	3,17	0,17	1,11
Média	1,14	0,17	0,010	0,21	0,04	0,10	1,00	0,68	1,21	0,07	0,36
DP	0,15	0,08	0,004	0,10	0,15	0,01	0,25	0,41	0,57	0,041	0,13
Mediana	1,06	0,12	0,013	0,15	0,04	0,06	0,96	1,05	0,07	0,07	0,33

Tabela 11. Estatística descritiva das concentrações elementares determinado no MP_{2,5}, Copacabana no ano de 2019.

	V	Ni	Cu	Rb	Sr	Mo	Cd	Sn	Sb	Pt	Pb
[µg m⁻³]											
Mín	0,0003	0,0005	0,0188	0,0006	0,0043	0,0001	0,0001	0,0004	0,0001	0,0004	0,0005
Máx	0,0083	0,0099	0,1775	0,0028	0,0253	0,0116	0,0011	0,0039	0,0057	0,0084	0,0148
Média	0,0020	0,0017	0,0465	0,0012	0,0115	0,0008	0,0002	0,0012	0,0007	0,0021	0,0021
DP	0,0017	0,0018	0,0294	0,0004	0,0056	0,0019	0,0002	0,0009	0,0011	0,0016	0,0023
Mediana	0,0014	0,0011	0,0386	0,0011	0,0106	0,0001	0,0001	0,0008	0,0004	0,0016	0,0015
N °	38	26	38	39	31	38	39	25	25	39	34

Dentre os íons presentes no MP_{2,5}, a maior média anual entre os cátions foi do Na⁺ ($1,14 \pm 0,15 \mu\text{g m}^{-3}$) e do SO₄²⁻ ($1,21 \pm 0,57 \mu\text{g m}^{-3}$) entre os ânions, atribui-se a influência do *spray* marinho no local (GIODA et al., 2011 ; MACCACHERO; TAVARES, 2017). O solo é rico em espécies como cálcio e magnésio, além disso, a ressuspensão favorece diretamente a presença dessas espécies nas partículas grossas observadas na atmosfera, porém não se descarta a influência dessas nas partículas de menores diâmetros (SANTOS & REIS JR., 2011).

Em ordem decrescente, a concentração média anual dos demais ânions foi Cl⁻ ($1,0 \pm 0,25 \mu\text{g m}^{-3}$), seguido do NO₃⁻ ($0,68 \pm 0,41 \mu\text{g m}^{-3}$) e do C₂O₄²⁻ ($0,36 \pm 0,13 \mu\text{g m}^{-3}$). Os íons NO₃⁻ e SO₄²⁻ estão associados à queima de combustíveis e, geralmente, são encontrados em concentrações elevadas em centros urbanos, por serem emitidos por veículos (BERINGUI et al., 2021) .

Dentre os ânions derivados de ácidos orgânicos, o C₂O₄²⁻ foi detectado em maior concentração ($0,36 \pm 0,01 \mu\text{g m}^{-3}$). A presença de ácidos carboxílicos no material particulado pode ser de fontes primárias, tais como a queima de biomassa e combustíveis fósseis ou por fonte secundária, através da oxidação fotoquímica de ácidos graxos insaturados e cicloalcanos (ZHANG, Y. Y. et al., 2010).

Dentre os elementos determinados por ICP-MS, o Cu foi o metal com maior concentração média anual ($0,0465 \pm 0,0294 \mu\text{g m}^{-3}$) em 2019. De acordo com Harrison (2013), o Cu é um elemento marcador de fonte de emissão veicular em zonas urbanas. Esse comportamento foi também observado por Silva, 2019 em estudos próximos a rodovias. Devido a localização do ponto de amostragem, o Cu presente nas amostras é provavelmente oriundo do tráfego veicular.

O Sr foi o segundo elemento com maior concentração média anual ($0,0115 \pm 0,0056 \mu\text{g m}^{-3}$). Este elemento tem origem natural, vinculado a maciços de pedras e pedreiras (SEGUNDA & MATTOS, 2010); SANTOS & REIS JR., 2011). O bairro de Copacabana está localizado ao sul do maciço da Tijuca com restingas e tombolos ao seu redor, o que pode estar contribuindo para esse fato. O correlograma (FRIENDLY, 2002) mostra as correlações lineares e não lineares (FRIENDLY, 2002) entre as espécies determinadas por CI como por ICP-MS. As cores vermelha e azul representam indicador negativo (-1) e positivo (+1), respectivamente. As cores entre esses dois extremos estão entre -1 e +1 (Figura 10).

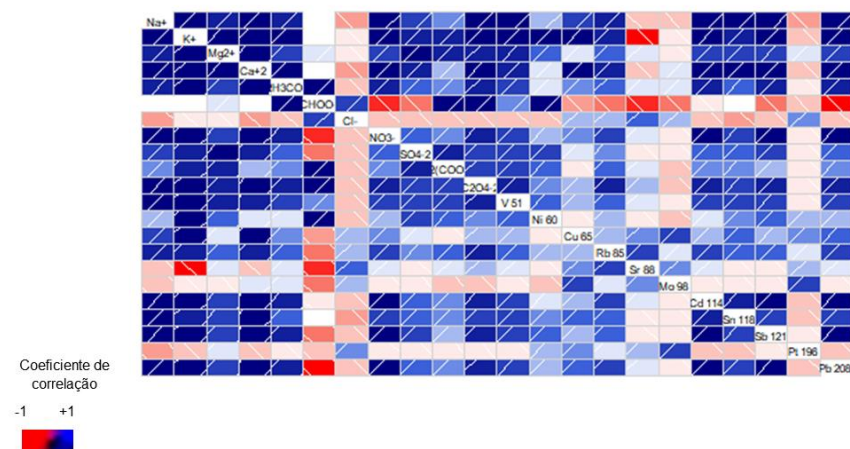


Figura 10. Correlograma entre as espécies determinadas no MP_{2,5} coletado em Copacabana no ano de 2019 (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, C₂H₃O₂⁻, CHOO⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, CH₂(COO)₂²⁻, C₂O₄²⁻, V, Ni, Cu, Rb, Sr, Mo, Cd, Sn, Sb, Pt e Pb)

