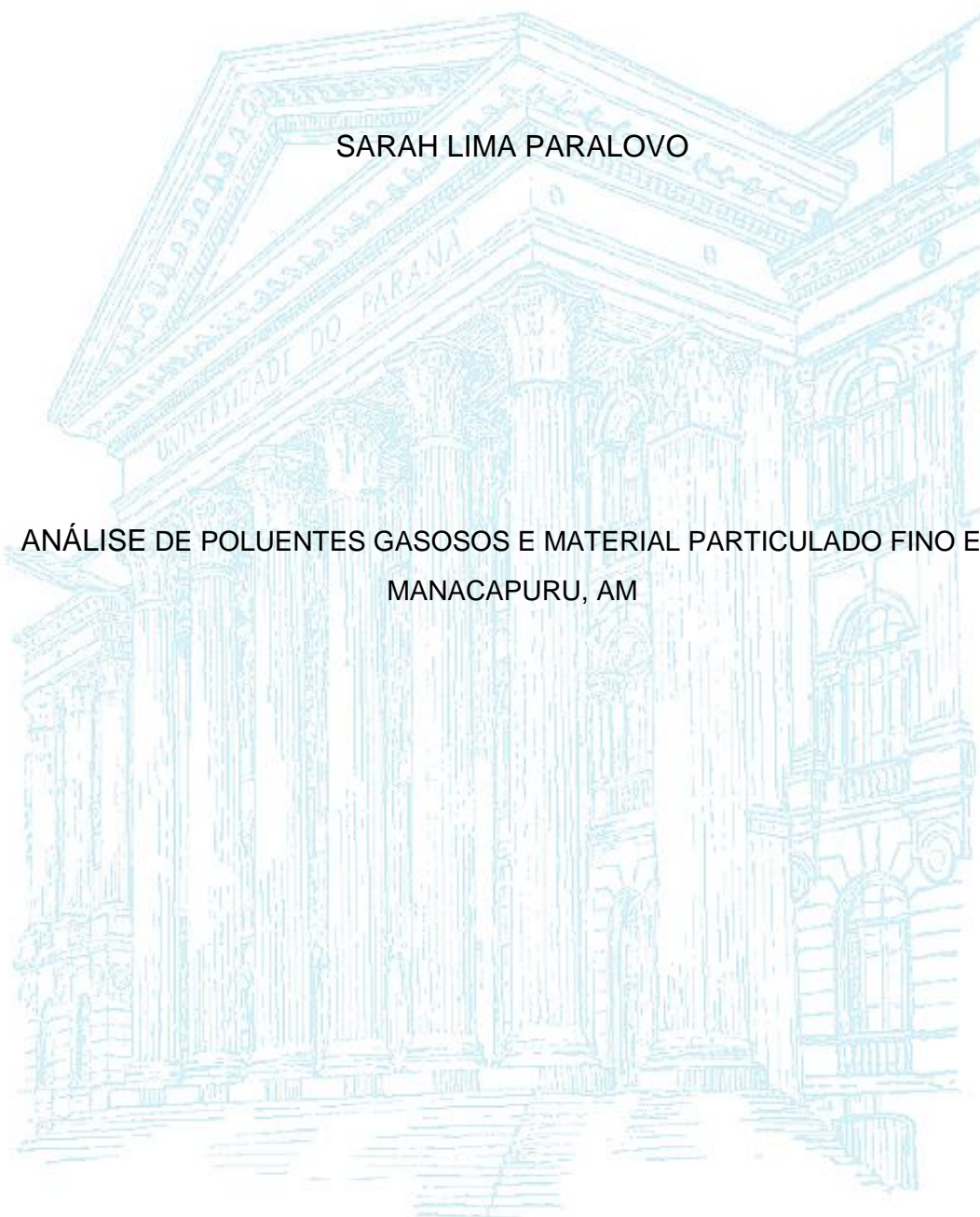


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

SARAH LIMA PARALOVO

ANÁLISE DE POLUENTES GASOSOS E MATERIAL PARTICULADO FINO EM  
MANACAPURU, AM



CURITIBA  
2016

SARAH LIMA PARALOVO

ANÁLISE DE POLUENTES GASOSOS E MATERIAL PARTICULADO FINO EM  
MANACAPURU, AM

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de mestre em Engenharia Ambiental.  
Orientador: Prof. Dr. Ricardo Henrique Moreton Godoi.

CURITIBA

2016

---

P222a Paralovo, Sarah Lima  
Análise de poluentes gasosos e material particulado fino em Manacapuru,  
AM / Sarah Lima Paralovo. – Curitiba, 2016.  
117 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, 2016.

Orientador: Ricardo Henrique Moreton Godoi .  
Bibliografia: p. 94-107.

1. Qualidade do ar – Manacapuru (AM). 2. Poluentes. 3. Ar – Poluição. I.  
Universidade Federal do Paraná. II. Godoi, Ricardo Henrique Moreton. III.  
Título.

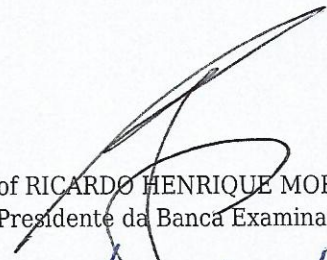
CDD: 628.53

---


## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **SARAH LIMA PARALOVO**, intitulada: " **Análise de poluentes gasosos e material particulado fino em Manacapuru, AM** ", após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovada.

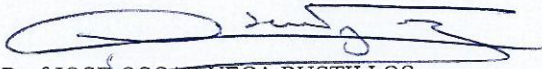
Curitiba, 26 de Agosto de 2016.



Prof RICARDO HENRIQUE MORETON GODOI  
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)



Prof MICHAEL MANNICH  
Avaliador Interno (UFPR)



Prof JOSÉ OSCAR VEGA BUSTILLOS  
Avaliador Externo (IPEN)

## AGRADECIMENTOS

Acima de tudo e em primeiro lugar, agradeço aos meus pais, Cida e Paralovo, pelo amor incondicional e pelos ensinamentos com que me nutriram desde os meus primeiros passos. Sem seu apoio inabalável, nada do que atingi até hoje teria sido possível.

Agradeço também a toda a minha família, em especial à minha irmã Lara, meu primo Valter, minha avó Luzia e minha tia Ângela, pela presença constante apesar da distância.

Infinitos agradecimentos ao meu amor e companheiro de vida, Ed, pela persistência, pelo carinho, pelo apoio, por estar presente em cada momento, e também por eventuais puxões de orelha que se fizeram necessários.

Agradeço ao meu orientador, o prof. Dr. Ricardo Godoi, pela parceria e pelas oportunidades oferecidas ao longo dos anos.

Agradecimentos especiais ao prof. Carlos Yamamoto, aos funcionários do PDA e a todos os que possibilitaram a aquisição de dados necessários à realização deste trabalho, em especial ao prof. Rodrigo Souza, da Universidade Estadual do Amazonas. Agradeço também à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro, em especial pelas bolsas mensais concedidas e que possibilitaram meu sustento durante o período da pesquisa.

Agradeço também a todos os envolvidos na realização dos mais diversos projetos no ARM, em especial aos pesquisadores do projeto GoAmazon 2014/5. Seus trabalhos são vitais para o enriquecimento do conhecimento humano. Ao ARM e ao projeto GOAmazon 2014/5, em especial, agradeço por disponibilizarem sua infraestrutura e por apoiarem o presente projeto das mais variadas formas.

Muito obrigada a todos os colegas do LabAir, com os quais compartilhei as alegrias e tristezas inerentes à pesquisa. Em especial, minha eterna gratidão aos amigos Cybelli, Guilherme, Priscila e Isabela, sem os quais esse trabalho não teria sido possível.

## RESUMO

A presente pesquisa tem como principal objetivo a análise da qualidade do ar em um local que representa a transição entre meio natural e urbano na região amazônica. Para isso, o estudo foi desenvolvido como parte de um experimento pré-existente de maior escala, denominado GOAmazon 2014/5, que se localiza no município de Manacapuru (região metropolitana de Manaus, que recebe influência das massas de ar vindas dessa). Baseado em seus potenciais poluidores, foram selecionados os seguintes poluentes atmosféricos: Material particulado inalável fino (MP<sub>2,5</sub>), os gases dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), ozônio (O<sub>3</sub>) e sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e os compostos orgânicos voláteis benzeno, tolueno, etilbenzeno e meta-, orto-, para-xileno (BTEX). A amostragem ocorreu em dois períodos distintos, o primeiro durante a estação chuvosa (março e abril de 2014) e o segundo durante a estação seca (agosto a outubro de 2014). A velocidade do vento no período indica que os poluentes medidos na área de estudo provêm de fontes localizadas próximo ao local estudado. Verificou-se também que a quantidade de focos de queimada no entorno foi muito maior durante a estação seca do que na estação chuvosa. Os resultados mostraram um aumento significativo na concentração mássica (chuva: 0,003–10 µg m<sup>-3</sup>; seca: 9,8–69 µg m<sup>-3</sup>) e no conteúdo de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (chuva: 13–125 µg m<sup>-3</sup>; seca: 86–323 µg m<sup>-3</sup>) e K<sup>+</sup> (chuva: 11–168 µg m<sup>-3</sup>; seca: 60–356 µg m<sup>-3</sup>) do MP<sub>2,5</sub> durante a estação seca e altos níveis de O<sub>3</sub> (chuva: 1,4–14 µg m<sup>-3</sup>; seca: 1,0–40 µg m<sup>-3</sup>) em ambos os períodos, indicando influência de emissões provenientes de queima de biomassa no local. As concentrações de BTEX, embora bastante baixas em ambos os períodos, também foram mais altas na estação seca. As baixas correlações entre os diferentes poluentes, por outro lado, sugerem que ocorre uma combinação de diferentes fontes. A composição elementar do MP<sub>2,5</sub> apresentou S como único elemento enriquecido (FE = 627), sugerindo que a combinação de focos de queimada (majoritária) e emissão de veículos contribuem como as principais fontes de MP<sub>2,5</sub> no local estudado. Os resultados também sugerem possível geração de NO<sub>2</sub> por raios e de H<sub>2</sub>S por bactérias sulforredutoras no local. Comparando a presente pesquisa com estudos similares na literatura, observa-se que, em relação à poluição por material particulado (BC e concentração mássica), a atmosfera do T3 durante a estação seca assemelha-se à atmosfera de grandes cidades (o que não se observa durante a estação chuvosa), mas em relação aos poluentes gasosos (com exceção do O<sub>3</sub>), esta aproxima-se mais da atmosfera de meios florestais, em ambas as estações.

**Palavras-chave:** Qualidade do ar; Poluentes Gasosos; Material Particulado; Amazônia; Manacapuru; GOAmazon; Poluição atmosférica.

## ABSTRACT

This research has as main goal the air quality analysis in a location representing the transition between a natural and an urban environment at the Amazon region. Thus, this study was developed as a part of a pre-existent large-scale experiment, the GOAmazon 2014/5, which is located at the city of Manacapuru (in Manaus' metropolitan region, receiving air masses coming from its direction). Based on their pollutant potential, the following atmospheric pollutants have been selected for analysis: Inhalable fine particulate matter (MP<sub>2,5</sub>), the inorganic gases nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>), sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>), ozone (O<sub>3</sub>) and hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) and the volatile organic compounds benzene, toluene, ethylbenzene and meta-, ortho-, para-xylene (BTEX). Sampling happened in two different periods; the first during the region's wet period (March and April 2014) and the second during the dry season (August to October 2014). The wind speed during the period indicates that the pollutants detected at the study area come from sources located near the site. It was also verified that the amount of forest fires at the surroundings was much higher during the dry season than during the wet season. Results show a significant increase in the mass concentration (wet: 0,003–10 µg m<sup>-3</sup>; dry: 9,8–69 µg m<sup>-3</sup>) and in the NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (wet: 13–125 µg m<sup>-3</sup>; dry: 86–323 µg m<sup>-3</sup>) and K<sup>+</sup> (wet: 11–168 µg m<sup>-3</sup>; dry 60–356 µg m<sup>-3</sup>) contents of the MP<sub>2,5</sub> and high O<sub>3</sub> levels (wet: 1,4–14 µg m<sup>-3</sup>; dry: 1,0–40 µg m<sup>-3</sup>) during both wet and dry periods, indicating influence of biomass burning emissions at the site. BTEX concentrations, even though very low in both periods, also increased during the dry season. Low correlation among the different gaseous pollutants, however, suggest a combination of different sources. Elemental composition of the MP<sub>2,5</sub> presented S as the only enriched element (FE = 627), suggesting that the combination of forest fires and vehicle emissions might contribute as the main sources of MP<sub>2,5</sub> at the studied site. Results also suggest possible NO<sub>2</sub> production by lightning and H<sub>2</sub>S production by sulfur-reducing bacteria at the site. Comparing these results to similar studies found in the literature, one may observe that, regarding particulate matter pollution (BC and mass concentration), T3's atmosphere during dry season resembles large cities' atmospheres (which is not observed during the wet season). However, regarding gaseous pollutants (except O<sub>3</sub>), T3's atmosphere is closer to forest environments.

**Keywords:** Air quality; Gaseous Pollutants; Particulate Matter; Amazon; Manacapuru; GOAmazon; Atmospheric Pollution.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	Objetivo geral.....	14
1.2	Objetivos específicos.....	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	A região amazônica.....	17
2.1.1	Projetos de pesquisa na Amazônia: GoAmazon 2014/5.....	19
2.2	Qualidade do ar.....	21
2.2.1	Padrões de qualidade do ar.....	22
2.2.2	Qualidade do ar em ambiente urbano.....	23
2.2.3	Qualidade do ar em florestas.....	24
2.2.4	Influência de queimadas.....	25
2.2.5	Poluentes estudados.....	28
2.2.5.1	Material particulado inalável fino (MP <sub>2,5</sub> ).....	28
2.2.5.2	Dióxido de nitrogênio (NO <sub>2</sub> ).....	33
2.2.5.3	Dióxido de enxofre (SO <sub>2</sub> ).....	34
2.2.5.4	Ozônio (O <sub>3</sub> ).....	36
2.2.5.5	Sulfeto de hidrogênio (H <sub>2</sub> S).....	37
2.2.5.6	BTEX.....	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1	Local de amostragem.....	43
3.2	Amostradores.....	45
3.2.1	Amostragem de MP <sub>2,5</sub> .....	45
3.2.2	Amostragem de poluentes gasosos.....	46
3.3	Técnicas analíticas utilizadas.....	50
3.3.1	Gravimetria.....	50
3.3.2	Transmitância de carbono negro.....	51
3.3.3	Espectrometria de fluorescência de raios-x (FRX).....	52
3.3.4	Cromatografia de íons.....	55
3.3.5	Cromatografia a gás.....	58
3.3.6	Espectrofotometria UV-Vis.....	60
3.4	Análise estatística.....	63
3.5	Dados meteorológicos e monitoramento de queimadas.....	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.1	Condições meteorológicas.....	65
4.2	Focos de queimada durante a pesquisa.....	68
4.3	Material particulado inalável fino (MP <sub>2,5</sub> ).....	68
4.3.1	Concentração mássica e BC.....	71
4.3.2	Concentração elementar do MP <sub>2,5</sub> .....	74
4.3.3	Cátions solúveis do MP <sub>2,5</sub> .....	76



4.4	Poluentes gasosos.....	78
4.4.1	Comparação entre os cinco pontos de amostragem.....	79
4.4.2	Comparação entre estação seca e estação chuvosa.....	83
4.4.3	Comparação com outros estudos.....	88
5	CONCLUSÃO.....	92
6	REFERÊNCIAS.....	94
Apêndice A -	Dados de concentração mássica e de concentração de BC obtidos nos filtros de MP <sub>2,5</sub> coletados no ponto T3 03 em ambos os IOPs.....	108
Apêndice B -	Dados de composição elementar dos filtros de MP <sub>2,5</sub> coletados no ponto T3 03 no IOP1.....	109
Apêndice C -	Dados de concentração de cátions solúveis dos filtros de MP <sub>2,5</sub> coletados no ponto T3 03 em ambos os IOPs.....	110
Apêndice D -	Dados de NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> S obtidos nos cinco pontos de amostragem próximos ao T3, em ambos os IOPs.....	111
Apêndice E -	Dados de BTEX obtidos nos cinco pontos de amostragem próximos ao T3, em ambos os IOPs.....	113
Apêndice F -	Limites de detecção dos métodos de análise cromatográfica e espectrofotometria.....	116
Apêndice G -	Correlações de Pearson entre os dados de concentração de poluentes gasosos em ambos os IOPs.....	117