O CHOO^- apresenta uma relação positiva (azul escuro) e com intensidade significativa com o Cl^- como também com o $\text{CH}_3\text{COO}^{2-}$, e com o $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Os dois ânions derivados dos ácidos, CHOO^- e CH_3COO^- tendem a aumentar a acidez da atmosfera. A dinâmica do formiato na atmosfera está relacionada a processos secundários catalisados por emissões veiculares. Tanto o CHOO^- , como o acetato $\text{C}_2\text{H}_3\text{COO}^-$, apresentam um comportamento similar, o que sugere a possibilidade de uma mesma fonte de emissão (SOUZA et al., 1997).

A relação do Cl^- com NO_3^- e SO_4^{2-} é negativa. O SO_4^{2-} e o NO_3^- contribuem para diminuição do Cl^- , pois quando protonados reagem com as partículas de NaCl (JACOBSON, 2005).

A relação entre o Cu e Sr (azul claro) positiva e de pouca intensidade significativa, pode ser inferido que o Cu venha de uma fonte e Sr de outra. Como já discorrido, sendo então o Cu advindo de fonte predominantemente antrópica e Sr de fonte predominantemente natural. Nota-se uma relação de intensidade significativa (azul escuro) entre Ni e CHOO^- , ao longo do ano em Copacabana. As duas espécies (elementar e iônica) são considerados marcadores de fontes antrópicas. O Ni assim como o V estão relacionados ao óleo bruto e derivados do petróleo, como também a produtos refinados (MILLER, 2015).

Na rotina das zonas urbanas fica perceptível os dias classificados como “feriados” e “dias comuns”. Nos feriados há uma tendência na redução de emissões industriais e veiculares. A véspera do *Réveillon* em Copacabana é considerada um dia comum e o dia 01/01 é classificado como feriado. Para entender se houve diferença significativa ou de composição química, foram comparadas amostras de $\text{MP}_{2.5}$ do dia 01/01 (feriado) com os dias 04/12/2019, 22/12/2019, 28/12/2019, 01/01/2020 e 09/01/2020 (dias comuns) (Tabela 12).

Tabela 12. Composição química do MP_{2,5} em dias alternados e *Réveillon*.

Elementos/íons	MP _{2,5} [ng m ⁻³]				
	04/12/2019	22/12/2019	28/12/2019	01/01/2020	09/01/2020
	(dia comum)	(dia comum)	(dia comum)	(feriado)	(dia comum)
V	14	0,8	0,7	<LD	0,4
Ni	0,7	<LD	0,8	<LD	<LD
Cu	177,5	30,7	19,8	19,7	30,6
Rb	1,2	0,6	1	0,6	0,9
Sr	19	<LD	4	6	<LD
Mo	11,6	1,3	1,3	0,8	2,2
Cd	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Sn	0,7	<LD	<LD	0,4	<LD
Sb	0,1	<LD	<LD	<LD	0,5
Pt	6,6	0,5	3,3	2,4	1,7
Pb	<LD	1	1	2	3
Na⁺	972	<LD	<LD	1008	1008
K⁺	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Mg²⁺	9	17	8,6	8,7	15
Ca²⁺	151	<LD	<LD	<LD	<LD
CH₃COO⁻	<LD	<LD	<LD	<LD	40
Cl⁻	1100	1020	670	890	870
NO₃⁻	<LD	<LD	160	120	830
SO₄²⁻	620	1630	660	790	1890
CH₂(COO)₂²⁻	<LD	20	220	<LD	10
C₂O₄²⁻	<LD	290	<LD	<LD	190

Três elementos repetem a posição nos “dias comuns” 04/12, 22/12, 28/12 e 09/01, V, Cd e Cu. No dia 01 de janeiro de 2020 foram observados, em forma decrescente, Cu> Sr>Pt>Pb>Mo>Rb>Sn>Cd. Cu, Sr e Pt são observados nos dias 28/12 e 01/01. No dia 01 de janeiro de 2020 foram observados, em forma decrescente, Cu> Sr>Pt>Pb>Mo>Rb>Sn>Cd. Cu, Sr e Pt são também observados em destaque nos dias 28/12 e 01/01.

O Pb no dia 01/01 não pôde ser atribuído aos resquícios de sais de Pb usados nos fogos de artifício, pois no dia 09/01 observou-se nessa mesma região concentrações próximas as que foram determinadas no dia 01/01. Além disso, a Associação Americana de Pirotecnia proibi o uso do Pb nos fogos de artifício (LICUDINE et al., 2012; DICKERSON et al., 2017), porém a maioria dos fogos são importados da China, portanto não sabe-se como essas empresas chinesas atendem às recomendações internacionais.

A presença do Cu e do Sr são notáveis durante todo o ano cujas fontes são, predominantemente, antrópicas e naturais. O elemento Cd poderia ser considerado componente dos fogos de artifício (LICUDINE et al., 2012) se estivesse em maior concentração do que nos outros dias, como aconteceu com o Sn único elemento presente no dia 01/01 e ausente nos outros dois dias.