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Localização do sítio amostral do projeto GOAmazon 2014/5 (Manacapuru) em relação a cidade de Manaus. Em detalhe, a rosa dos ventos calculada com base em dados de Manaus do ano de 2012.....	20
Figura 2 -	Fórmulas estruturais dos compostos BTEX .....	40
Figura 3 -	Localização dos cinco pontos selecionados para amostragem. Em detalhe, o sítio amostral do projeto GOAmazon 2014/5, chamado neste estudo de ponto T3 03 .....	44
Figura 4 -	Filtro pronto para amostragem (acima), filtro amostrado (esquerda) e filtro branco (direita) .....	45
Figura 5 -	Amostrador Harvard utilizado na amostragem de MP <sub>2,5</sub> nos filtros em ambos os IOPs .....	46
Figura 6 -	Amostrador difusivo (a) e detalhe das superfícies difusora e adsorvente (b) .....	46
Figura 7 -	Reação de ozonólise na amostragem de O <sub>3</sub> .....	47
Figura 8 -	Cartuchos Adsorventes (o cartucho inferior amostra BTEX; o cartucho superior representa os outros três cartuchos, que possuem aparência análoga).....	48
Figura 9 -	Placa de apoio com corpo difusivo acoplado e etiqueta adesiva identificadora.....	49
Figura 10 -	Localização dos amostradores passivos de gases no ponto T3 03 (indicada pelo círculo vermelho).....	49
Figura 11 -	Microbalança Sartorius utilizada para a pesagem dos filtros antes e após a amostragem.....	51
Figura 12 -	Transmissômetro ótico Sootscan utilizado para medições de BC nos filtros amostrados.....	52
Figura 13 -	Espectrômetro de bancada EDXRF Minipal 4 (PANalytical).....	54
Figura 14 -	Cromatógrafo de íons Dionex utilizado para quantificação de íons.....	57
Figura 15 -	Cromatógrafo a gás Perkin Elmer utilizado na análise dos compostos BTEX.....	61
Figura 16 -	Reação de desenvolvimento de cor amarela para análise espectrofotométrica de O <sub>3</sub> .....	62
Figura 17 -	Espectrofotômetro UV-Vis Varion utilizado na análise de O <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> S.....	63
Figura 18 -	Taxa de precipitação medida no ponto T3 03 em ambos os IOPs.....	65
Figura 19 -	Rosas dos ventos construídas para cada semana dos IOPs, usando dados medidos no T3 pelo ARM.....	67
Figura 20 -	Focos de queimada registrados na estação chuvosa (IOP1). Em detalhe, as rosas dos ventos representando a direção predominante média do vento para cada semana.....	69
Figura 21 -	Focos de queimada registrados na estação seca (IOP2). Em detalhe, as rosas dos ventos representando a direção predominante média do vento para cada semana.....	70
Figura 22 -	Concentração mássica diária medida no ponto T3 03 durante ambos os IOPs.....	72

Figura 23 -	Gráficos boxplot comparando as concentrações mássicas (a) e de BC (b) encontradas em cada uma das estações (outliers não são mostrados para não prejudicar a visualização dos gráficos).....	72
Figura 24 -	Composição elementar dos filtros de MP <sub>2,5</sub> coletados no ponto T3 03 no IOP1.....	75
Figura 25 -	Concentração de cátions solúveis nos filtros de MP <sub>2,5</sub> coletados no ponto T3 03 durante ambos os IOPs.....	77
Figura 26 -	Gráficos boxplot comparando as concentrações de cátions solúveis encontradas em cada uma das estações (outliers não são mostrados para não prejudicar a visualização dos gráficos).....	79
Figura 27 -	Concentrações médias de a) NO <sub>2</sub> , b) SO <sub>2</sub> , c) O <sub>3</sub> e d) H <sub>2</sub> S medidas em cada um dos cinco pontos de amostragem, para cada IOP.....	80
Figura 28 -	Concentrações médias de a) benzeno, b) tolueno, c) etilbenzeno, d) m,p – xileno e e) o - xileno medidas em cada um dos cinco pontos de amostragem, para cada IOP.....	81
Figura 29 -	Gráficos boxplot comparando as concentrações de a) NO <sub>2</sub> , b) SO <sub>2</sub> , c) O <sub>3</sub> e d) H <sub>2</sub> S encontradas em cada uma das estações.....	84
Figura 30 -	Gráficos boxplot comparando as concentrações de a) benzeno, b) tolueno, c) etilbenzeno, d) m,p-xileno e e) o-xileno encontradas em cada uma das estações.....	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais poluentes provenientes da queima de biomassa. ....	27
Tabela 2 - Resumo do processo de amostragem realizado na presente pesquisa. ....	44
Tabela 3 - Valores de $Q_{298}$ e $a$ para cada gás analisado.....	58
Tabela 4 - Pesquisas similares realizadas em outras localidades e as concentrações médias de $MP_{2,5}$ e BC obtidos por eles.....	73
Tabela 5 - FE médio e máximo para o IOP1.....	76
Tabela 6 - Pesquisas similares realizadas em outras localidades e as concentrações de gases obtidos por eles.....	89

## LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

**ARM** — *Atmospheric Radiation Measurement Climate Research Facility* (Instalação de Pesquisa Climática para Medição de Radiação Atmosférica)

**ATTO** — *Amazonian Tall Tower Observatory* (Observatório Amazônico de Torre Alta)

**BC** — *Black carbon* (carbono negro)

**BrC** — *Brown carbon* (carbono marrom)

**BTEX** — Acrônimo para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos

**CETESB** — Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

**CO** — Carbono orgânico

**CONAMA** — Conselho Nacional de Meio Ambiente

**COVs** — Compostos Orgânicos Voláteis

**EPA** — *Environmental Protection Agency* - United States (Agência Norte Americana de Proteção Ambiental)

**EU** — União Europeia

**EUC** — *European Union Commission* (Comissão da União Europeia)

**FE** — Fator de enriquecimento

**FRX** — Espectrometria de fluorescência de raios-X

**GOAmazon2014/5** — Projeto *Green Ocean Amazon* (Amazônia Oceano Verde)

**IARC** — *International Agency for Research on Cancer* (Agência Internacional para Pesquisa sobre o Câncer)

**IBAMA** — Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

**IBGE** — Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

**INPE** — Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

**IOP1** — *First Intensive Operation Period* (primeiro período de operação intensiva)

**IOP2** — *Second Intensive Operation Period* (Segundo período de operação intensiva)

**IUPAC** — *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada)

**MP** — Material Particulado

**MP<sub>10</sub>** — Material particulado com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 10 µm

**MP<sub>2,5</sub>** — Material particulado com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 2,5 µm

**MP<sub>0,1</sub>** — Material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 0,1 µm

**NAAQS** — *National Ambient Air Quality Standards* (Padrões Norte Americanos de Qualidade do Ar para o Ambiente Nacional)

**NIOSH** — National Institute for Occupational Safety and Health (Instituto nacional para segurança e saúde ocupacional)

**OSHA** — *Occupational Safety and Health Administration* (Administração de segurança e saúde ocupacional)

**PROCONVE** — Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores

**RfC** — Concentração de referência para inalação

**SOAs** — *Secondary Organic Aerosols* (aerossóis orgânicos secundários)

**U.S. DOE** — *United States Department of Energy* (Departamento de Energia dos Estados Unidos)

**WHO** — *World Health Organization* (Organização Mundial da Saúde)

# 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento urbano e industrial, o aumento da frota automotiva, os padrões de consumo cada vez mais elevados, os métodos atuais usados na agricultura, os altos níveis de desflorestamento, o uso de fertilizantes e as queimadas florestais recorrentes são alguns dos fatores que contribuem para o contínuo aumento da emissão de poluentes atmosféricos em todo o globo. A literatura científica mundial concorda de que a poluição atmosférica é uma ameaça significativa para a saúde da população mundial (WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO, 2006; BRUCE et al., 2000; DELFINO et al., 2003; WATSON, 2014; KESSLER, 2014; FOWLER et al., 2013; DOMINICI et al., 2015).

Poluentes atmosféricos apresentam também efeitos importantes sobre o clima, como a interferência no balanço energético, alterando a reflexão, dispersão e absorção da radiação solar pela atmosfera. Muitos desses poluentes também atuam como núcleos de condensação e formação de nuvens, o que leva à tendência de aumento da precipitação nas áreas afetadas (CARNEIRO, 2008; RUSSO, 2013). Alguns poluentes podem ainda ser prejudiciais a estruturas físicas como construções, monumentos e obras de arte, devido à capacidade corrosiva de algumas substâncias (CARNEIRO, 2008).

Especificamente em ecossistemas florestais, a poluição atmosférica é preocupante pois pode levar a eliminação de espécies, redução da produção de biomassa e maior incidência de pragas e doenças (SCHUMACHER E HOPPE, 2000). Alguns compostos relevantes do ponto de vista da qualidade do ar são também emitidos por fontes biogênicas, o que pode inclusive agravar a situação da atmosfera das cidades caso ocorra transporte destes compostos pela ação do vento (GLASIUS et al., 2000; FEHSENFELD, 1992; KÖNIG et al., 1995; GUENTHER et al., 1995; KESSELMEIER e STAUDT, 1999).

Dentre as principais substâncias estudadas avaliações de qualidade do ar, estão aqueles considerados na presente pesquisa: material particulado (MP), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), ozônio (O<sub>3</sub>), sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e compostos orgânicos voláteis (COVs).

A bacia amazônica é uma das áreas que apresenta maior biodiversidade animal e vegetal no mundo, além de abrigar um dos maiores reservatórios de água

doce. A floresta é de vital importância para a manutenção do regime de chuvas na região e sua destruição interfere diretamente no microclima (MARTIN, 2013). As principais fontes de poluição atmosférica conhecidas, tais como indústrias, tráfego de veículos e queima de biomassa (incêndios florestais e desflorestamento), estão simultaneamente presentes na região amazônica (MANAUS, 2002), além das supracitadas fontes biogênicas, que em tal ambiente podem apresentar maior potencial poluidor.

Considerando a relevância global do ecossistema natural amazônico, o monitoramento da qualidade do ar na região e o entendimento de como as diferentes fontes (biogênicas e antropogênicas) e condições meteorológicas se relacionam para afetá-la são imprescindíveis. Assim, estudos avaliando os poluentes atmosféricos na região amazônica são valiosos tanto do ponto de vista ambiental quanto do socioeconômico.

O local de amostragem foi o sítio amostral do projeto *Green Ocean Amazon* (GOAmazon 2014/5), cujo principal objetivo é quantificar e entender os mecanismos que afetam a distribuição de material particulado na região da floresta amazônica, especialmente proveniente de fontes antropogênicas. O projeto GOAmazon 2014/5 propõe a amostragem de diversas substâncias particuladas e gasosas na zona rural do município de Manacapuru (AM), município da região metropolitana de Manaus de baixo desenvolvimento urbano, e comparação dos dados obtidos durante dois períodos intensivos de amostragem, um ocorrido na estação seca e outro na chuvosa, com fatores como sazonalidade e transporte de partículas.

A presente pesquisa se insere na proposta do projeto GOAmazon 2014/5, contribuindo com dados de concentração ambiente de material particulado inalável fino com diâmetro menor que  $2,5 \mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{2,5}$ ), dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ), ozônio ( $\text{O}_3$ ), sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e os compostos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). O principal objetivo buscado nesta pesquisa é o aumento dos dados sobre qualidade do ar na região amazônica, visto que o conhecimento sobre tal assunto na região é ainda superficial.

### 1.1. Objetivo geral

A presente pesquisa tem como objetivo a medição de poluentes atmosféricos no sítio amostral do projeto GOAmazon 2014/5, localizado na zona rural



do município de Manacapuru (AM), pertencente à região metropolitana de Manaus (AM). Por meio de amostras tomadas em dois diferentes períodos (seco e chuvoso) em 2014, espera-se que os dados gerados nesse estudo possam somar-se aos escassos dados similares disponíveis na região, contribuindo assim para um necessário aumento no conhecimento sobre a qualidade do ar na região amazônica.

Por conta de sua relevância em estudos de qualidade do ar, principalmente em relação a potenciais efeitos sobre o clima, foram selecionados para análise os seguintes poluentes atmosféricos: material particulado inalável fino com diâmetro menor que  $2,5 \mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{2,5}$ ), dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ), ozônio ( $\text{O}_3$ ), sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e os compostos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX).

## 1.2. Objetivos Específicos

Como detalhamento do objetivo geral acima descrito, seguem os objetivos específicos:

- Medir a concentração dos poluentes gasosos acima descritos, por meio de amostragem passiva com tubos difusivos e posterior análise por cromatografia iônica no caso de  $\text{NO}_2/\text{SO}_2$  e de espectrofotometria UV/Vis no caso de  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{S}$ ;
- Caracterizar o  $\text{MP}_{2,5}$  amostrado ativamente por meio de gravimetria (concentração mássica), transmitância de carbono negro (concentração de BC), composição elementar por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) e concentração de cátions por cromatografia iônica;
- Comparar, por meio de testes estatísticos, as concentrações dos compostos selecionados obtidas na estação chuvosa com as obtidas durante a estação seca;
- Avaliar a relação entre os ventos no período estudado e as possíveis fontes de poluentes;

- Avaliar se existe alguma relação entre a localização espacial dos pontos escolhidos e os níveis de concentração encontrados, a fim de determinar o grau de variação espacial da concentração de poluentes na área estudada;
- Avaliar a possibilidade de influência de diferentes tipos de fonte de poluentes atmosféricos no local estudado;
- Comparar os resultados obtidos no presente estudo com resultados observados em diferentes locais e relatados por diferentes pesquisadores na literatura.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. A região amazônica

A Floresta Amazônica está localizada na porção norte da América do Sul, sendo que 85% de sua área encontra-se em território brasileiro, onde é conhecida como “região amazônica brasileira” e representa 61% da área do país (SISENANDO et al., 2011). A Amazônia Legal, composta pelos estados do Acre, Amapá, Amazonas, Mato Grosso, Pará, Rondônia, Roraima, Tocantins e parte do Maranhão (SUPERINTENDÊNCIA DO DESENVOLVIMENTO DA AMAZÔNIA — SUDAM, 2013), originalmente coberta predominantemente por florestas ombrófilas e manchas de floresta estacional, vem sofrendo um intenso processo de conversão de sua cobertura natural para usos agropastoris desde a década de 1970. Este processo de conversão de cobertura natural ocorreu rapidamente, impulsionado pela crescente mecanização do campo e incentivos governamentais que contribuíram para a transformação de vastas extensões de floresta em produtoras de grãos, culturas em geral e criação de gado (LIMA et al., 2009).

Todo esse desenvolvimento na região provocou mudanças no padrão de uso do solo, resultando em altas taxas de desmatamento e de queimadas. (SISENANDO et al., 2011). A floresta amazônica vem sofrendo por décadas com a extração descontrolada de recursos, e atualmente, mesmo com a implantação de políticas de manejo sustentável e áreas de preservação, a cobertura vegetal é cada vez mais reduzida (BECKER, 2001).

Dentre os fatores que favoreceram e continuam favorecendo o desmatamento, destacam-se a construção de estradas e a expansão da fronteira agrícola, substituindo as áreas de florestas e cerrado por pastagens, e posteriormente, pelo plantio de soja em larga escala. A região onde ocorre a maior parte do desmatamento é o chamado arco do desmatamento, localizado ao sul e sudeste da Amazônia (SOARES-FILHO et al., 2004; NEPSTAD et al., 2001).

Nos últimos 100 anos, a agricultura de corte-e-queima na bacia amazônica passou de um método de cultura de subsistência de baixo impacto para uma conversão em escala industrial de floresta para terreno de cultura. Considerando que a ferramenta mais usada para remover a biomassa no processo de mudança do uso da terra ainda é o fogo, a migração de pessoas para a bacia amazônica é

acompanhada de práticas agrícolas que apresentam consequências graves a longo prazo para a produtividade do solo e para o clima (SISENANDO et al., 2011).

A Amazônia encontra-se sujeita a uma grande quantidade de emissões de queimadas, principalmente durante a estação seca, pois, apesar das mudanças no marco regulatório, a conversão de floresta em lavoura e a queima para manutenção continuam a emitir grandes quantidades de fumaça para a atmosfera (REINHARDT et al., 2001). A pluma de tais emissões originadas na Amazônia apresenta uma distribuição espacial que abrange grandes áreas da América do Sul, tornando-se um problema de poluição de escala continental (LONGO et al., 2009; CHRISTOPHER et al., 2002; FREITAS et al., 2005).

Um aspecto interessante da região amazônica é o fato de que nela existem grandes centros urbanos cercados pela densa vegetação de uma das maiores florestas do mundo. Dentre esses centros urbanos, destaca-se Manaus, a cidade mais populosa do estado do Amazonas e da Amazônia Legal, com uma população estimada em 2 057 711 habitantes, sendo também a sétima mais populosa do Brasil (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA — IBGE, 2015). A cidade encontra-se a 03°08'30" S e 60°00'00" O, a uma altitude de 21 m acima do nível do mar e localiza-se à margem esquerda do rio Negro, próximo de sua confluência com o rio Solimões (KOREISHA, 1995).

Manacapuru é um dos 7 municípios da região metropolitana de Manaus. Cerca de 30% de sua população de 94 175 habitantes vive em área rural, sendo que a agropecuária representa 18% das atividades econômicas do município (IBGE, 2010; IBGE, 2015). Situa-se a 3°18'33" S e a 60°33'21" O, à margem esquerda do rio Solimões (AMAZONAS, 2010).

Devido aos altos níveis de incidência de radiação durante todo o ano, a temperatura média do ar na região amazônica situa-se entre 24–26°C, com pequena variação durante o ano. A região também apresenta alta umidade relativa e alta precipitação anual média, de aproximadamente 2300 mm. A estação chuvosa abrange o período entre novembro e março, enquanto que a chamada estação seca corresponde ao período entre maio e setembro. Abril e outubro são considerados períodos de transição entre as duas estações. O clima da região é definido como Am tropical de monções, de acordo com a classificação Köppen (FISCH et al., 1998).

### 2.1.1. Projetos de pesquisa na Amazônia: *GoAmazon 2014/5*

O ciclo hidrológico da bacia amazônica é um dos principais sistemas termodinâmicos da atmosfera no hemisfério sul. Para obter-se um modelo climático acurado, é imprescindível que ele seja descrito de forma satisfatória, tanto em seu estado natural quanto em estados perturbados por atividades antrópicas regionais e globais. Atividades humanas locais, incluindo o desenvolvimento econômico que contribui para o crescimento populacional e industrial na bacia, têm também o potencial de alterar o clima regional. Além disso, cenários climáticos futuros resultando de atividades antrópicas globais mostram a possibilidade de seca e eventual conversão da floresta tropical em savana em resposta às mudanças climáticas. Atualmente, no entanto, a convecção tropical profunda em seu estado natural é pouco compreendida e modelada na região, com insuficiência de dados observados para geração de modelos (MARTIN, 2013).

Neste contexto surgiu o projeto *Green Ocean Amazon 2014/2015* (*GOAmazon 2014/5*), com o objetivo de suprir a falta de informação sobre os processos fundamentais que movem a convecção e a formação de nuvens na região amazônica (UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY — U.S. DOE, 2011). A Divisão de Clima e Ciências Ambientais (*Climate and Environmental Sciences Division*) do Escritório de Pesquisa Ambiental e Biológica (*Office of Biological and Environmental Research*) do Departamento de Energia dos Estados Unidos (*U.S. Department of Energy — DOE*) projetou este experimento integrado com objetivo de estudar os sistemas tropicais acoplados atmosfera-nuvem-solo que movimentam a convecção tropical profunda na Amazônia. A meta central é fazer avançar a compreensão de como processos terra-atmosfera afetam hidrologia e clima tropicais (U.S. DOE, 2011).

Adicionalmente, o projeto objetiva a quantificação e o entendimento de como aerossóis e o ciclo de vida das nuvens em um ambiente particularmente limpo nos trópicos são influenciados pelo fluxo de poluentes provenientes de uma grande cidade. Em particular, o objetivo maior do segundo ano de medidas é possibilitar a comparação da variabilidade anual e ser um importante passo no entendimento das diferenças interanuais na bacia amazônica e de seus efeitos no funcionamento da atmosfera e do ecossistema (MARTIN, 2013).

O projeto GOAmazon2014/5 é uma colaboração científica entre organizações de pesquisa brasileiras e norte-americanas, de duração de dois anos (de janeiro de 2014 a dezembro de 2015). O experimento se estabeleceu na Instalação de Pesquisa Climática para Medição de Radiação Atmosférica (*Atmospheric Radiation Measurement Climate Research Facility — ARM*) do DOE, que por sua vez localiza-se na cidade de Manacapuru, AM. Desde dezembro de 2011 vem ocorrendo coleta de dados e manutenção de equipamento e do local, batizado de ponto T3 (ISHIDA, 2012). No ano de 2012 se estabeleceu definitivamente o local de amostragem T3 na Fazenda Agropecuária Exata S/A (SANTOS, 2012), em Manacapuru. Os ventos predominantes na região sopram da cidade de Manaus para a área do GOAmazon2014. As coordenadas do ponto T3 são 3°12'47,06" S 60°35'53,35" O. A Figura 1 mostra a localização do experimento GOAmazon 2014/5 em relação a Manaus, AM.



Figura 1 - Localização do sítio amostral do projeto GOAmazon 2014/5 (Manacapuru) em relação a cidade de Manaus. Em detalhe, a rosa dos ventos calculada com base em dados de Manaus do ano de 2012.

Fonte: Satélite GeoEye®, Google Earth, 2015.

## 2.2. Qualidade do ar

O termo qualidade envolve um conceito subjetivo relacionado com a percepção individual ou coletiva, que de forma geral é resultado da interação de um complexo conjunto de fatores, dentre eles a magnitude das emissões de substâncias poluentes, a topografia e as condições meteorológicas da região de interesse, favoráveis ou não à dispersão dos poluentes (BRASIL, 2011).

A qualidade do ar já era uma preocupação desde que o carvão começou a ser utilizado como combustível. A deterioração da qualidade do ar nas cidades apenas acentuou-se com o advento da Revolução Industrial e do crescimento das cidades (BRAGA et al., 2002). A poluição atmosférica tem aumentado mundialmente desde então, culminando em degradação ambiental e efeitos nocivos para as populações, o que têm motivado reações internacionais de mitigação, como a Agenda 21 e o Protocolo de Kyoto, além do estabelecimento de padrões de qualidade do ar e estruturação de programas de monitoramento (JUNIOR et al., 2011).

No Brasil, a Política Nacional de Meio Ambiente, Lei 6.938/81, Artigo 3º, inciso III, define poluição como segue:

*“Degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que, direta ou indiretamente, prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população; criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; afetem desfavoravelmente a biota; afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente e/ou lancem materiais ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos (BRASIL, 1981).”*

Já a poluição atmosférica, mais especificamente, é definida pela Resolução Conama 003/1990 como:

*“Qualquer forma de matéria ou energia com intensidade, concentração, tempo ou características que possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e à qualidade de vida da comunidade. (CONAMA, 1990).”*

Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) resume a poluição do ar como “a presença de contaminantes ou de substâncias poluentes no ar, que interferem na saúde humana ou no seu bem-estar, ou produza outros efeitos nocivos ao meio ambiente” (EPA, 1997a).

Há, no entanto, uma perspectiva menos usual ao termo, na qual a poluição atmosférica corresponde ao acúmulo ambiental de resíduos sólidos, líquidos ou gasosos decorrentes apenas de atividade antropogênica. Portanto, fenômenos

naturais, tais como erupções vulcânicas e queima espontânea de florestas, não seriam considerados como geradores de poluição, embora possam lançar na atmosfera compostos contaminantes semelhantes àqueles gerados por processos antropogênicos (BRAGA et al., 2002). De acordo com Lyra (2008), as principais fontes de emissões naturais são os sprays marinhos, as erupções vulcânicas e os processos biológicos. Dentre as emissões de fontes antrópicas se destacam a queima de combustíveis fósseis e os processos industriais. Na presente pesquisa, considera-se como mais adequada a definição legal de poluição adotada no Brasil.

### 2.2.1. Padrões de qualidade do ar

Padrões de qualidade do ar definem legalmente limites máximos para a concentração de poluentes atmosféricos, objetivando a proteção da saúde e do bem-estar da população. Estes padrões são baseados em estudos científicos dos efeitos produzidos por poluentes específicos e fixados em níveis que propiciem uma margem de segurança adequada (LISBOA e KAWANO, 2007). Existem padrões para diversos tipos de exposição e ambiente, além de limites de emissão. Neste estudo, o foco encontra-se em padrões de qualidade para ar ambiente.

Os padrões nacionais de qualidade do ar ambiente estão estabelecidos na Portaria Normativa IBAMA nº 348, de 14 de março de 1990 e na Resolução CONAMA nº 5, de 15 de junho de 1989, complementada pelas Resoluções CONAMA nº03/1990 e nº 08/1990. Dessa forma, foram definidos sete parâmetros nacionais de qualidade do ar: partículas totais em suspensão, fumaça, partículas inaláveis (MP<sub>10</sub>), SO<sub>2</sub>, monóxido de carbono (CO), O<sub>3</sub> e NO<sub>2</sub>. Para cada parâmetro, aplicam-se padrões de qualidade do ar primários e secundários.

Padrões primários de qualidade do ar são as concentrações de poluentes atmosféricos que caso ultrapassadas podem afetar a saúde da população. Estes limites podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis, constituindo-se em metas de curto e médio prazo. Já os padrões secundários são as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e flora aos materiais e meio ambiente em geral, podendo ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo-se em meta de longo prazo.



O objetivo do estabelecimento de padrões secundários é criar uma base para uma política de prevenção da degradação da qualidade do ar, devendo ser aplicados às áreas de preservação (parques nacionais, áreas de proteção ambiental, estâncias turísticas, etc.). Não se aplicam, pelo menos a curto prazo, a áreas de desenvolvimento, onde deve-se aplicar os padrões primários (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO — CETESB, 2011).

Os padrões brasileiros são similares aos padrões de qualidade do ar definidos pela EPA (*Environmental Protection Agency*) nos NAAQS (*National Ambient Air Quality Standards*) e pela WHO (*World Health Organization*). Estes padrões estabelecem os mesmos poluentes como critério de qualidade do ar, especificando suas concentrações em função de um período médio de exposição. Entretanto, os valores limites estabelecidos pela EPA e pela WHO para esses poluentes, além de mais recentes, são mais rigorosos que os encontrados na resolução CONAMA nº 03/1990.

### 2.2.2. Qualidade do ar em ambiente urbano

Grande parte dos centros urbanos do mundo tem-se tornado cada vez maiores e mais populosos, acompanhados pelo uso intenso e crescente de veículos automotores. Em decorrência disso, episódios críticos de poluição atmosférica tornaram-se frequentes no decorrer dos anos, apresentando como resultado muitas vítimas (CARMO e HACON, 2012; RUSSO, 2013). Grandes cidades como Cidade do México, Los Angeles, Detroit, São Paulo, Londres, Tóquio e Osaka já registraram diversos episódios caracterizados por elevados índices de poluição atmosférica (RUSSO, 2013). Nessas cidades, mesmo quando não são registrados episódios críticos, os níveis de qualidade do ar são deletérios, tornando seus habitantes permanentemente expostos a uma frequência maior de doenças cardiorrespiratórias. Isso ocorre porque, mesmo que os poluentes se apresentem a baixas concentrações no ar, ainda há risco crônico devido ao tempo de exposição, já que uma substância tóxica pode se tornar nociva por seu efeito acumulativo no organismo (RUSSO, 2013).

Doenças como câncer, enfisemas, pneumonias, bronquites, gripes e insuficiências respiratórias são problemas comuns a todos os grandes centros urbanos. No entanto, os efeitos da poluição atmosférica não atingem a todos da mesma forma. Para os idosos, as crianças e as pessoas com problemas respiratórios,

as consequências são mais sérias, caracterizadas por internações e até morte (RUSSO, 2013; WATSON, 2014).

É importante notar que os efeitos da poluição atmosférica na cidade não se resumem apenas à saúde humana. A poluição do ar afeta também o clima das áreas urbanas de diversas formas. O próprio balanço energético das cidades sofre interferência, pois os poluentes refletem, dispersam e absorvem radiação solar. Muitos poluentes também servem de núcleos de condensação, sendo, portanto, abundantes no ar das cidades, cuja umidade já é substancialmente abastecida através da evaporação, dos processos industriais e dos automóveis, o que leva à tendência de aumento da precipitação sobre as áreas urbanas (CARNEIRO, 2008; RUSSO, 2013). Além disso, os poluentes podem também ser prejudiciais à própria estrutura física das cidades, e mais importante, a monumentos e obras de arte, devido à capacidade corrosiva de algumas substâncias (CARNEIRO, 2008).

As principais fontes de substâncias poluentes para a atmosfera em ambientes urbanizados são os processos industriais, as usinas geradoras de energia (em especial as termelétricas) e as emissões provenientes de veículos movidos a combustão. Essas fontes liberam uma gama de poluentes nocivos, tais como óxidos de nitrogênio e enxofre ( $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$ , respectivamente), COVs, CO,  $\text{CO}_2$ , material particulado, entre outros. Entretanto, em grande parte das grandes cidades, a fonte mais significativa desses poluentes caracteriza-se pela frota automotiva, que cresce continuamente em todo o mundo. Também existem fontes menores nos ambientes urbanos, como *sprays* aerossóis, vazamento de refrigeradores e volatilização de tintas e solventes, menos importantes quando comparadas às anteriores (METCALFE, 2008).

### 2.2.3. Qualidade do ar em florestas

A poluição do ar atua na vegetação florestal em nível molecular e bioquímico, com reflexos significativos na fisiologia das plantas. Pode-se citar como fatores que influenciam na intensidade dos prejuízos da poluição sobre os vegetais: a concentração do poluente, o período e a frequência da exposição dos vegetais, além das características genéticas do vegetal e as condições físicas e bióticas do ambiente. O fenômeno fotossintético é muito sensível aos poluentes, principalmente aos gasosos, os quais afetam principalmente o sistema de membranas, atuando

diretamente nos processos e reações da fotossíntese. A poluição pode causar modificações nas folhas, ocasionando sensíveis danos no metabolismo vegetal. Assim, o estresse químico atua na respiração celular, provocando um aumento do consumo de energia, reduzindo a fotossíntese líquida, prejudicando o crescimento vegetal como um todo, além de diminuir a resistência contra pragas e enfermidades (SCHUMACHER E HOPPE, 2000).

As consequências da poluição nos ecossistemas florestais podem manifestar-se pela eliminação de espécies sensíveis à contaminação do ar; pela eliminação seletiva de plantas emergentes; pela redução da produção de biomassa, diminuindo o estoque de nutrientes disponível no ecossistema, e pela maior incidência de pragas e doenças. Dessa maneira, a comunidade florestal sofre grandes alterações na sua estrutura florística, resultando em empobrecimento da biodiversidade dos ecossistemas, diminuindo os valores de densidade, altura e dominância das árvores que, em consequência, provocam uma diminuição da biomassa aérea e subterrânea (SCHUMACHER E HOPPE, 2000).