Observa-se que espécies advindas de tráfego veicular, em zonas urbanas tendem a diminuir quando ocorrem feriados, como no caso do V. Como já discorrido, o Cd foi encontrado tanto nos 28/12 e 09/01 como no dia 01/01. O cádmio está relacionado ao tráfego veicular advindo do desgaste dos pneus (JACOBSON, 2005a). O Sn é empregado em ligas metálicas mais sofisticadas, como soldagem de dispositivos eletrônicos e equipamentos audiovisual (LIMA, 2019). É possível discriminar duas fontes distintas para esses dois metais, (Anexo) Cd e Sn, ($r = 0,77$) pela relação não linear, tendo em vista a data em que o material particulado fino foi coletado.

Correlações positivas fortes foram obtidas para Sb e Pb ($r = 0,967$); Cd e Pb ($r = 0,930$); Sb e Cd ($r = 0,933$) (Anexo). Pb apesar de não compor mais a gasolina brasileira, ele é considerado um marcador geológico do petróleo, indicando que derivados fósseis estão presentes (VENTURA et al, 2019). O Sb é empregado amplamente na indústria plástica, medicamentosa e pirotécnica na mistura de pólvora (SILVA, 2014).

No dia 01 de janeiro de 2020 foram observadas as seguintes espécies iônicas em forma decrescente, $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+}$. Segundo Brink et al. (2019), os íons NO_3^- e SO_4^{2-} estiveram presentes na composição do material particulado coletado durante a queima de fogos no Ano Novo holandês. Para W. Li et al. (2013) esses mesmos íons também foram relacionados à queima de fogos no Ano Novo chinês.

Para os dias **04/12**, $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, **22/12**, $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-} > \text{Mg}^{2+}$ **28/01**, $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+}$, e **09/01** $\text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$. A concentração de NO_3^- (120 ng m^{-3}) foi menor no dia 01/01, enquanto a de Cl^- (89 ng m^{-3}) foi maior concentração quando comparada com os dias 28/12 e 09/01. No dia 01/01 destaca-se a significativa presença de Cl^- e Na^+ , pela influência do *spray* marinho e a ausência de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{COO}^-$, CHOO^- e $\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$.

7 Conclusão

Diante a limitação de coleta, que contou com uma unicata de $MP_{2,5}$ (01/01/2020) durante o Réveillon em Copacabana para análises de composição química, não foi possível atribuir nenhuma espécie elementar ou iônica aos resquícios da queima de fogos de artifício.

Ao comparar as médias diárias e anuais do $MP_{2,5}$ coletado durante o ano de 2019 com os padrões nacionais de qualidade do ar, verificou que não houve violação, mas segundo os valores recomendados pela OMS, a qualidade do ar está inapropriada. As espécies elementares e iônicas determinadas por ICP-MS e CI, respectivamente, indicaram predominância de fontes veiculares e naturais na composição química do material particulado coletado ao longo do ano de 2019.

Para os dias 31/12 e 01/01, no período de 2015 a 2018, foram testadas as diferenças estatísticas significativas entre as medidas de tendência central das concentrações dos poluentes atmosféricos MP_{10} , SO_2 , CO e O_3 , pelo teste de Wilcoxon. Mediante, o conjunto de dados assimétrico, verificado pelo teste de Shapiro-Willk. Esses testes podem ser usados como ferramentas exploratória.

8 Referências Bibliográficas

ALVES, Ieda Maria. Lexicologia – Uma Entrevista Com Ieda Maria Alves. v. 17, n. 17, p. 430–442, 2011 .LEXICOLOGIA. ISSN:1678-8931. **ReVEL**, v. 9, n. 17, 2011. [www.revel.inf.br].

ANVISA. Resolução da diretoria colegiada - RDC nº 166, de 24 de Julho de 2017. Ministério da Saúde , v. 2017, p. 1–21, 2017. **Critérios para a validação de métodos analíticos**. (Publicada no DOU nº141, de 25 de julho de 2017)Disponívelem:<http://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401>.

ATKINSON, R. (2000) Atmospheric Chemistry of VOCs and NOx. **Atmospheric Environment**, 34, 2063-2101. DOI:10.1016/S1352-2310(99)00460-4.

BALCAEN, Lieve et al. Inductively coupled plasma - Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): A powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra)trace elements - A tutorial review. **Analytica Chimica Acta**, v. 894, p. 7–19, 2015- ISSN:18734324. DOI: 10.1016/j.aca.2015.08.053.

BARMAN, S. C. et al. Ambient air quality of Lucknow City (India) during use of fireworks on Diwali Festival. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 137, n. 1–3, p. 495–504, 2008.-ISSN: 01676369. DOI: 10.1007/s10661-007-9784-1.

BEIG, G. et al. Evaluating population exposure to environmental pollutants during Deepavali fireworks displays using air quality measurements of the SAFAR network. **Chemosphere**, v. 92, n. 1, p. 116–124, 2013. ISSN: 18791298- DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.02.043.

BERINGUI, Karmel 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. 737–754, 2021. ISSN: 01004042 -DOI: 10.21577/0100-4042.20170717.

BIBLIOGRÁFICAS, Referências Normativas e; CONCEITOS, Definições Pirotécnicas . (Corpo de Bombeiros Militar do Estado do Rio de Janeiro)-**CBMERJ** NT 5-02. v. 2019, p. 1–7, 2020.

BRINK, Harry; OTJES, René; WEIJERS, Ernie. Extreme levels and chemistry of PM from the consumer fireworks in the Netherlands. **Atmospheric**

Environment, v. 212, n. April, p. 36–40, 2019 INSS: 1352-2310- DOI: 10.1016/j.atmosenv.2019.04.046.

CARDOSO, Arnaldo Alves; FRANCO, Alexandre. Contribuição dos compostos reduzidos de enxofre no balanço global do estoque de enxofre ambiental. **Química Nova na Escola**, v. 15, n. 1, p. 219-223–41, 1992.

CARREIRA, André Mauro Chande. Agregação de dados com a metáfora da rosa dos ventos. Dissertação- **Universidade de Lisboa** - p. 89, 2017.

COSTA, Alexandre Araújo; PAULIQUEVIS, Theotonio. Aerossóis, nuvens e clima: resultados do experimento LBA para o estudo de aerossóis e microfísica de nuvens. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 24, n. 2, p. 234–253, 2009 ISSN: 0102-7786- DOI: 10.1590/s0102-77862009000200010. COLLINS; BRAGA; BONATO. Introdução a métodos cromatográficos. 7. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1997.

DA SILVA, Cláudio R. et al. Estimation of solar radiation by air temperature models for three regions of Minas Gerais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 281–288, 2012 ISSN: 18071929 - DOI: 10.1590/S1415-43662012000300008.

DE, Adriana; FREITAS, Marques; SOLCI, Maria Cristina. Caracterização do MP₁₀ e MP_{2,5} e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de londrina. **Quim. Nova, Vol. 32, No. 7, 1750-1754, 2009**.

DE CARVALHO, Rui M. et al. Determination of metals in Brazilian soils by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 8, 2015 ISSN: 15732959- DOI: 10.1007/s10661-015-4769-y.

DE SANTANA, Felipe Bachion et al. Experimento didático de quimiometria para classificação de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio combinado com análise discriminante por mínimos quadrados parciais: Um Tutorial, Parte V. **Química Nova**, v. 43, n. 3, p. 371–381, 2020 ISSN: 16787064 - DOI: 10.21577/0100-4042.20170480.

DICKERSON, Aisha S. et al. Concentrations of individual fine particulate matter components in the USA around July 4th. **Air Quality, Atmosphere and Health**, v. 10, n. 3, p. 349–358, 2017- ISSN: 18739326 -DOI 10.1007/s11869-016-0433-0

DOS REIS, Dayane Cristina Oliveira. Caracterização dos íons majoritários do material particulado da atmosfera de Ribeirão Preto, uma cidade canavieira do estado de São Paulo. p. 1–88, 2019. Dissertação de Mestrado- **Universidade de São Paulo**, apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP, São Paulo, 2019.

DREWNICK, Frank et al. Measurement of fine particulate and gas-phase species during the New Year's fireworks 2005 in Mainz, Germany. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 23, p. 4316–4327, jul. 2006- ISSN: 13522310- DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.03.040.

FAY, Michael P.; PROSCHAN, Michael A. Wilcoxon-Mann-Whitney or T-test? on assumptions for hypothesis tests and multiple interpretations of decision rules. **Statistics Surveys**, v. 4, p. 1–39, 2010. ISSN: 19357516 - DOI: 10.1214/09-SS051

FERREIRA, Aldo Pacheco; OLIVEIRA, Vinicius de. A qualidade do ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro: a saúde pública como elo central de articulação e suas implicações na gestão integrada saúde e ambiente. XVI, p.201 - Tese (Doutorado) – **Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca**, Rio de Janeiro, 2008.

FERREIRA, Márcia M.C. et al. Chemometrics i: Multivariate calibration, a tutorial. **Química Nova**, **22(5)**, 1999. ISSN: 01004042- DOI: 10.1590/s0100-40421999000500016.

FIORE, Arlene M.; NAIK, Vaishali; LEIBENSPERGER, Eric M. Air quality and climate connections. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 65, n. 6, p. 645–685, 2015. ISSN: 21622906-DOI: 10.1080/10962247.2015.1040526.

FRIENDLY, Michael. Corrgrams: Exploratory displays for correlatigon matrices. **American Statistician**, v. 56, n. 4, p. 316–324, 2002. ISSN: 00031305 DOI: 10.1198/000313002533.

GIODA, Adriana et al. Chemical composition, sources, solubility, and transport of aerosol trace elements in a tropical region. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, n. 8, p. 2134–2142, 2011. ISSN: 14640325 - DOI: 10.1039/c1em10240k.

GISBERT CALABUIG, J.A. Monóxido de Carbono. **Medicina Legal y Toxicología**, p. 329–335, 2018 ISBN: 9788445814154.

INEA. **Relatório Anual de Qualidade do Ar do Estado do Rio de Janeiro**. p. 108, 2009.

JACOBSON, Mark Z (Mark Zachary). **Fundamentals of atmospheric modeling**. . New York: Cambridge University Press. , 2005

JARDIM, Carlos Henrique. Relações entre temperatura, umidade relativa do ar e pressão atmosférica em área urbana: comparação horária entre dois bairros no município de São Paulo-SP. **Geografias**, v. 07, n. 1, p. 128–142, 2011.

KAPUSTA, Simone Caterina; RODRIGUES, Maria Tereza Raya. **Estatística ambiental** . p. 52, 2009. ISBN: 9788564720008.

LI, Jingyan et al. Online single particle measurement of fireworks pollution during Chinese New Year in Nanning. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 53, p. 184–195, 1 mar. 2017 ISSN: 10010742- DOI: 10.1016/j.jes.2016.04.021.