Muitos dos gases poluentes, especialmente danosos por sua capacidade de serem absorvidos pelos estômatos e pelas lenticelas, podem ser prejudiciais às árvores e à vegetação em geral, citando-se:  $\text{SO}_2$ , HF,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , Cl,  $\text{NH}_4$ , Hg, sulfetos, etc. Destes, o  $\text{SO}_2$ , o  $\text{O}_3$  e o HF são considerados como os principais poluentes capazes de causar efeitos deletérios às árvores, sendo reconhecidos internacionalmente como os ofensores primários mais importantes das florestas. O  $\text{SO}_2$ , no entanto, é considerado como o mais impactante neste aspecto (LIMA, 1980).

#### 2.2.4. Influência de queimadas

Existe uma percepção errônea de que a fumaça proveniente da combustão de madeira, por ser um material natural utilizado desde tempos remotos, não apresenta riscos à saúde humana (NAEHER et al., 2005). Porém, a queima de qualquer tipo de biomassa, seja em lareiras e fogões ou em incêndios florestais e queimadas agrícolas, emite quantidades significativas de poluentes conhecidamente nocivos. Esses poluentes incluem compostos orgânicos carcinogênicos e tóxicos (tais como compostos poliaromáticos, benzeno e aldeídos), material particulado de diâmetro pequeno o suficiente para a penetração no sistema respiratório, CO,  $\text{NO}_x$  e radicais livres, entre muitos outros.

A fumaça proveniente da queima de biomassa contém compostos de pelo menos cinco grupos químicos classificados como comprovadamente carcinogênicos em humanos pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (*International Agency for Research on Cancer — IARC*) e outros classificados pela IARC como prováveis ou possíveis carcinogênicos em humanos (NAEHER et al., 2005). A Tabela 1 apresenta uma relação dos principais compostos emitidos através da queima de biomassa.

Os principais poluentes gasosos emitidos pela queima de biomassa, tais como CO e NO<sub>x</sub>, se somam aos níveis atmosféricos desses gases provenientes de outras fontes e devem, portanto, ser monitorados e regulados da mesma forma. Sendo esses gases indistinguíveis em relação às suas fontes, não há grande preocupação em examinar suas implicações à saúde quando provenientes especificamente da queima de biomassa; no entanto, é importante a avaliação específica dos efeitos desse tipo de fonte sobre a saúde. A fumaça de queima de biomassa contém uma vasta gama de constituintes sólidos, líquidos e gasosos que podem se alterar rapidamente com o tempo, a temperatura, a presença de luz do sol e a interação com outros poluentes, vapor d'água e superfícies. No entanto, a maioria dos métodos de avaliação não estima satisfatoriamente os possíveis impactos causados sobre a saúde pela soma dos efeitos de cada poluente individual. A melhor abordagem nesse caso é analisar a mistura como um todo (NAEHER et al., 2005).

Incêndios florestais são responsáveis por mais de 80% de toda a queima de biomassa em escala global (NAEHER et al., 2005). Os poluentes emitidos por esses incêndios podem ser transportados por milhares de quilômetros e podem afetar as vidas de milhões de organismos vivos. Os efeitos causados pela fumaça incluem impactos sobre a saúde, sobre os ciclos biogeoquímicos (como o ciclo do carbono, por exemplo), sobre o tempo e o clima, sobre a geração de ozônio troposférico, sobre a química atmosférica e sobre a acidez da chuva (RADOJEVIC, 2003). A presença de determinado poluente ou de uma mistura complexa pode ser capaz de, a altas concentrações ou após longo período de exposição, induzir efeitos genotóxicos em humanos, animais, plantas e até bactérias, comprometendo assim a saúde do ecossistema (SISENANDO et al., 2011).

Pesquisas em animais indicam que a fumaça proveniente da queima de biomassa apresenta impactos significativos ao sistema imune do trato respiratório e, em altas dosagens, pode produzir lesões de longa duração ou até mesmo

permanentes no tecido pulmonar. Esses efeitos parecem estar mais relacionados com a fase sólida (particulado) da fumaça. Essa fumaça também se provou mutagênica e carcinogênica em testes de laboratório e em animais, mas em menor escala que a fumaça típica proveniente da queima de carvão. Porém, ainda se tem pouca informação que diferencie os efeitos causados pela queima de diferentes tipos de biomassa (NAEHER et al., 2005).

Tabela 1 - Principais poluentes provenientes da queima de biomassa.

Composto	Exemplos	Fonte	Notas
Gases Inorgânicos	Monóxido de Carbono (CO)	Combustão incompleta de material orgânico	Transportado por longas distâncias.
	Ozônio (O <sub>3</sub> )	Produto de reação entre NO <sub>x</sub> e hidrocarbonetos	Presente apenas a sotavento (“downwind”) do fogo; transportado por longas distâncias.
	Dióxido de Nitrogênio (NO <sub>2</sub> )	Oxidação em alta temperatura do nitrogênio do ar	Reativo – as concentrações diminuem com a distância do fogo.
Hidrocarbonetos	Benzeno	Combustão incompleta de material orgânico	Podem sofrer transporte – Também reagem para formar aerossóis orgânicos.
Aldeídos	Acroleína	Combustão incompleta de material orgânico	
	Formaldeído	Combustão incompleta de material orgânico	
Partículas	Partículas Inaláveis (PM <sub>10</sub> )	Combustão incompleta de material orgânico; condensação de gases de combustão; interação entre vegetação e fragmentos de cinzas.	Não são transportados por longas distâncias; basicamente formados por solo e cinzas.
	Partículas Respiráveis	Combustão incompleta de material orgânico; condensação de gases de combustão	
	Partículas Finas (MP <sub>2,5</sub> )	Combustão incompleta de material orgânico; condensação de gases de combustão	Transportados por longas distâncias.
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	Benzo[a]pireno	Combustão incompleta de material orgânico; condensação de gases de combustão	Espécies específicas variam com a composição da biomassa e com as condições de combustão.

Fonte: NAEHER et al. (2005), adaptado.

Ainda que raramente combinados com análise de exposição individual, estudos encontraram associação entre ocorrência de incêndios florestais e

atendimentos de emergência para doenças do trato respiratório inferior e superior, sintomas respiratórios (incluindo asma) e diminuição da função pulmonar (NAEHER et al., 2005; CARMO e HACON, 2012).

Sendo a fumaça proveniente da queima de biomassa na verdade uma mistura de uma vasta gama de compostos, é difícil analisar efetivamente seus efeitos sobre a saúde simplesmente adicionando os efeitos dos componentes individuais. Além disso, os efeitos de misturas tóxicas em geral não são refletidos pelo potencial tóxico de cada constituinte individual da mistura. Particularmente em altas taxas de exposição à fumaça de queima de biomassa, existe a necessidade de determinar índices de exposição que levem em conta uma gama de parâmetros de toxicidade para que as medidas reguladoras possam ser adequadas (NAEHER et al., 2005).

#### 2.2.5. Poluentes estudados

Existem diversas formas de classificar os poluentes atmosféricos. Primeiramente, eles podem ser classificados em função do estado físico em dois grandes grupos: material particulado e gases. A WHO classifica os contaminantes do ar, de acordo com sua origem, em outros dois grupos: os primários, aqueles emitidos diretamente pela fonte (incluem os particulados, SO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> e hidrocarbonetos), e os secundários, aqueles produzidos através de reações químicas entre os poluentes primários e componentes atmosféricos normais, tais como o O<sub>3</sub> e o SO<sub>3</sub>. Os poluentes também podem ser classificados segundo a classe química a qual pertencem, como poluentes orgânicos e inorgânicos (ALMEIDA, 1999; WHO, 2000).

Alguns dos poluentes inorgânicos mais comuns são material particulado inalável fino (MP<sub>2,5</sub>), O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> (WHO, 2006). Dentre os poluentes orgânicos mais comuns, encontram-se os monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, conhecidos como BTEX. As principais características, fontes e efeitos na saúde de cada um dos poluentes gasosos selecionados estão relacionados a seguir.

##### 2.2.5.1. Material particulado inalável fino (MP<sub>2,5</sub>)

O MP é uma mistura complexa e variável de partículas e líquidos que quando em suspensão na atmosfera é chamada de aerossol. Essa mistura é composta de ácidos, compostos orgânicos, partículas de solo, metais e partículas

biogênicas (WHO, 2010; EPA, 2013). O MP pode ser gerado tanto por fontes naturais (vulcões, sal marinho, ação do vento em áreas vegetadas, etc.) ou por fontes antropogênicas (veículos, queima de madeira, processos industriais, aquecimento de casas tanto com a queima da madeira quanto por queima de combustíveis) (DAVIDSON et al., 2005).

O MP pode ser classificado de diversas formas, sendo as principais a classificação por mecanismo de formação ou origem e a classificação por tamanho. Na primeira forma de classificação, a partícula pode ser classificada como primária ou secundária. Quando emitido diretamente da fonte para a atmosfera, o MP é chamado de partícula primária, mesmo transportado por longas distâncias. Dessa forma, quando se tem conhecimento do mecanismo de geração de uma partícula primária, o monitoramento dessa partícula leva ao monitoramento da fonte. A partir do momento que o MP sofre algum tipo de transformação na atmosfera, passa a ser chamado de partícula secundária. A formação de poluentes secundários ocorre por meio de reações químicas entre poluentes primários, geralmente com a presença de componentes naturais da atmosfera, como oxigênio e água. O entendimento da formação do MP auxilia em grande parte a geração de inventários de qualidade do ar (WHO, 2010).

Devido às diferentes formas e tamanhos que o MP pode assumir, a EPA define uma segunda forma de classificação baseada no tamanho da partícula, mais especificamente no diâmetro aerodinâmico (EPA, 2008). A inalação e a influência na saúde humana estão diretamente ligadas a esta classificação, ou seja, ao seu diâmetro aerodinâmico, parâmetro mais usado para descrever o comportamento de uma partícula suspensa no ar, já que com ele não é necessário o conhecimento do formato ou densidade da partícula. Este parâmetro considera como diâmetro da partícula o diâmetro fictício de uma esfera de densidade unitária com as mesmas propriedades aerodinâmicas daquela (EPA, 2003d; STÖBER et al., 1968).

Segundo a EPA, partículas no ar podem ser chamadas de MP quando estas têm diâmetro entre 0,001  $\mu\text{m}$  e 100  $\mu\text{m}$  (EPA, 2008). Partículas de diâmetro menor que 0,001  $\mu\text{m}$  se comportam de maneira mais similar a gases, e partículas de diâmetro maior que 100  $\mu\text{m}$  são facilmente removidas da atmosfera por deposição e dificilmente emitidas como poluente atmosférico.

Para avaliações de qualidade do ar, o MP é classificado de acordo com seu diâmetro aerodinâmico em três tamanhos principais:  $\text{MP}_{10}$ ,  $\text{MP}_{2,5}$ , e  $\text{MP}_{0,1}$  que

correspondem as partículas que possuem tamanho menor ou igual que 10  $\mu\text{m}$ , 2,5  $\mu\text{m}$ , e 0,1  $\mu\text{m}$  respectivamente. É importante notar que o  $\text{MP}_{2,5}$  está contido no  $\text{MP}_{10}$  assim como o  $\text{MP}_{0,1}$  está contido no  $\text{MP}_{2,5}$ .

As partículas não inaláveis são aquelas com diâmetro aerodinâmico maior do que 10  $\mu\text{m}$  e causam apenas irritação aos olhos, garganta e nariz. Já as partículas inaláveis, de diâmetro aerodinâmico menor que 10  $\mu\text{m}$ , estão ligadas a problemas mais sérios na saúde humana por conseguirem chegar ao pulmão e a corrente sanguínea. Dentre as partículas inaláveis estão as partículas grossas, de diâmetro aerodinâmico entre 10  $\mu\text{m}$  e 2,5  $\mu\text{m}$ , e as partículas finas, cujo diâmetro é menor ou igual a 2,5  $\mu\text{m}$ . Existem ainda as partículas ultrafinas, menores do que 0,1  $\mu\text{m}$ , que podem surgir da condensação de vapores quentes do cano de escape de veículos automotivos e crescer por coagulação. Cada um desses grupos possui suas respectivas fontes de emissão e tempo de residência na atmosfera (BRUGGE et al., 2007; EPA, 2004).

A principal preocupação com relação à fração fina se deve ao fato de que ela possui a maior área superficial em relação ao seu volume, conseqüentemente interagindo mais com outras moléculas e assim carregando-as para o trato respiratório inferior. Esta fração pode carregar para o pulmão uma grande variedade de componentes como metais pesados, compostos orgânicos voláteis, vírus e bactérias (ZHAO et al., 2015). Além disso, as frações fina e ultrafina contribuem com a maior parte de número de partículas em uma massa de ar, sendo que essas partículas mais finas podem ser carregadas por distâncias e períodos de tempo mais longos do que as partículas maiores (NIU et al., 2010).

O limite anual definido pela WHO para o  $\text{MP}_{2,5}$ , de 10  $\mu\text{g m}^{-3}$ , foi determinado para os menores valores em que foi encontrado risco de mortalidade por câncer pulmonar ou cardiopulmonar, enquanto que o limite diário (25  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) foi recomendado no sentido de proteção contra picos de poluição que conduziriam a um aumento substancial de morbidade ou mortalidade (WHO, 2006). Já a EPA define como padrão primário uma média anual de 12  $\mu\text{g m}^{-3}$ , e como limite secundário uma média anual de 15  $\mu\text{g m}^{-3}$  (EPA, 2012).

Da mesma forma, a Comissão da União Europeia (*European Union Commission* — EUC) desenvolveu a Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, que estabelece limites para o cádmio (Cd) e o chumbo (Pb) encontrados como partículas no ar (5  $\text{ng m}^{-3}$  e 0,5  $\mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente). Esses limites são



baseados em observações de impactos à saúde associados a esses elementos. Neste caso, somente a concentração para exposições longas foi determinado. Em relação à concentração mássica, a concentração anual máxima aceitável definida pela directiva é de  $17 \mu\text{g m}^{-3}$  para proteção da saúde (UNIÃO EUROPÉIA – EU, 2008).

No Brasil, ainda não existe regulamentação para o  $\text{MP}_{2,5}$  em nível nacional. A resolução CONAMA nº 3 de 1990 de padrões de qualidade do ar está passando por um processo de revisão, onde a proposta mais recente inclui a regulamentação para o  $\text{MP}_{2,5}$  (CONAMA, 2014).

Já o Estado de São Paulo é pioneiro no Brasil a incluir o  $\text{MP}_{2,5}$  nos Padrões de Qualidade do Ar. A partir do decreto nº 59.113/2013 da Secretaria do Estado de São Paulo foram estabelecidos os limites de  $20 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $60 \mu\text{g m}^{-3}$  como limites anual e diário, respectivamente, valores acima dos padrões internacionais. Porém, ainda sem um prazo definido, a secretaria do Estado pretende restringir essa regulamentação aos níveis da WHO ao longo do tempo (SÃO PAULO, 2013).

Além de impactos na saúde, o MP gera impactos também na qualidade do ar e nos organismos vegetais. A composição química da precipitação, por exemplo, é influenciada pelas partículas em suspensão na atmosfera. Como relata Pauliquevis (2005), as emissões de fontes antropogênicas são incorporadas na precipitação e alteram assim sua composição química. Em regiões preservadas da Amazônia, a principal contribuição para a precipitação vem do transporte de aerossol marinho e das emissões biogênicas. Já em regiões nas quais fontes antropogênicas estão presentes a principal contribuição vem da queima da biomassa. Percebeu-se, portanto, que na estação úmida houve a contribuição antropogênica tornando ácidos fortes mais presentes na precipitação. Relacionou-se também a presença de aerossóis provenientes da queima de biomassa em quantidade significativa tanto no material suspenso quanto na precipitação (PAULIQUEVIS, 2005).

A resposta de cada organismo, planta ou animal, à poluição ambiental difere entre si assim como a resposta destes organismos a, por exemplo, acidificação da água ou do solo. Este impacto pode interferir então na biodiversidade do ecossistema. Por ser uma relação muito específica entre poluentes e espécies assim como pela exposição a uma atmosfera na qual estão presentes diversos componentes simultaneamente é complexo quantificar e relacionar os danos causados pela poluição atmosférica a uma espécie específica (LOVETT et al., 2009). Segundo Burkhardt e Pariyar (2014), por exemplo, a deposição do aerossol na superfície das folhas pode

ser a principal explicação para a erosão da camada superficial destas. O estudo realizado em coníferas indicou que a deposição em excesso do MP torna as plantas mais vulneráveis e está, na maioria das vezes, ligado aos danos sofridos pelas árvores. Há uma redução da resistência a seca pela espécie estudada que possivelmente está ligada à deposição de partículas na superfície das folhas (BURKHARDT E PARIYAR, 2014). Pode-se então concluir que o MP tem efeitos comprovados tanto sobre a saúde dos organismos vegetais quanto sobre a saúde humana e a qualidade do ar.

Outra característica importante do MP diz respeito a sua composição química, informação que auxilia no rastreamento das possíveis fontes das partículas. A presença de elementos como alumínio, silício, cálcio, ferro e titânio confere a partícula uma característica terrígena, pois são elementos abundantes no solo (MAENHAUT et al., 1989). Sódio e cloro, por sua vez, estão relacionados à fonte marinha (STRANGER, 2005). Atividades industriais e queima de combustível fóssil estão em geral associados à presença de elementos como cromo, vanádio, manganês, níquel e chumbo (ARTAXO et al., 2013; TRAPP et al., 2010). Potássio, fósforo e zinco são considerados traçadores biológicos, enquanto o enxofre está relacionado à queima de biomassa. Potássio e cloro também estão relacionados à queima de biomassa (YAMASOE et al., 2000).

Além destes componentes, grande parte das emissões de MP é composta de particulado carbonáceo, que está associado a impactos na visibilidade, alteração do clima e saúde, por sua característica de absorção da radiação e conseqüentemente de aquecimento atmosférico (BUSECK et al., 2012). As partículas de carbono na atmosfera contêm dois componentes principais: o carbono negro ou *Black Carbon* (BC) e o carbono orgânico (CO) (EPA, 2012).

O CO é uma mistura de compostos carbonáceos que possuem outros elementos ligantes além do carbono, como o hidrogênio e o oxigênio. Pode ser formado por combustão incompleta ou pela oxidação de compostos orgânicos voláteis na atmosfera. Já o BC é emitido diretamente na atmosfera como partículas finas (MP<sub>2,5</sub>), sendo a fração do MP que absorve energia solar de forma mais eficiente em unidade de massa. Estima-se que o BC chega a absorver um milhão de vezes mais energia que o dióxido de carbono, contribuindo para o aquecimento global (HERICH et al., 2011).

Dentre as diversas fontes de BC estão a queima de combustíveis fósseis, de biocombustíveis e de biomassa (HERICH et al., 2011; MARRACK, 2003). Mais especificamente, pela queima de diesel em carros (fonte automotiva), para aquecimento em residências e fornecimento de energia e calor em indústrias (ambos combustíveis), queima de biomassa em florestas ou para agricultura (EPA, 2012). É usual, no entanto, diferenciar o BC do chamado Brown Carbon (BrC), sendo o primeiro proveniente de atividades antropogênicas (em especial da queima de combustíveis fósseis), e o segundo (não medido nessa pesquisa) oriundo de queima de material biogênico (BARBOSA, 2014; ANDREAE e GELENCSEK, 2006).

#### 2.2.5.2. Dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>)

Óxidos de nitrogênio são formados durante processos de combustão. Em grandes cidades, os veículos geralmente são os principais responsáveis pela emissão dos NO<sub>x</sub>. O monóxido de nitrogênio (NO), sob a ação de luz solar se transforma em NO<sub>2</sub> e tem papel importante na formação de oxidantes fotoquímicos como o ozônio (SILVEIRA, 2010).

Já o NO<sub>2</sub> é emitido basicamente por processos de combustão a altas temperaturas, sendo então a principal fonte de NO<sub>2</sub> os veículos automotores (WARK et al., 1998). A exposição a NO<sub>2</sub> causa efeitos agudos, principalmente infecções no trato respiratório inferior em crianças e elevada capacidade de resposta das vias respiratórias em asmáticos (FOLINSBEE, 1992). Em altas concentrações, causa irritação nos olhos e nariz (WARK et al., 1998). Além disso, pode ser transformado nos pulmões em nitrosaminas, sendo algumas destas conhecidas como potencialmente carcinogênicas (CAMPOS et al., 2006).

O limite definido pela WHO para concentração de NO<sub>2</sub> é de 40 µg m<sup>-3</sup> (média anual). Porém, vários estudos epidemiológicos têm usado NO<sub>2</sub> como marcador para o coquetel de poluentes relacionados à combustão, em particular aqueles emitidos por tráfego de veículos ou fontes de combustão em ambientes fechados. Então, se NO<sub>2</sub> é monitorado como um indicador para complexas misturas de poluição geradas por combustão, um limite de concentração anual de NO<sub>2</sub> mais baixo deveria ser usado (WHO 2006; WHO, 2000).

A EPA, por sua vez, define como limite primário a concentração horária média de 100 ppb, e como padrão secundário a concentração anual de 53 ppb (EPA,

2010a). Na Europa, a DIRECTIVA 2008/50/CE define como limite anual uma concentração de  $32 \mu\text{g m}^{-3}$  para proteção à saúde, e como limite horário para o mesmo propósito,  $100 \mu\text{g m}^{-3}$ .

No Brasil, a resolução CONAMA nº 003 de 1990 determina como padrão primário a concentração média aritmética anual de  $100 \mu\text{g m}^{-3}$  e concentração média horária de  $320 \mu\text{g m}^{-3}$ , e como padrão secundário a concentração média aritmética anual de  $100 \mu\text{g m}^{-3}$  e concentração média horária de  $190 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Solos de florestas tropicais podem agir como fontes significativas de NO e N<sub>2</sub>O em ambientes não urbanos (BUTTERBACH-BAHL et al., 2004). Parte do NO emitido é oxidado a NO<sub>2</sub> (por sua reação com O<sub>3</sub>), que pode ser redepositado nas superfícies das plantas e do solo ou até mesmo metabolizado pelas folhas. Assim, os solos compõem uma fonte-chave de compostos NO<sub>x</sub> em regiões tropicais (BUTTERBACH-BAHL et al., 2004).

A deposição excessiva de nitrogênio (N) pode induzir, através de interação com fatores climáticos e outros poluentes, a efeitos adversos às florestas, tais como acidificação, eutrofização, redução de biodiversidade, aumento de ataques de pragas e desbalanço de nutrientes. Além disso, deficiências de potássio e fósforo induzidas por excesso de N aumentam danos devidos à seca e inibem o crescimento das árvores (EUROPEAN COMMISSION, 2007; PAOLETTI et al., 2010).

#### 2.2.5.3. Dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>)

Uma grande variedade de compostos de enxofre é lançada na atmosfera, principalmente sob a forma de SO<sub>x</sub> e H<sub>2</sub>S, originários tanto de fontes naturais como antropogênicas (ALMEIDA, 1999). Dissolvidos nas gotas de água presentes na atmosfera, encontram-se os aerossóis ácidos como o sulfato (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) e bissulfato (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) (BRAGA et al., 2002). O poluente SO<sub>2</sub> é emitido para a atmosfera principalmente pela queima de combustíveis fósseis que contenham enxofre em sua composição e fontes industriais, além de outros processos, tais como produção de ácido sulfúrico e papel. Há também fontes naturais de SO<sub>2</sub>, como erupções vulcânicas e oxidação de gases de enxofre produzidos por decomposição de plantas (BRAGA et al., 2005; WARK et al., 1998).

O SO<sub>2</sub> é um gás irritante, causando principalmente irritação no trato respiratório superior. Outros efeitos sobre a saúde, associados com a exposição a

altas concentrações deste gás, incluem doenças respiratórias, alterações nas defesas pulmonares causando bronquite e enfisema e o agravamento de doenças cardiovasculares. Sua combinação com material particulado pode carregá-lo profundamente nos pulmões, prejudicando tecidos delicados (WARK et al., 1998; CAMPOS et al., 2006).

Os limites impostos pela WHO para concentração de SO<sub>2</sub> são uma média diária de 20 µg m<sup>-3</sup> e uma média de 10 minutos de 500 µg m<sup>-3</sup> (WHO 2006; WHO, 2000). A EPA define como limites primário e secundário a média horária de 75 ppb e a média de 3h de 0,5 ppm, respectivamente (EPA, 2010a). Na Europa, a DIRECTIVA 2008/50/CE define uma concentração diária máxima aceitável de 75 µg m<sup>-3</sup> para proteção da saúde e de 12 µg m<sup>-3</sup> para proteção da vegetação.

No Brasil, a resolução CONAMA nº 003 de 1990 determina como padrão primário a concentração média aritmética anual de 80 µg m<sup>-3</sup> e concentração média horária de 365 µg m<sup>-3</sup> (que não deve ser excedida mais de uma vez por ano), e como padrão secundário a concentração média aritmética anual de 40 µg m<sup>-3</sup> e concentração média horária de 100 µg m<sup>-3</sup>, (que não deve ser excedida mais de uma vez por ano).

O poluente SO<sub>2</sub> é normalmente absorvido pelos estômatos e os danos causados às árvores podem ocorrer independentemente da aparição dos sintomas visuais, tais como necroses, cloroses, etc. Em árvores folhosas, a exposição aguda causa sintomas rapidamente. Os tecidos foliares tornam-se empapados, assumindo, depois, coloração acinzentada. As áreas afetadas tornam-se, depois, descoloridas, principalmente nas áreas internervais. As exposições crônicas conduzem a lesões multicores ao longo das folhas. Outro efeito prejudicial do SO<sub>2</sub> diz respeito ao dano celular. Examinando acículas de árvores de *Pinus* sp submetidas ao SO<sub>2</sub> ao microscópio eletrônico, verificou-se o aparecimento de rupturas nas membranas dos cloroplastos (LIMA, 1980).

O SO<sub>2</sub> pode ainda causar alteração no processo de reprodução das plantas. Próximo a uma fonte de SO<sub>2</sub>, a regeneração natural das essências florestais tem sido afetada. Além disto, ocorre redução no número de sementes por cone e no tamanho dos órgãos germinativos de árvores expostas à poluição por SO<sub>2</sub>. O SO<sub>2</sub> também é capaz de afetar o funcionamento das células-guardas dos estômatos, fazendo com que a planta passe a transpirar excessivamente, podendo até levá-la à morte (LIMA, 1980).

Existem vários exemplos de florestas seriamente afetadas pela poluição por SO<sub>2</sub>. Além disto, esse poluente é também responsável pela chamada “precipitação ácida”, a qual pode também afetar negativamente o desenvolvimento das árvores, por sua ação deletéria sobre o solo, o ciclo de nutrientes, a fixação de nitrogênio, e pelo fato de predispor as árvores à ação de fatores bióticos e abióticos do meio (LIMA, 1980).

#### 2.2.5.4. Ozônio (O<sub>3</sub>)

O<sub>3</sub> troposférico não é emitido diretamente por nenhuma fonte, natural ou antropogênica. Esse gás é um poluente secundário, sendo formado na atmosfera através de reação fotoquímica envolvendo essencialmente NO<sub>x</sub> e COVs (WARK et al., 1998). Oxidante fotoquímico é a denominação dada à mistura de poluentes secundários formados pelas reações entre NO<sub>x</sub> e COVs na presença de luz solar. O principal produto desta reação é o O<sub>3</sub>, por esse motivo utilizado como parâmetro indicador da presença de oxidantes fotoquímicos na atmosfera. Dessa forma, extensas florestas podem agir também como fonte de O<sub>3</sub>, devido à ação da luz sobre os hidrocarbonetos liberados pela vegetação (LIMA, 1980). Deve-se ressaltar que o O<sub>3</sub> troposférico, ou seja, encontrado na faixa de ar próxima do solo, é tóxico. Entretanto, na estratosfera (a cerca de 25 km de altitude) o ozônio tem a importante função de proteger a Terra dos raios ultravioletas emitidos pelo Sol (CETESB, 2011).

O<sub>3</sub> pode causar vários efeitos adversos na saúde humana, principalmente entre indivíduos asmáticos, como alterações na função pulmonar, inflamação no sistema respiratório e um aumento de 1% a 5% na mortalidade. A altas concentrações pode causar irritação nos olhos, tosse, fadiga e dores no peito (WARK et al., 1998). Há também evidências de efeitos crônicos causados por exposição contínua a ozônio (WHO, 2006; GODOI et al, 2009; FOLINSBEE, 1992).

A WHO (2006) define como concentração limite de O<sub>3</sub> o valor de 100 µg m<sup>-3</sup> (média de exposição de 8h). A EPA define um limite de médio de 8h de 0,070 ppm (EPA, 2015). Já no Brasil, a resolução CONAMA nº 003 de 1990 determina como padrão primário e secundário para O<sub>3</sub> a concentração média de 1h de 160 µg m<sup>-3</sup>, que não deve ser excedida mais de uma vez por ano.

Com relação aos efeitos danosos causados pela presença de O<sub>3</sub> na vegetação, os sintomas visuais incluem lesões pigmentadas, clorose (produção

insuficiente de clorofila) e necrose nas folhas. Tais lesões aparecem, normalmente, na forma de pontuações pequenas e discretas, constituídas de tecidos pigmentados, cloróticos ou necróticos distribuídos ao longo das folhas. Quando as lesões são numerosas, as folhas podem adquirir aspecto bronzeado ou prateado. O efeito deletério do ozônio sobre as árvores está relacionado com interferência na atividade das mitocôndrias, com a distribuição da permeabilidade da membrana e com a inibição da fotossíntese (LIMA, 1980).

#### 2.2.5.5. Sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S)

O H<sub>2</sub>S é um contaminante atmosférico de grande importância devido às suas características de toxicidade e corrosividade. É um gás incolor, inflamável com odor característico de “ovo podre”, sendo detectado pela maioria dos indivíduos em concentrações extremamente baixas, da ordem de 2 a 4 ppb (EPA, 2003a). O H<sub>2</sub>S se dissolve em água e óleo, e pode ser liberado quando esses líquidos são aquecidos, despressurizados ou agitados. O H<sub>2</sub>S entra em combustão e explode facilmente, e durante sua queima ocorre a emissão de SO<sub>2</sub> (AZEVEDO et al. 1999).

A emissão de H<sub>2</sub>S pode ter origem natural ou industrial. Na natureza o H<sub>2</sub>S é proveniente principalmente do processo chamado dessulfatação ou sulfetogênese, pelo qual bactérias sulforedutoras, em condições de anaerobiose, utilizam sulfatos, sulfitos e outros compostos à base de enxofre como aceptores de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos, transformando-os na forma reduzida de enxofre, H<sub>2</sub>S (ALVES et al., 2004). Assim, em qualquer situação em que haja matéria orgânica sendo decomposta em presença de compostos de enxofre e na ausência de oxigênio, há a possibilidade de produção de H<sub>2</sub>S. Campos de petróleo e gás natural, águas subterrâneas, zonas pantanosas, jazidas de sal, de carvão, de minérios sulfetados e erupção de vulcões são exemplos de fontes naturais de H<sub>2</sub>S (MAINIER e VIOLA, 2005).

Nos segmentos industriais, H<sub>2</sub>S é proveniente de processos de remoção química e/ou lavagem de gases ácidos, de sistemas de tratamento de efluentes, de fermentações, etc. (MAINIER e VIOLA, 2005). Outras atividades, como aquelas relacionadas com a agricultura (principalmente pela utilização de fertilizantes) e com os corpos d'água eutrofizados, também contribuem para a emissão de compostos reduzidos de enxofre para a atmosfera (CRUZ e CAMPOS, 2008). Resultados

encontrados por Kourtidis et al. (2008) na Grécia em seu estudo sobre a influência do tráfego de veículos na geração de  $H_2S$ , bem como os resultados encontrados por Campos et al. (2010) em um estudo realizado num campo de petróleo no Brasil sugerem a emissão de  $H_2S$  também por estas fontes.