LI, Weijun et al. Individual metal-bearing particles in a regional haze caused by firecracker and firework emissions. **Science of the Total Environment**, v. 443, p. 464–469, 5 jan. 2013. ISSN: 00489697 - DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.10.109.

LICUDINE, Jocelyn A. et al. Hazardous metals in ambient air due to New Year fireworks during 2004-2011 celebrations in Pearl City, Hawaii. **Public Health Reports**, v. 127, n. 4, p. 440–450, 2012. ISSN: 14682877- DOI: 10.1177/003335491212700412.

LIMA, Geraldo. Estanho: Um Metal Estratégico Ontem E Hoje. **Química Nova**, v. 42, n. 10, p. 1189–1198, 2019 ISSN: 01004042- DOI: 10.21577/0100-4042.20170444.

MAIA, Juliana Lúcio Motta; NETTO, Vinicius M.; DA COSTA, Bruno Lucian Gonçalves. Urban form and atmospheric pollution: Assessing impacts in Rio de Janeiro. **Urbe**, n. 11, 2019 ISSN: 21753369 -DOI:10.21577/0100-4042.20170444.

MILLER, Bruce. **Formation and control of acid gases, and organic and inorganic hazardous air pollutants**. [S.l.: s.n.], 2015. v. 1990 ISBN: 9780128015667 - DOI: 10.1016/b978-0-12-801566-7.00007-5.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Guia Técnico de Qualidade do Ar. 2019- Ministério do Meio Ambiente (MMA) **CONAMA**- Resolução no 491/18 de 18 de novembro de 2018; (DOU) Brasil, 2018; p. 7.

OMS, (**WHO** Available Air Pollution) at <https://www.who.int/health->

topics/air- pollution#tab=tab_Acessado 5 de janeiro 2022

PANDEY, Abhinav; MISHRA, Rajeev Kumar; SHUKLA, Ankita. Study on air pollution trends (2010-2015) due to fireworks during Diwali festival in Delhi , India. v. 03, n. 2, p. 1–10, 2016- **Suan Sunandha Science and Technology Journal** -DOI:10.14456/ssstj.2016.5.

PIMENTEL, A S; ARBILLA, G. simulação da química da atmosfera poluída por automóveis movidos a álcool- **Química Nova**, 20(3), 1997.

POLETTI, Jucelaine. Desenvolvimento de metodologia para quantificação de elementos-traço em petróleo usando espectrômetro de massa de duplo foco com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS de duplo foco) Desenvolvimento de metodologia para quantificação de elementos-traço em. Dissertação, **UFRG**, p. 53, 2014.

REIS, G., M.; JÚNIOR, J., . Comparação de testes paramétricos e não paramétricos aplicados em delineamentos experimentais. **Iii Saepro**, n. 2002, p. 1–13, 2007.

RINDELAUB, Joel D. et al. The contribution of commercial fireworks to both local and personal air quality in Auckland, New Zealand. **Environmental Science and Pollution Research**, n. x, 2021. ISSN: 16147499- DOI: 10.1007/s11356-020-11889-4.

SANTOS, Jane Méri; REIS JR., Neyval Costa. Caracterização e quantificação de partículas sedimentadas na região da Grande Vitória. **Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos**- ES. p. 1-139, 2011.

SINGH, Ajit; PANT, Pallavi; POPE, Francis D. Air quality during and after festivals: Aerosol concentrations, composition and health effects. **Atmospheric Research**, v. 227, p. 220–232, 2019. ISSN: 01698095- DOI: 10.1016/j.atmosres.2019.05.012.

SOUZA, Silvia R et al. Instituto de química , **Universidade de São Paulo**. v. 20, n. 3, p. 245–251, 1997.

SOLURI, D. Estudo da composição química do material particulado em suspensão no ar na cidade do Rio de Janeiro. Tese. **Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro**, 2005.

STELSON, A. W.; SEINFELD, J. H. Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. SUPPL., p. 126–135, 2007. ISSN: 13522310- DOI:

10.1016/j.atmosenv.2007.10.063

TORRES, Fillipe; MARTINS, Luiz. Fatores que influenciam na concentração do material particulado inalável na cidade de Juiz de Fora (MG). **Caminhos de Geografia**, v. 4, n. 16, p. 23–39, 2005. ISSN: 1678-6343.

US EPA. List of Designated Reference and Equivalent Methods -**UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY**. 2020.

VENTURA, L M.B. et al. Validation method to determine metals in atmospheric particulate matter by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 9, p. 1571–1582, 1 set. 2014. ISSN: 16784790- DOI: 10.5935/0103-5053.20140142.

VILLARES, Luiz Fernando. O poder normativo do CONAMA. **Revista Jurídica da Presidência**, v. 10, n. 90, p. 01, 2008. DOI: 10.20499/2236-3645.rjp2008v10e90-258.

WINTERHALTER, R; MOORTGAT, G K; HOFFMANN, T. and Physics Seasonal cycle and temperature dependence of pinene oxidation products , dicarboxylic acids and nitrophenols in fine and coarse air particulate matter. p. 7859–7873, 2010. **Atmos. Chem. Phys.** DOI: 10.5194/acp-10-7859-2010.

ZHANG, Ying et al. A temperature indicator for heavy air pollution risks (TIP). **Science of the Total Environment**, v. 678, p. 712–720, 2019. ISSN: 18791026- DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.006.

9 Anexos

9.1- Concentração das espécies iônica determinada no MP_{2,5} em Copacabana.