A presença de  $H_2S$  pode causar corrosão de materiais tais como cobre, concreto, latão, bronze, monel (cobre e níquel) e prata, danos sobre equipamentos elétricos (AZEVEDO et al., 1999), entre outros. Quando da ocorrência de sua geração em tratamentos anaeróbios de efluentes,  $H_2S$  pode ocasionar diversos problemas físico-químicos (corrosão, odores, aumento na concentração da demanda química de oxigênio (DQO) no efluente) e/ou biológicos (toxicidade, inibição do metabolismo microbiano) (GONÇALVES et al., 2009).

O  $H_2S$  pode também provocar danos em áreas agrícolas, reduzindo a produtividade das culturas, e danos ao meio ambiente de uma forma geral. Pode ainda provocar a deterioração de patrimônios culturais e desvalorização imobiliária (EPA, 2003a). Vazamentos industriais deste gás resultam em mortes ou podem ocasionar lesões irreparáveis nos seres humanos e no meio ambiente, servindo para alertar para a necessidade de normas e procedimentos para inibir e/ou impedir tais vazamentos (MAINIER e VIOLA, 2005).

Em relação aos prejuízos à saúde humana, o  $H_2S$  pode provocar, além do incômodo pelo mau cheiro, náusea, vômito, dor de cabeça, perda de apetite e distúrbios do sono aos moradores do entorno das instalações geradoras do poluente (KOURTIDIS et al., 2008). Existem também casos de óbitos de pessoas que foram expostas à altas concentrações de  $H_2S$  (BRUNO et al., 2007).

Segundo a WHO (1981), o primeiro efeito da presença de  $H_2S$  na atmosfera em baixas concentrações é o odor. A principal via de exposição é a inalação e o gás é rapidamente absorvido pelos pulmões. A absorção através da pele é mínima. No entanto, com a exposição contínua de baixo nível, ou em altas concentrações, uma pessoa perde a sua capacidade de sentir o cheiro do gás, mesmo que ele ainda esteja presente (fadiga olfatória). Isto pode acontecer muito rapidamente sob elevadas concentrações, o que pode ser fatal (OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION — OSHA, 2005).

Apesar da preocupação crescente com as várias fontes de poluição ambiental, a poluição por maus odores ainda é pouco fiscalizada mundialmente. No entanto, países como Estados Unidos, Holanda, Reino Unido, Alemanha, França e



Dinamarca já elaboraram normas definindo metodologias que permitam quantificar objetivamente a emissão de odores, relacionando estas emissões com o nível de mal-estar que causam às populações (SCHIRMER, 2004).

A WHO (2000) define como concentração limite média de H<sub>2</sub>S o valor de 150 µg m<sup>-3</sup> por 24h, sendo que concentrações acima desse valor podem causar irritação nos olhos. Já para se evitar o incômodo causado pelo odor, sugere-se um limite de 7 µg m<sup>-3</sup> (média de 30 minutos).

No Brasil, no entanto, não existe nenhuma legislação federal específica em relação aos compostos que geram odores. Alguns estados como São Paulo, Santa Catarina, Goiás e Paraná possuem textos legais que versam sobre odores, mas em nenhum deles é observada a presença de limites de emissão de determinados compostos ou mesmo padrões de qualidade do ar referente a odores (SCHIRMER, 2004).

#### 2.2.5.6. BTEX

Os hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno, meta-, orto- e para-xileno (conhecidos pelo acrônimo BTEX) são alguns COVs mais importantes em estudos de análise de qualidade do ar, devido aos seus altos índices de toxicidade (BAIMATOVA et al., 2015). Os BTEX são encontrados principalmente em derivados de petróleo, mas são também utilizados como aditivos para impulsionar a octanagem na gasolina e em indústrias químicas como matérias-primas (PHELPS e YOUNG, 1998; GODISH, 2005). Utiliza-se benzeno na produção de plásticos, borrachas, pesticidas, nylon e tintas. O tolueno é um importante produto químico comercial usado geralmente em tintas e como solvente (TRIGUEIROS, 2008), sendo também produzido no refinamento do petróleo (FORSTER et al., 1994). O etilbenzeno é usado na produção do estireno e outros polímeros sintéticos, enquanto os xilenos são usados como solventes em borrachas e nos processos de tingimento de couro, além de na produção de bactericidas, herbicidas e óleos lubrificantes (TRIGUEIROS, 2008).

As fórmulas estruturais do BTEX estão apresentadas na Figura 2.

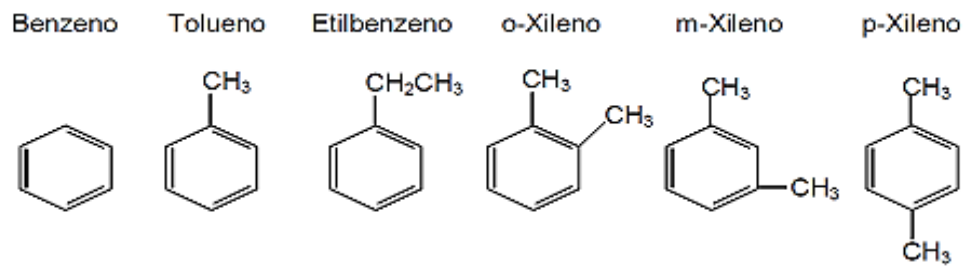


Figura 2 - Fórmulas estruturais dos compostos BTEX  
Fonte: Trigueiros (2008).

Os BTEX são considerados os compostos mais tóxicos de sua composição (IRWIN, 1997). Esses compostos possuem grande capacidade de migração, apresentando maior solubilidade em água que outras substâncias presentes na gasolina. Com isso, contaminam águas subterrâneas e solos rapidamente, contribuindo também para o aumento na concentração no ar, devido a sua característica de volatilização (IRWIN, 1997; MARIANO, 2006; MAZZEO e MARIN-MORALES, 2008).

Cansaço, dores de cabeça, tonturas, fraqueza, sonolência, irritação dos olhos e pele estão entre os sintomas relacionados à exposição aos BTEX (CARMO e PRADO, 1999; AVIGO JR., 2008). Concentrações altas podem causar danos ao sistema nervoso central e aos sistemas respiratório, gastrointestinal e reprodutivo (TRIGUEIROS et al., 2010).

O benzeno é comprovadamente o composto mais tóxico entre os BTEX. A exposição aguda ao benzeno pode causar dor de cabeça, tontura, sonolência, confusão mental, tremores e perda de consciência. Além disso, a IARC classifica o benzeno no Grupo 1 (carcinogênico para humanos) (IARC, 2012). A DIRECTIVA 2008/50/CE define uma concentração anual máxima de  $3,5 \mu\text{g m}^{-3}$  para proteção à saúde, enquanto que a EPA indica como concentração de referência (RfC) de inalação um valor de  $30 \mu\text{g m}^{-3}$  de benzeno para a exposição diária, de forma que não cause efeitos deletérios à saúde (UE, 2008; EPA, 2003b). De acordo com a WHO, entretanto, não é possível recomendar níveis seguros de exposição a benzeno devido a sua característica carcinogênica (WHO, 2000).

A exposição à baixa concentração de tolueno pode causar fadiga, sonolência e debilidade. A inalação em longo prazo pode causar irritação das vias aéreas superiores e olhos, dor de garganta, tontura e dor de cabeça. Em exposições

graves pode ocorrer diminuição auditiva e surdez. De acordo com a IARC, o tolueno não é classificável quanto a sua capacidade carcinogênica em humanos (Grupo 3), por falta de evidências adequadas (IARC, 1999). A WHO determina que o limite de concentração contínua para o tolueno é de  $0,26 \text{ mg m}^{-3}$  durante uma semana, enquanto que a EPA determina um valor de RfC de inalação de  $5 \text{ mg m}^{-3}$  (WHO 2000; EPA, 2005).

Dentre os efeitos do etilbenzeno estão constrição no peito, tontura e irritação na garganta e nos olhos (EPA, 2010b). Além disso, esse composto é listado no Grupo 2B (possivelmente carcinogênico em humanos) pela IARC (IARC, 2000). A EPA determina um valor de RfC de inalação de  $1 \text{ mg m}^{-3}$  para etilbenzeno (EPA, 1991).

A exposição aguda a xilenos mistos causa irritação dos olhos, nariz e garganta, efeitos gastrointestinais, irritação nos olhos e efeitos neurológicos. Dentre os efeitos crônicos dos xilenos, destacam-se disfunções no sistema nervoso central (EPA, 2010b). Assim como o tolueno, os xilenos são considerados pela IARC como não classificáveis quanto a sua capacidade carcinogênica em humanos (Grupo 3) (IARC, 1999). A WHO determina como limite um valor de  $4,8 \text{ mg m}^{-3}$  para os xilenos, durante o período de um dia (WHO, 2010). O valor RfC de inalação estabelecidos pela EPA para os xilenos é de  $0,1 \text{ mg m}^{-3}$  (EPA, 2003c).

No Brasil, a Portaria nº 3.214 de 08 de junho de 1978, que trata da consolidação da legislação do trabalho referente a segurança e medicina do trabalho, estabelece na NR-15 (Normativa de Atividades e Operações Insalubres) limites de tolerância para estes compostos (BRASIL, 1978) para ambientes industriais, o que não é o foco do presente trabalho. No entanto, limites nacionais de concentração de BTEX em ar ambiente ainda não foram determinados.

Os gases BTEX são emitidos quase que exclusivamente por fontes antropogênicas. Porém, alguns estudos apresentam evidências de que o tolueno pode ser emitido por muitas plantas em regiões florestais (HEIDEN et al., 1999; CUSTÓDIO, 2009; WHITE et al., 2009; PARALOVO et al., 2016). Já benzeno, etilbenzeno e xileno não possuem fontes biogênicas conhecidas (YU et al., 2008; CUSTÓDIO et al., 2010).

No entanto, devido a sua persistência de várias horas na atmosfera, os BTEX podem ser transportados por longas distâncias, de até dezenas de quilômetros, o que pode acarretar na presença desses poluentes em ambientes de floresta, mesmo que em baixas concentrações (CUSTÓDIO et al., 2010; YU et al., 2008). CUSTÓDIO

et al. (2010), todavia, sugere com base nos resultados de seu estudo que as florestas agem como sumidouros de COVs, através de processos de oxidação, diluição e adsorção.

Além dos riscos que os compostos BTEX apresentam à saúde humana, esses compostos são também precursores de O<sub>3</sub> atmosférico e SOAs (ATKINSON, 2000). Os COVs em geral, especialmente os biogênicos, mas também incluindo os BTEX, participam de reações fotoquímicas e podem contribuir significativamente para a geração de O<sub>3</sub> na troposfera. A oxidação de compostos aromáticos, particularmente de tolueno e xilenos, pode produzir diversos compostos carbonil fotoinstáveis na atmosfera, em quantidades suficientes para influenciar a produção local e regional de O<sub>3</sub> (EDWARDS et al., 2014).

Em relação à formação de SOAs, os hidrocarbonetos aromáticos têm um papel significativo, e possivelmente dominante, em sua formação em áreas urbanas. Esses compostos são responsáveis pela produção da maior parte dos SOAs formados durante a oxidação do vapor de gasolina na atmosfera (ODUM et al., 1997; ATKINSON, 2000).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Local de amostragem

Conforme explicado em seção anterior, o local escolhido para a realização da presente pesquisa foi o sítio amostral do experimento internacional GoAmazon2014/5, localizado na área rural de Manacapuru, AM, município integrante da região metropolitana de Manaus. Este local representa uma área de transição entre o meio urbano e o meio florestal na bacia amazônica, possibilitando assim investigar se existe e qual o nível de influência exercida por diversos tipos de fonte, como a pluma de poluição proveniente de Manaus, por exemplo. Além disso, o local possui boa infraestrutura e segurança para atividades de pesquisa devido ao projeto GoAmazon 2014/5, sendo assim um local propício para a realização da presente pesquisa.

A amostragem de gases ocorreu em cinco pontos (a partir de agora chamados de T3 01, T3 02, T3 03, T3 04 e T3 05), distribuídos ao longo de uma linha reta, perpendicular ao eixo Manaus-Manacapuru, de 5 km de extensão. O ponto central, T3 03, corresponde às instalações do projeto GOAmazon 2014/5, e dois pontos foram adicionados de cada lado do centro, em postes de iluminação. A distância entre cada par de pontos é de 1 km. Em cada ponto, amostradores de gases foram posicionados em postes de iluminação pública, entre 1,5 m e 2 m de altura, protegidos das intempéries por um abrigo de plástico. Todos os pontos estão localizados ao ar livre e sem cobertura de árvores. A Figura 3 mostra a localização dos pontos amostrais em detalhe, em especial o ponto T3 03. Ao contrário das amostras de gases, as amostras de  $MP_{2,5}$  foram tomadas apenas no ponto central (T3 03), pois este processo de amostragem necessita da utilização de energia elétrica. A Tabela 2 resume o processo de amostragem da presente pesquisa.

As amostras de gases foram coletadas semanalmente em dois períodos distintos: o primeiro durante a estação chuvosa da região, de 1º de março a 31 de março de 2014 (durante o primeiro período de operação intensa do GOAmazon2014/5, chamado de IOP1 – *First Intensive Operation Period*); e o segundo durante a estação seca, de 15 de agosto a 15 de outubro de 2014 (durante o segundo período de operação intensa do GOAmazon2014/5, chamado de IOP2 – *Second Intensive Operation Period*). Já as amostras de  $MP_{2,5}$  foram tomadas diariamente

também nas estações chuvosa e seca, porém com dias de início e fim ligeiramente diferentes (estação chuvosa: 3 de março a 21 de abril de 2014; estação seca: 4 de setembro a 17 de outubro de 2014), por motivos de logística, visto que o equipamento para amostragem de  $MP_{2,5}$  é mais complexo que o de gases e necessita maior tempo para ser instalado ou desinstalado do local, sendo que por vezes o tempo disponível dos técnicos não é suficiente, podendo então ocorrer atrasos no início/fim do procedimento de amostragem.

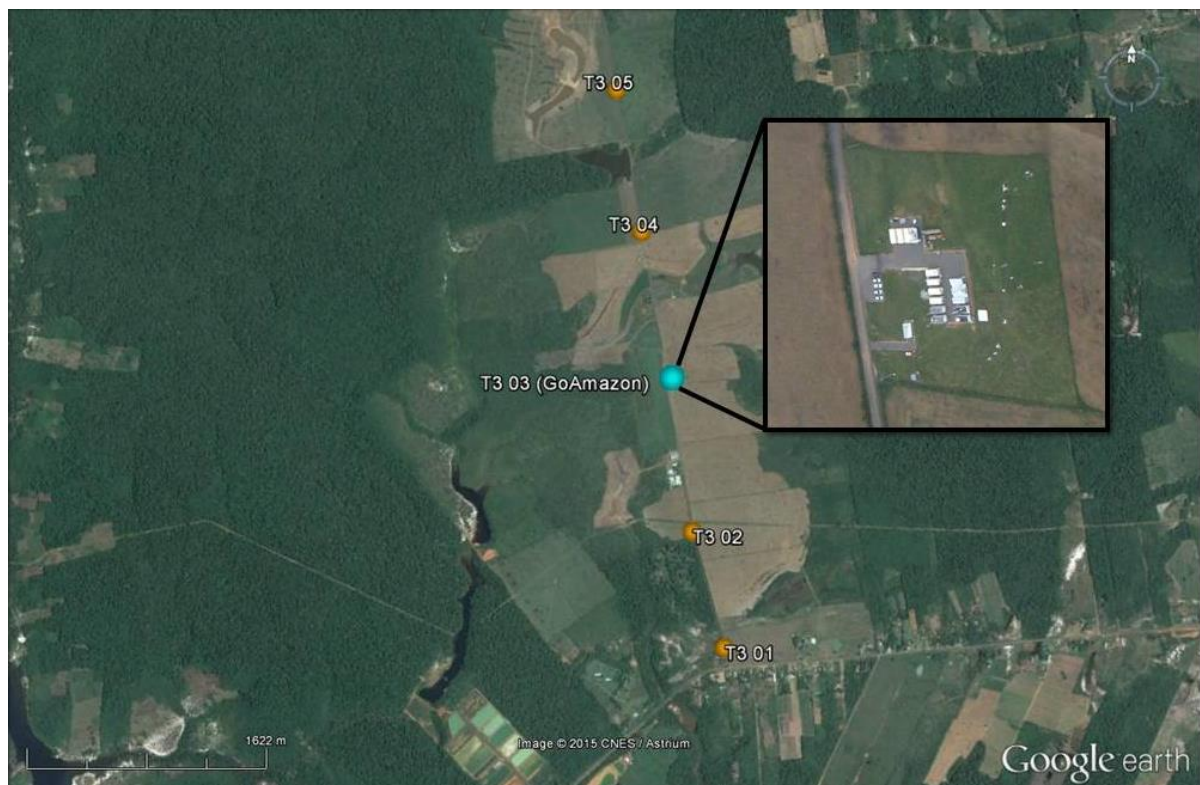


Figura 3 - Localização dos cinco pontos selecionados para amostragem. Em detalhe, o sítio amostral do projeto GOAmazon 2014/5, chamado neste estudo de ponto T3 03.