Data	[µg m ⁻³]	V (mL)	Massa (g)	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	C ₂ H ₃ COO ⁻	CHOO ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	CH ₂ (COO) ₂ ⁻²	C ₂ O ₄ ⁻²	PO ₄ ⁻³
				[µg m ⁻³]																
09/01/2020 - Quinta	8,0	20,0	0,0130	<LD	1,008	<LD	<LD	0,015	<LD	<LD	0,04	0,04	0,87	<LD	<LD	0,83	1,89	0,01	0,19	<LD
09/01/2020 - Quinta	8,0	20,0	0,013	<LD	1,009	<LD	<LD	0,009	<LD	<LD	<LD	<LD	0,89	<LD	<LD	0,12	0,79	<LD	<LD	<LD
01/01/2020 - Quarta	48,0	20,0	0,083	<LD	<LD	<LD	<LD	0,009	<LD	<LD	<LD	<LD	0,67	<LD	<LD	0,16	0,66	0,02	<LD	<LD
28/12/2019 - Sábado	1,0	20,0	0,002	<LD	<LD	<LD	<LD	0,012	<LD	<LD	<LD	<LD	0,92	<LD	<LD	0,38	0,92	0,05	0,29	<LD
22/12/2019 - Domingo	1,0	20,0	0,002	<LD	0,972	<LD	<LD	0,017	0,151	<LD	<LD	<LD	1,02	<LD	<LD	0,62	1,63	0,02	0,29	<LD
08/01/2019	9,0	20,0	0,015	<LD	1,369	<LD	0,146	0,051	0,424	<LD	0,03	<LD	2,25	<LD	<LD	1,50	1,52	0,12	0,32	0,01
14/01/2019	5,0	20,0	0,008	<LD	<LD	<LD	<LD	0,011	<LD	<LD	<LD	<LD	1,01	<LD	<LD	0,21	0,69	<LD	<LD	<LD
20/01/2019	5,0	20,0	0,008	<LD	<LD	<LD	<LD	0,019	<LD	<LD	<LD	<LD	1,61	<LD	<LD	0,49	0,74	0,03	0,21	<LD
26/01/2019	4,0	20,0	0,006	<LD	<LD	<LD	<LD	0,015	<LD	<LD	<LD	<LD	0,55	<LD	0,01	0,41	1,11	0,10	0,41	<LD
01/02/2019	12,0	20,0	0,020	<LD	<LD	<LD	<LD	0,011	<LD	<LD	<LD	<LD	1,01	<LD	<LD	0,27	0,96	0,03	0,20	<LD
07/02/2019	4,0	20,0	0,007	<LD	1,171	<LD	<LD	0,020	0,173	<LD	0,04	<LD	0,56	<LD	<LD	0,44	3,04	0,17	0,46	<LD
13/02/2019	5,0	20,0	0,008	<LD	<LD	<LD	<LD	0,010	<LD	<LD	<LD	<LD	0,67	<LD	<LD	0,31	0,78	0,05	0,18	<LD
19/02/2019	7,0	20,0	0,012	<LD	1,123	<LD	<LD	0,018	0,148	<LD	0,07	<LD	0,70	<LD	0,01	0,59	2,00	0,11	0,61	<LD
21/02/2019	8,0	20,0	0,013	<LD	<LD	<LD	<LD	0,007	<LD	<LD	<LD	<LD	1,11	<LD	<LD	0,16	0,23	0,02	<LD	<LD
03/03/2019	9,0	20,0	0,015	<LD	<LD	<LD	<LD	0,011	<LD	<LD	<LD	<LD	1,21	<LD	<LD	0,22	0,69	<LD	<LD	<LD
09/03/2019	11,0	20,0	0,017	<LD	<LD	<LD	<LD	0,012	<LD	<LD	<LD	<LD	0,57	<LD	<LD	0,51	1,67	0,08	0,28	<LD
15/03/2019	7,0	20,0	0,011	<LD	<LD	<LD	<LD	0,014	<LD	<LD	<LD	0,07	0,94	<LD	<LD	0,25	1,47	0,08	0,34	<LD
21/03/2019	3,0	20,0	0,005	<LD	<LD	<LD	<LD	0,017	<LD	<LD	0,03	<LD	0,66	<LD	<LD	1,19	1,26	0,09	0,40	<LD
08/04/2019	8,0	20,0	0,012	<LD	1,234	<LD	<LD	0,019	0,138	<LD	0,03	<LD	1,33	<LD	<LD	0,67	1,88	0,12	0,53	<LD