Fonte: Satélite GeoEye®, Google Earth, 2015.

Tabela 2 - Resumo do processo de amostragem realizado na presente pesquisa.

Período	Datas	Substâncias amostradas	Pontos de amostragem
IOP1 (Estação chuvosa)	01/03/2014 a 31/03/2014	Gases ( $NO_2$ , $SO_2$ , $O_3$ , $H_2S$ , BTEX)	T3 01, T3 02, T3 03, T3 04, T3 05
	03/03/2014 a 21/04/2014	Particulado (MP)	T3 03
IOP2 (Estação seca)	15/08/2014 a 15/10/2014	Gases ( $NO_2$ , $SO_2$ , $O_3$ , $H_2S$ , BTEX)	T3 01, T3 02, T3 03, T3 04, T3 05
	04/09/2014 a 17/10/2014	Particulado (MP)	T3 03

### 3.2. Amostradores

O processo de amostragem de  $MP_{2,5}$  se deu por amostragem ativa utilizando um impactador Harvard. Já para amostragem dos poluentes gasosos, foram utilizados amostradores passivos de difusão Radiello<sup>®</sup>, fabricados pela Fondazione Salvatore Maugeri (Padova, Itália).

#### 3.2.1. Amostragem de $MP_{2,5}$

$MP_{2,5}$  foi amostrado diariamente em filtros de polycarbonato Nucleopore<sup>®</sup> de 37 mm de diâmetro (Figura 4) (GODOI et al., 2013). O filtro de polycarbonato foi utilizado para amostragem por se tratar de um material inerte e por ser praticamente livre elementos detectáveis na técnica FRX. Para a amostragem do  $MP_{2,5}$ , utilizou-se um impactador inercial do tipo Harvard (Figura 5), conectado a uma bomba de vácuo, um horímetro, um medidor de vazão e um fluxímetro.

O impactador amostra ar atmosférico pela parte superior do equipamento por meio do fluxo proporcionado pela bomba a vácuo, de forma que o ar amostrado seja acelerado em direção a um disco poroso. As partículas presentes no ar com tamanho aerodinâmico acima do tamanho de interesse impactam no disco poroso, e são aderidas por uma fina camada de óleo mineral. As partículas restantes (no caso deste estudo, o  $MP_{2,5}$ ) desviam do disco e são depositadas em um filtro de polycarbonato na parte inferior do impactador. A vazão de entrada de ar, ajustável através da bomba de vácuo, permite a determinação do ponto de corte do tamanho das partículas amostradas (EPA, 2008).



Figura 4 - Filtro pronto para amostragem (acima), filtro amostrado (esquerda) e filtro branco (direita).



Figura 5 - Amostrador Harvard utilizado na amostragem de  $MP_{2,5}$  nos filtros em ambos os IOPs.

### 3.2.2. Amostragem de poluentes gasosos

Os poluentes gasosos são amostrados por amostradores difusivos específicos. O amostrador difusivo é um dispositivo fechado, geralmente cilíndrico. Possui duas superfícies de contato, sendo que a primeira apresenta permeabilidade seletiva, permitindo a passagem de moléculas de gases específicos, e a segunda é a superfície onde ocorre de fato o processo de adsorção. A superfície externa é denominada superfície difusora, e a interna denominada superfície adsorvente, como indicado na Figura 6.

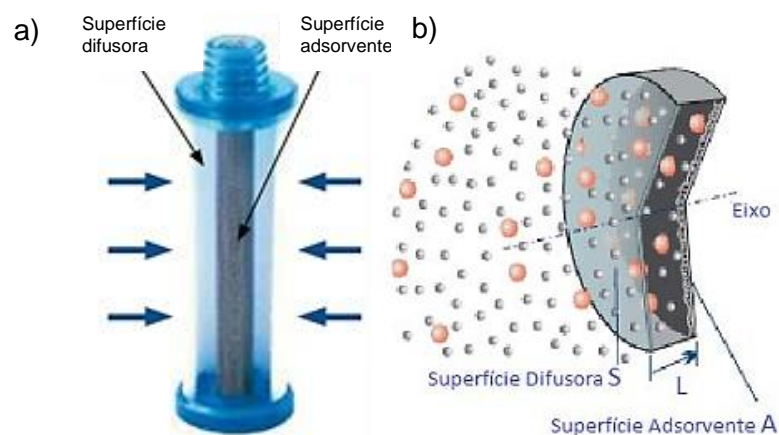


Figura 6 - Amostrador difusivo (a) e detalhe das superfícies difusora e adsorvente (b).  
Fonte: Radiello® (2016).



Para os gases  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{O}_3$ , os amostradores consistem de cartuchos quimio-absorvedores impregnados com substâncias apropriadas para coletar cada tipo de gás.

Os gases  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$  são amostrados por um cartucho feito de polietileno microporoso impregnado de trietanolamina (TEA). Os gases  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$  são quimioadsorvidos pelo TEA como os íons nitrito e sulfato respectivamente, tendo suas concentrações determinadas através de cromatografia de íons (RADIELLO, 2006a).

Os gases  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$  foram amostrados em separado devido a suas propriedades. O cartucho para amostragem de  $\text{O}_3$  consiste de um tubo de polietileno microporoso preenchido por sílica gel revestida com 4,4'-dipiridiletileno e fechado, em uma extremidade, por uma tampa de PTFE (Politetrafluoretileno). Quando o cartucho é exposto a  $\text{O}_3$ , ocorre ozonólise do 4,4'-dipiridiletileno, resultando em 4-piridilaldeído, conforme ilustrado Figura 7. A sílica gel assegura a presença de água, necessária para a completa reação de ozonólise (RADIELLO, 2006b). O 4-piridilaldeído gerado nessa reação de ozonólise é então posteriormente quantificado em laboratório por meio de análise espectrofotométrica.

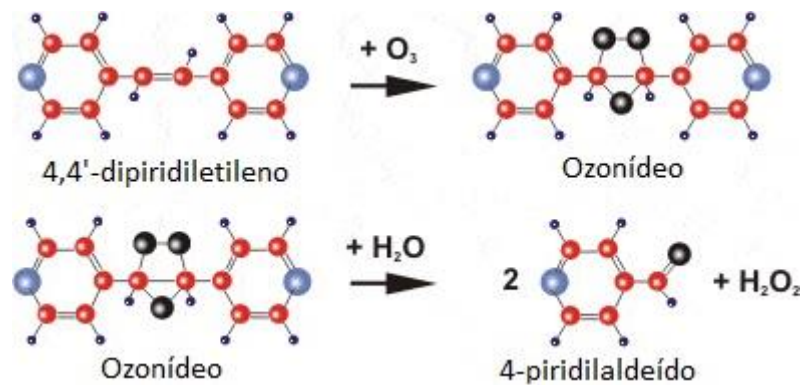


Figura 7 - Reação de ozonólise na amostragem de  $\text{O}_3$ .

Para a amostragem de  $\text{H}_2\text{S}$  utilizou-se um cartucho adsorvente constituído de polietileno microporoso impregnado com acetato de zinco. O  $\text{H}_2\text{S}$  é adsorvido quimicamente pelo acetato de zinco e transformado em sulfeto de zinco estável para posterior extração e análise espectrofotométrica (RADIELLO, 2006c).

No caso dos BTEX, a amostragem é realizada por os cartuchos compostos por uma malha cilíndrica de aço inoxidável, com 100 mesh de abertura e 5,8 mm de diâmetro, preenchida com  $530 \pm 30$  mg de carvão ativado com tamanho

de partícula de 35–50 mesh. Os COVs são retidos através da adsorção (RADIELLO, 2006d).

Todos os cartuchos descritos têm 60 mm de comprimento e 4,8 ou 5,8 mm de diâmetro, não possuem dispositivos elétricos e são pequenos e leves, sendo facilmente instalados no ambiente amostrado. Os amostradores utilizados nesta pesquisa podem ser observados na Figura 8.



Figura 8 - Cartuchos Adsorventes (o cartucho inferior amostra BTEX; o cartucho superior representa os outros três cartuchos, que possuem aparência análoga).

Fonte: Sigma-Aldrich® (2016).

Para o realizar a amostragem, os cartuchos são inseridos em um corpo de difusão cilíndrico e microporoso feito de polietileno, com 60 mm de comprimento e 16 mm de diâmetro, com objetivo de proteger os cartuchos adsorventes. Para os amostradores de BTEX são utilizados corpos de difusão de cor branca, enquanto para os demais se utiliza corpos de difusão de cor azul. Além de facilitar a identificação, os diferentes corpos de difusão têm porosidades diferentes, o que dificulta a passagem de compostos diferentes daqueles de interesse.

Os tubos são então acoplados em uma placa de suporte, fabricada em policarbonato, que é colocada no local desejado de amostragem. Esse suporte também armazena uma fita adesiva para identificação do amostrador, onde se anota a data e o horário de início e fim da amostragem. A montagem final dos cartuchos e corpos de difusão na placa suporte está exemplificada na Figura 9. Cada cartucho, após inserido no corpo de difusão, permanece em exposição contínua por 24h durante 7 dias consecutivos, período determinado pelo fabricante em que se garante que não ocorre saturação dos cartuchos.



Figura 9 - Placa de apoio com corpo difusivo acoplado e etiqueta adesiva identificadora.  
Fonte: Sigma-Aldrich® (2016).

Na Figura 10 pode-se observar a localização dos amostradores de gases no ponto T3 03. Eles foram posicionados sobre um dos contêineres localizados no sítio amostral do GOAmazon2014/5, sob uma proteção de plástico contra chuvas e ventos fortes.



Figura 10 - Localização dos amostradores passivos de gases no ponto T3 03 (indicada pelo círculo vermelho).

### 3.3. Técnicas analíticas utilizadas

Todos os procedimentos e análises em laboratório realizados nesta pesquisa foram realizados em laboratórios da Universidade Federal do Paraná (UFPR). As amostras de MP<sub>2,5</sub> foram caracterizadas por meio de diferentes técnicas: concentração mássica por gravimetria, concentração de carbono negro (BC) por transmitância de carbono negro, composição elementar por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) e concentração de cátions por cromatografia iônica. As amostras de SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> obtidas após o processo de extração foram analisadas por meio de cromatografia de íons usando o cromatógrafo iônico Dionex ICS5000. Já as amostras de BTEX foram analisadas em cromatógrafo gasoso da marca Perkin Elmer 680 SQ T® equipado com um Detector de ionização por chama (FID). Por último, as concentrações de O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S foram determinadas por meio de espectrofotometria UV-Vis, utilizando o espectrofotômetro Varian.

Nas seções 3.4.1 a 3.4.6, cada técnica e metodologia utilizada é explicada em detalhe.

#### 3.3.1. Gravimetria

Gravimetria é a técnica pela qual se determina a massa do material particulado e é a primeira etapa de análise dos filtros. A pesagem é realizada antes e depois da amostragem nos filtros, tornando assim possível a quantificação do material particulado depositado. Essa técnica deve ser realizada dentro de uma série de condições específicas.

No mínimo 24 horas antes da pesagem, os filtros devem ser colocados em um dessecador para ambientação conforme o protocolo de pesagem estabelecido na norma NIOSH 0500. Esta norma cita para umidade um percentual de 50% e para temperatura, 20°C (NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH — NIOSH, 1994).

Após o tempo mínimo, os filtros devem ser retirados do dessecador e, antes da pesagem na microbalança analítica com resolução de 0,1 µg da marca Sartorius (Modelo: MSA2.7S-000-DF), mostrada na Figura 11, deve ser retirada a estática destes utilizando a caneta anti-estática que retira suas cargas superficiais. Só então os filtros são pesados e os resultados (em mg) automaticamente computados

utilizando o software SartoColect®. A pesagem é feita em triplicata sendo a diferença entre os três valores menor ou igual a 8 µg.



Figura 11 - Microbalanço Sartorius utilizada para a pesagem dos filtros antes e após a amostragem.

A concentração mássica de MP<sub>2,5</sub> é então calculada por meio da Equação 1:

$$MP_{2,5}(\mu g m^{-3}) = \frac{Massa\ depositada\ (\mu g) \times 1000}{Vazão(l\ min^{-1}) \times Período\ de\ coleta\ (min)} \quad (1)$$

onde o valor do numerador é determinado pela análise gravimétrica e a vazão e o período de coleta são registrados em campo durante a amostragem.

### 3.3.2. Transmitância de carbono negro (BC)

Carbono negro (BC) é uma fração do material particulado composta por átomos de carbono, dispostos numa configuração que facilita a absorção de fótons, sendo assim a fração que mais facilmente absorve luz. A quantificação do BC é então feita usando esta propriedade. Como o carbono absorve fortemente a luz com comprimento de onda na banda do infravermelho, considera-se que a absorção de luz no comprimento de onda de 880 nm é exclusivamente devida à concentração de BC (HANSEN, 2005; SKOOG et al., 2006).

Levando em conta essas características, foi utilizado o Transmissômetro Ótico- SootScan (Modelo OT 21- Magee Scientific Company) (Figura 12). Este instrumento mede a absorbância da amostra referente a dois comprimentos de onda,

o ultravioleta (370 nm) e infravermelho (880 nm). Ao analisar o filtro amostrado, obtém-se um valor de atenuação que é proporcional à densidade de BC no filtro, ou seja, quanto mais limpo (branco) o filtro, menor é a atenuação. Além disso, é necessário o uso de uma constante, denominada  $\sigma$  (sigma), que representa a transmitância do material do filtro analisado. O valor de  $\sigma$  para o filtro de policarbonato é 8,3. As análises para cada filtro foram realizadas em triplicata, sempre medidas em relação a um filtro branco do equipamento.



Figura 12 – Transmissômetro óptico Sootscan utilizado para medições de BC nos filtros amostrados.

A concentração de BC no ar é calculada por meio da Equação 2:

$$BC(\mu\text{g m}^{-3}) = \frac{\text{Área útil}(\text{cm}^2) \times \text{ATN}(\mu\text{g cm}^{-2})}{Q(\text{l min}^{-1}) \times \sigma} \quad (2)$$

Na qual ATN é o valor de atenuação medido pela lâmpada de comprimento de onda no infravermelho, Q é a vazão da bomba de vácuo durante o período de amostragem e Área útil é o valor da área do filtro na qual o MP foi depositado em centímetros quadrados (pois durante a amostragem é utilizado um anel de acrílico que se encaixa nas bordas do filtro, para suporte deste. Para o filtro de 37 mm de diâmetro, é usado o valor de 30 mm de diâmetro para calcular a área).

### 3.3.3. Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)

A espectrometria faz parte de um conjunto de técnicas que utilizam radiação eletromagnética para determinar a concentração de um determinado

elemento em uma amostra. Os métodos espectroscópicos de análise são baseados na medida da quantidade de radiação produzida ou absorvida pelas moléculas ou pelas espécies atômicas de interesse. Os raios X são radiação eletromagnética de comprimento de onda curto e de alta frequência, que podem ser emitidos por tubos de raios X ou por uma fonte radioativa. Em princípio, quando um elemento de uma amostra é excitado com raios X, os elétrons desse elemento tendem a ser excitados para camadas eletrônicas superiores. Uma transição eletrônica para uma camada eletrônica inferior constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida em forma de fóton, o qual apresenta característica energética bem definida para cada elemento (SKOOG et al., 2006; HOLLER et al., 2009).