14/04/2019	5,0	20,0	0,008	<LD	1,071	<LD	<LD	0,018	<LD	<LD	0,03	<LD	0,88	<LD	<LD	0,51	2,14	0,15	0,46	<LD
20/04/2019	11,0	20,0	0,019	<LD	<LD	<LD	<LD	0,009	<LD	<LD	0,03	<LD	1,03	<LD	<LD	0,11	0,65	0,01	<LD	<LD
26/04/2019	8,0	20,0	0,013	<LD	1,062	0,001	<LD	0,020	0,136	<LD	<LD	<LD	0,96	<LD	<LD	0,37	2,03	0,14	0,41	<LD
08/05/2019	7,0	20,0	0,011	<LD	<LD	0,001	<LD	0,009	<LD	<LD	<LD	<LD	0,95	<LD	<LD	0,22	0,62	0,00	<LD	<LD
14/05/2019	11,0	20,0	0,017	<LD	1,065	<LD	<LD	0,017	0,139	<LD	0,04	<LD	0,93	<LD	0,01	0,77	1,98	0,09	0,45	<LD
20/05/2019	6,0	20,0	0,009	<LD	1,019	<LD	<LD	0,013	<LD	<LD	0,03	<LD	1,16	<LD	<LD	0,42	1,66	0,09	0,27	<LD
26/05/2019	5,0	20,0	0,008	<LD	<LD	<LD	<LD	0,008	<LD	<LD	<LD	<LD	1,06	<LD	<LD	0,09	0,25	0,03	<LD	<LD
01/06/2019	7,0	20,0	0,011	<LD	<LD	<LD	<LD	0,010	<LD	<LD	<LD	<LD	1,01	<LD	<LD	0,28	1,05	0,04	0,20	<LD
07/06/2019	5,0	20,0	0,009	<LD	<LD	<LD	<LD	0,013	<LD	<LD	<LD	<LD	1,11	<LD	<LD	0,64	1,33	0,02	0,21	<LD
13/06/2019	11,0	20,0	0,035	<LD	<LD	<LD	<LD	0,013	<LD	0,07	0,05	0,08	1,59	<LD	<LD	0,17	0,65	<LD	<LD	<LD
19/07/2019	10,0	20,0	0,016	<LD	<LD	0,001	<LD	0,014	<LD	<LD	<LD	<LD	1,67	<LD	<LD	0,28	0,86	<LD	<LD	<LD
07/07/2019	2,0	20,0	0,004	<LD	<LD	0,001	<LD	0,007	<LD	<LD	<LD	<LD	0,76	<LD	<LD	0,17	0,27	<LD	<LD	<LD
01/07/2019	11,0	20,0	0,018	<LD	<LD	0,001	0,1234	0,011	<LD	<LD	0,06	<LD	0,26	<LD	<LD	1,01	1,52	0,08	0,35	<LD
13/07/2019	35,0	20,0	0,058	<LD	<LD	<LD	<LD	0,007	<LD	<LD	<LD	<LD	0,79	<LD	<LD	0,17	0,28	0,05	<LD	<LD
31/07/2019	12,0	20,0	0,009	<LD	<LD	0,001	<LD	0,008	<LD	<LD	<LD	<LD	0,51	<LD	<LD	0,06	0,57	0,07	<LD	<LD
30/08/2019	7,0	20,0	0,011	<LD	<LD	<LD	0,1111	0,013	<LD	<LD	0,03	<LD	1,09	<LD	0,01	0,52	0,68	0,07	0,53	<LD
24/08/2019	8,0	20,0	0,013	<LD	1,824	0,0033	0,3695	0,029	0,4249	<LD	0,11	<LD	0,74	<LD	0,01	6,39	3,17	0,13	1,06	<LD
23/10/2019	3,0	20,0	0,005	<LD	<LD	<LD	<LD	0,014	<LD	<LD	<LD	<LD	0,89	<LD	<LD	0,47	1,60	0,13	0,39	<LD
29/10/2019	3,0	20,0	0,006	<LD	<LD	<LD	<LD	0,011	<LD	<LD	<LD	<LD	1,08	<LD	<LD	0,44	0,49	0,04	0,21	<LD
22/11/2019	8,0	20,0	0,014	<LD	<LD	0,001	<LD	0,019	<LD	<LD	0,03	<LD	0,93	<LD	<LD	0,95	1,17	0,04	0,23	<LD
04/12/2019	9,0	20,0	0,015	<LD	<LD	<LD	<LD	0,009	<LD	<LD	<LD	<LD	1,10	<LD	<LD	0,18	0,62	<LD	<LD	<LD

<LD : concentração Menor que o limite de detecção do analito.

9.2- Concentração das espécies iônica determinada no MP_{2,5} em Copacabana.

Data	[µgm ⁻³]	V (mL)	Massa (g)	V 51	Ni 60	Cu 65	Rb 85	Sr 88	Mo 98	Cd 114	Sn 118	Sb 121	Pt 196	Pb 208
				[µgm ⁻³]										
09/01/2020 – Quinta	8,0	50,0	0,013	0,0004	<LD	0,0306	0,0009	<LD	0,0022	0,0001	<LD	0,0005	0,0017	0,003
01/01/2020 – Quarta	48,0	50,0	0,083	<LD	<LD	0,0197	0,0006	0,006	0,0008	0,0001	0,0004	<LD	0,0024	0,002
28/12/2019 - Sábado	1,0	50,0	0,002	0,0007	0,0008	0,0198	0,0010	0,004	0,0013	0,0001	<LD	<LD	0,0033	0,001
22/12/2019 - Domingo	1,0	50,0	0,002	0,0008	<LD	0,0307	0,0006	<LD	0,0013	0,0001	0,0007	<LD	0,0005	0,001
08/01/2019	9,0	50,0	0,015	0,0015	0,0011	0,0188	0,0011	<LD	0,0001	0,0000	<LD	0,0003	0,0012	0,001
14/01/2019	5,0	50,0	0,008	0,0011	0,0009	0,0374	0,0009	<LD	<LD	0,0002	0,0008	0,0012	0,0011	0,002
20/01/2019	5,0	50,0	0,008	0,0037	0,0099	0,0392	0,0015	0,011	0,0001	0,0001	<LD	<LD	0,0040	0,002
26/01/2019	4,0	50,0	0,006	0,0012	0,0006	0,0331	0,0009	0,008	0,0001	0,0000	0,0004	<LD	0,0014	0,001
01/02/2019	12,0	50,0	0,020	0,0038	0,0014	0,0555	0,0010	<LD	0,0000	0,0002	<LD	0,0004	0,0016	0,002
07/02/2019	4,0	50,0	0,007	0,0003	<LD	0,0345	0,0008	<LD	0,0001	0,0000	0,0008	<LD	0,0015	<LD
13/02/2019	5,0	50,0	0,008	0,0003	<LD	0,0358	0,0010	<LD	0,0001	0,0001	0,0004	<LD	0,0019	<LD
19/02/2019	7,0	50,0	0,012	0,0044	0,0019	0,0567	0,0010	0,009	0,0002	0,0002	0,0028	0,0003	0,0012	0,001
21/02/2019	8,0	50,0	0,013	0,0020	0,0012	0,0361	0,0008	0,005	0,0001	0,0001	<LD	<LD	0,0011	0,001
03/03/2019	9,0	50,0	0,015	0,0052	0,0022	0,0375	0,0011	0,010	0,0002	0,0003	0,0026	0,0005	0,0021	0,002
09/03/2019	11,0	50,0	0,017	0,0056	0,0038	0,0385	0,0017	0,015	0,0001	0,0001	0,0009	0,0005	0,0012	0,003
15/03/2019	7,0	50,0	0,011	0,0015	0,0008	0,0388	0,0011	0,010	0,0002	0,0001	<LD	0,0002	0,0011	0,002
21/03/2019	3,0	50,0	0,005	0,0006	<LD	0,0450	0,0008	0,006	0,0001	0,0001	0,0006	<LD	0,0048	<LD
08/04/2019	8,0	50,0	0,012	0,0019	0,0030	0,0236	0,0010	0,005	0,0002	0,0002	0,0018	<LD	0,0020	0,002
14/04/2019	5,0	50,0	0,008	0,0006	<LD	0,0271	0,0012	0,008	0,0001	0,0000	<LD	<LD	0,0012	0,001
20/04/2019	11,0	50,0	0,019	0,0038	0,0019	0,0407	0,0015	0,019	0,0001	0,0003	0,0009	0,0007	0,0016	0,004
26/04/2019	8,0	50,0	0,013	0,0024	0,0007	0,0318	0,0014	0,011	0,0001	0,0001	0,0004	0,0003	0,0023	0,001

08/05/2019	7,0	50,0	0,011	0,0004	<LD	0,0488	0,0013	0,015	0,0001	0,0001	0,0006	<LD	0,0039	0,001
14/05/2019	11,0	50,0	0,017	0,0016	0,0009	0,0418	0,0010	0,005	0,0001	0,0001	0,0004	<LD	0,0018	0,001
20/05/2019	6,0	50,0	0,009	0,0029	0,0009	0,0483	0,0008	0,005	0,0001	0,0003	0,0020	0,0007	0,0005	0,002
26/05/2019	5,0	50,0	0,008	0,0005	<LD	0,0330	0,0008	0,011	0,0001	0,0000	0,0004	0,0002	0,0034	0,001
01/06/2019	7,0	50,0	0,011	0,0028	0,0013	0,0508	0,0024	0,023	0,0001	0,0002	<LD	0,0001	0,0013	0,002
07/06/2019	5,0	50,0	0,009	0,0013	0,0016	0,0449	0,0012	0,010	0,0002	0,0001	0,0004	0,0002	0,0011	0,002
13/06/2019	11,0	50,0	0,035	0,0027	0,0014	0,0293	0,0009	<LD	0,0001	0,0003	0,0007	0,0013	0,0006	0,004
19/07/2019	10,0	50,0	0,016	0,0006	<LD	0,0367	0,0013	0,025	0,0002	0,0001	<LD	0,0003	0,0010	0,001
07/07/2019	2,0	50,0	0,004	0,0003	<LD	<LD	0,0008	0,006	0,0000	0,0001	<LD	0,0001	0,0013	<LD
01/07/2019	11,0	50,0	0,018	0,0021	0,0011	0,0229	0,0020	0,017	0,0000	0,0005	0,0025	0,0009	0,0016	0,003
13/07/2019	35,0	50,0	0,058	0,0083	0,0031	0,0977	0,0028	0,011	0,0007	0,0011	0,0039	0,0057	0,0014	0,015
31/07/2019	12,0	50,0	0,009	0,0012	0,0006	0,0394	0,0016	0,013	0,0002	0,0003	0,0018	0,0003	0,0016	0,002
30/08/2019	7,0	50,0	0,011	0,0011	<LD	0,0798	0,0012	0,009	0,0002	0,0001	<LD	0,0003	0,0017	0,001
24/08/2019	8,0	50,0	0,013	0,0012	0,0008	0,1147	0,0012	0,011	0,0002	0,0003	0,0020	0,0010	0,0004	0,003
23/10/2019	3,0	50,0	0,005	0,0017	0,0005	0,0395	0,0013	0,012	0,0023	0,0001	<LD	<LD	0,0006	0,001
29/10/2019	3,0	50,0	0,006	0,0027	0,0012	0,0514	0,0018	0,019	0,0032	0,0002	0,0005	0,0006	0,0039	0,002
22/11/2019	8,0	50,0	0,014	0,0014	<LD	0,0809	0,0015	0,020	0,0040	0,0001	0,0011	0,0006	0,0084	0,001
04/12/2019	9,0	50,0	0,015	0,0014	0,0007	0,1775	0,0012	0,019	0,0116	0,0001	<LD	0,0001	0,0066	<LD

<LD : concentração Menor que o limite de detecção do analito.

9.3 Correlações paramétricas e não paramétricas de espécies determinadas no MP_{2,5}, em Copacabana 2019.