Assim, na análise de FRX têm-se três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, emissão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X.

Os detectores de raios X geralmente funcionam como contadores de fótons. Pulsos individuais de carga, produzidos como quanta de radiação são absorvidos pelo detector e então são contados. A detectabilidade de um determinado elemento depende da corrente do feixe, da voltagem de aceleração, número atômico e da concentração do elemento na amostra. Quanto maior a corrente, maior será a excitação dos átomos, sendo que há um limite máximo no qual pode ocorrer saturação do detector. A voltagem está relacionada com a quantidade de excitação do elemento na amostra. Elementos de maior número atômico (mais pesados) apresentam uma configuração eletrônica mais complexa, e exigem maior tensão elétrica para serem detectados com maior intensidade (HOLLER et al., 2009).

A relação entre o número de contagens de um determinado elemento com a concentração deste deve ser determinada instrumentalmente com um conjunto de padrões semelhantes à composição da amostra. A partir disso é possível determinar a curva de calibração analítica do equipamento. Devido às pequenas concentrações dos elementos nas amostras de aerossol, a diminuição da radiação de fundo é importante para obtenção de resultados mais precisos e exatos, com baixos desvios. Elementos presentes no ar podem gerar radiação de fundo, o que justifica o uso de gás hélio, por ser um gás nobre, é um elemento não detectável pela técnica de fluorescência de raios X (HOLLER et al., 2009).

A análise de FRX é usada para determinações rápidas e quantitativas de todos os elementos exceto os mais leves (de número atômico menor que do sódio)

e análises qualitativas de elementos de número atômico acima do oxigênio. Além disso, trata-se de uma análise não destrutiva.

Para a determinação da concentração elementar total do MP<sub>2,5</sub> foi utilizado o Espectrômetro de Bancada EDXRF MiniPal 4 (Figura 13). A partir de padrões de aerossol específicos para calibração do espectrômetro de FRX, gerados em membranas de policarbonato da marca Nucleopore® e certificados pela MICROMATTER™, obteve-se as curvas de calibração. Através do software do equipamento, fez-se o processamento dos resultados obtidos, com a possibilidade de cálculo de média, desvio padrão e análise gráfica.

A partir dos dados obtidos por FRX, calcula-se o fator de enriquecimento (FE), uma importante ferramenta na análise da contribuição de fontes antropogênicas de material particulado (MAENHAUT et al., 1989). Este fator é um valor adimensional capaz de indicar se a concentração observada de um dado elemento é enriquecida em relação à concentração esperada naturalmente na crosta terrestre (MASON, 1966; HOORNAERT et al., 2004). O FE é calculado utilizando-se a Equação 3.

$$FE(x) = \frac{\left(\frac{C_x}{C_{REF}}\right)_{experimental}}{\left(\frac{C_x}{C_{REF}}\right)_{crustal}} \quad (3)$$



Figura 13 - Espectrômetro de bancada EDXRF Minipal 4 (PANalytical).

Na qual  $C_x$  é a concentração do elemento no material particulado (experimental) ou na crosta terrestre (crustal) e  $C_{REF}$  é concentração de referência no material particulado (experimental) ou na crosta terrestre (crustal), obtido em Mason (1966).



A avaliação da contribuição de fontes antropogênicas relativas à crosta da Terra é feita a partir de um elemento de referência, ou seja, um elemento cujas fontes antropogênicas são consideradas desprezíveis para a atmosfera (MASON, 1966). Silício, alumínio, ferro e titânio são alguns dos elementos usualmente utilizados como referência (MAENHAUT et al., 1989; MOLNAR et al., 1993).

O  $FE = 4$  é considerado um valor limite para classificação da amostra, valores acima deste indicam que o elemento se encontra enriquecido na amostra (MASON, 1966). Elementos cujos FE estão acima do fator 10 são considerados oriundos principalmente de fontes antropogênicas, enquanto elementos com FE próximos a 1 têm um forte componente natural. Estes valores foram definidos empiricamente, a partir de diversos dados observados no mundo todo (LIU et al., 2003).

#### 3.3.4. Cromatografia de íons

A cromatografia de íons é uma forma de cromatografia líquida que utiliza resinas trocadoras de íons a fim de separar íons atômicos ou moleculares com base em sua interação com a resina (fase estacionária). Essa técnica é utilizada para medir concentrações traço de uma variedade de íons. Sua maior utilidade é para analisar íons para os quais não há outros métodos analíticos rápidos (SKOOG et al., 2006).

No processo de cromatografia de íons, a solução aquosa injetada passa primeiramente pela coluna de separação. Nesta coluna, as diferentes espécies iônicas da mistura são adsorvidas na fase estacionária (resina trocadora de íons) em diferentes períodos de tempo, dependendo da afinidade entre o íon e a fase estacionária.

Após a adsorção na fase estacionária, bombeia-se eluente pela coluna, carreando os íons. É nesta parte que a separação ocorre. As diferentes espécies iônicas levam quantidades de tempo diferentes para serem eluídas, dependendo da afinidade entre eles e a fase estacionária. O tempo necessário para cada íon ser eluído é chamada de tempo de retenção do íon.

Em geral é necessária uma alta concentração de eletrólitos no eluente para que a eluição da maioria dos íons dos analitos de interesse ocorra em um tempo razoável. Em consequência, a condutividade dos componentes da fase móvel tende a se sobrepor à dos íons dos analitos, reduzindo, assim, a sensibilidade do detector.

Esse problema criado pela alta condutância dos eluentes é resolvido pela introdução de uma coluna supressora do eluente logo após a resina trocadora de íons, que remove seletivamente os íons da fase móvel antes de essa chegar ao detector. A coluna da supressora é recheada com uma segunda resina trocadora de íons que converte efetivamente os íons do solvente de eluição para espécies moleculares de ionização limitada sem afetar a condutividade dos íons dos analitos (SKOOG et al., 2006).

Após a supressora, a solução passa então pelo detector de condutividade, que mede a quantidade de corrente carregada pela solução. Um gráfico de condutividade versus tempo (cromatograma) é gerado, pois quando os analitos passam pelo detector, formam picos no gráfico. Identifica-se o íon correspondente ao pico pelo tempo de retenção. A área sob o pico é proporcional à concentração do respectivo íon na solução analisada.

Para determinar exatamente quanto de cada íon está presente e para determinar qual pico corresponde a qual íon específico, o instrumento precisa primeiramente ser calibrado, através da análise de soluções com concentrações conhecidas dos analitos (soluções padrão), correlacionando essas concentrações com a área sob o pico gerado pelo detector. Assim obtém-se uma relação linear entre concentração e área sob o pico, que pode ser usada para determinar a concentração de amostras desconhecidas.

Esta técnica foi utilizada para separar e quantificar os cátions solúveis presentes nas amostras de MP<sub>2,5</sub>. Os íons solúveis foram extraídos dos filtros com 5 ml de água ultrapura (proveniente de um deionizador Aquapur, da marca Permutation). Para a detecção de cátions (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup>) foi utilizado o cromatógrafo de íons da marca Thermo Fisher Dionex - Modelo ICS-5000, mostrado na Figura 14.

Foi utilizado no cromatógrafo um sistema de supressão e regeneração de eluente. Para a determinação da concentração de cátions dissolvidos nos filtros de MP<sub>2,5</sub> foi utilizado eluente MSA com concentração em regime isocrático, pré-coluna IonPac<sup>®</sup> CG-12 e coluna de separação IonPac<sup>®</sup> CS-12. O fluxo usado foi de 0,3 ml min<sup>-1</sup> com loop de 100 µL. A corrente usada na supressora foi 34 mA.



Figura 14 – Cromatógrafo de íons Dionex utilizado para quantificação de íons.

Para a análise dos cartuchos de SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub>, primeiramente realizou-se o processo de extração dos íons de interesse. A extração dos cartuchos de gases foi feita através de adição de 5 ml de água ultrapura para cada cartucho e posterior agitação de 1 minuto em agitador do tipo Vortex (RADIELLO, 2006a). Para a análise dos ânions extraídos, utilizou-se eluente KOH em concentração seguindo um regime gradiente, pré-coluna IonPac® AG-19 e coluna de separação IonPac® AS-19. O fluxo e a corrente na supressora foram os mesmos usados na análise de cátions descrita acima.

Para todos os poluentes gasosos analisados na presente pesquisa, os procedimentos analíticos de laboratório informam a massa do analito adsorvido em cada cartucho. Essa informação precisa então ser convertida em valor de concentração do analito no ar atmosférico, e para isso utiliza-se a Equação 4:

$$C(\mu g m^{-3}) = \frac{m(\mu g) \times 10^6}{t(min) \times Q(ml min^{-1})} \quad (4)$$

onde C é a concentração do poluente no ar, m é a massa do analito adsorvida no amostrador difusivo (cartucho), t é o período em que o amostrador ficou exposto (tempo de amostragem) e Q é a taxa de amostragem específica do gás, com dimensão de fluxo.

A Equação 4 se aplica a todos os gases estudados nesta pesquisa (NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S e BTEX), permitindo calcular sua concentração em ar atmosférico

através dos dados de massa obtidos nas análises laboratoriais. Para cada gás, existe um valor específico de taxa de amostragem (Q) padrão medido empiricamente a 298 K (25°C) e 1013 hPa, denominado  $Q_{298}$ . Esses valores de Q são corrigidos para as temperaturas reais ( $T_K$ , medidas em Kelvin) por meio da Equação 5, deduzida também empiricamente no laboratório do fabricante (de acordo com o fabricante, variações na pressão atmosférica causam apenas alterações insignificantes no valor de Q) (RADIELLO, 2006a; RADIELLO, 2006b; RADIELLO, 2006c; RADIELLO, 2006d).

$$Q(\text{ml min}^{-1}) = Q_{298} \times \left(\frac{T_K}{298}\right)^a \quad (5)$$

A Tabela 3 relaciona os valores de  $Q_{298}$  e a para cada um dos gases analisados na presente pesquisa (RADIELLO, 2006a; RADIELLO, 2006b; RADIELLO, 2006c; RADIELLO, 2006d).

Tabela 3 - Valores de  $Q_{298}$  e a para cada gás analisado.

Poluente	Q (ml min <sup>-1</sup> )	a
SO <sub>2</sub>	119	0
NO <sub>2</sub>	78	7
O <sub>3</sub>	24,6	1,5
H <sub>2</sub> S	69	3,8
Benzeno	80	0,2
Tolueno	74	
Etilbenzeno	68	
m,p-Xileno	61	
o-Xileno		

### 3.3.5. Cromatografia a gás

A cromatografia a gás é uma das ferramentas mais importantes utilizadas em análises químicas, devido a sua sensibilidade e eficácia na separação dos componentes de misturas. Um cromatógrafo a gás é composto de seis

componentes principais: suprimento de gás e controladores de fluxo, injetor, forno, coluna, detector e computador. Gás de alta pureza flui pelo injetor, passa pela coluna de separação e sai passando pelo detector. A solução injetada é introduzida no injetor aquecido (entre 200 e 300°C). Os componentes da amostra são imediatamente vaporizados e o gás inerte (fase móvel) que flui pelo injetor carrega-os para a coluna (fase estacionária) que se encontra no forno.

Cada componente da amostra possui um tempo de retenção diferente na fase estacionária, o que resulta na separação dos componentes. O tempo de retenção de cada componente individual da amostra depende do tipo de coluna (fase estacionária), do fluxo da fase móvel, da temperatura do forno e das características físico-químicas do analito. Conforme cada analito deixa a coluna, um sinal é gerado pelo detector e enviado ao computador, que gera então um cromatograma. Os picos e os componentes correspondentes são identificados pelo tempo que levam para passar pela coluna e serem detectados.

Existem vários tipos de detectores que podem ser usados em análises de cromatografia gasosa. Um dos mais utilizados é o detector de ionização em chama. Neste tipo de detecção, a amostra que sai da coluna é misturada a hidrogênio e ar e então ignizada. Os compostos orgânicos queimando na chama produzem íons e elétrons que podem conduzir eletricidade através da chama. Um alto potencial elétrico é aplicado na ponta do queimador e um eletrodo coletor é posto acima da chama. A corrente resultante da pirólise de qualquer composto orgânico é medida. Esse tipo de detector é útil na análise de compostos orgânicos, tem alta sensibilidade, um alto alcance de resposta linear e baixo ruído. É também um método de detecção robusto e de simples manuseio (SHEFFIELD HALLAM UNIVERSITY, 2013).

Assim como no processo de cromatografia de íons descrito no item anterior, é necessária a obtenção de uma curva padrão, que permita obter uma relação linear entre área sob o pico e concentração.

Na presente pesquisa, os cartuchos de BTEX foram primeiramente extraídos quimicamente com 2 ml de dissulfeto de carbono ( $CS_2$ ), e posteriormente analisados através de cromatografia a gás.

Para a análise das amostras e dos padrões foi utilizado um cromatógrafo a gás da marca Perkin Elmer 680 SQ T®, equipado com um detector de ionização em chama (Figura 15). Para a separação dos analitos, utilizou-se uma coluna capilar de fase polar intermediária de sílica fundida modelo RESTEK-624 MS, com 30 m de

comprimento e 0,32 mm (diâmetro interno), e espessura da fase estacionária de 1,8  $\mu\text{m}$ . O gás de arraste utilizado foi o hélio, e o volume injetado de 1  $\mu\text{L}$ , no modo *splitless*. Cada padrão e amostra foi injetado em triplicata.

A temperatura do injetor foi de 250°C e a programação da temperatura do forno segue as seguintes etapas: (1) temperatura inicial mantida a 40°C por 1 minuto, em seguida (2) elevada a 150°C a uma velocidade de 10°C por minuto e mantida nesta temperatura por 1 minuto e, finalmente, (3) elevada novamente até 220°C, por dois minutos, a 50°C por minuto. O tempo total por injeção é de 18 minutos.

Um cuidado importante para a análise cromatográfica com o dissulfeto de carbono é a injeção desse reagente puro, antes da injeção das amostras e dos pontos da curva analítica. Dessa forma é possível corrigir os valores das áreas da curva cromatográfica descontando possíveis interferências ou contaminações, já que o  $\text{CS}_2$  apresenta um grande poder de retenção de substâncias, especialmente do benzeno.

### 3.3.6. Espectrofotometria UV-Vis

Esse tipo de análise é rotineiramente usado para a determinação quantitativa de diferentes analitos, como íons de metais de transição, compostos orgânicos altamente conjugados e macromoléculas biológicas (HEINZ-HELMUT, 1992). A espectrofotometria de absorção de luz ultravioleta e visível (UV-Vis) utiliza como princípio a mensuração da atenuação que um raio de luz sofre após passar por uma amostra ou após reflexão em uma superfície da amostra no espectro eletromagnético ultravioleta e visível. Medições de absorção podem ser feitas em comprimentos de onda únicos ou em um intervalo de comprimentos de onda do espectro. A concentração do analito pode ser determinada medindo a absorbância da amostra em determinado comprimento de onda e aplicando a lei de Beer-Lambert (CHUNLONG, 2007).

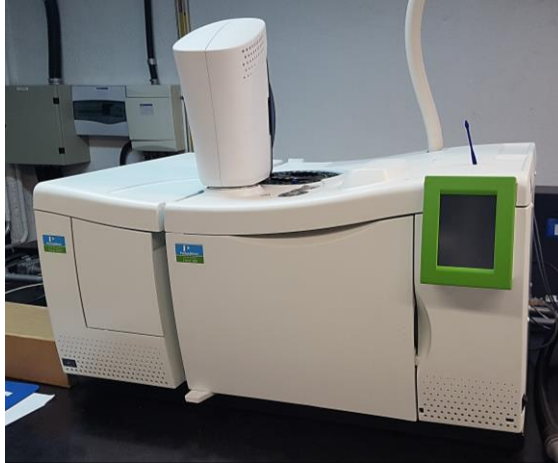


Figura 15 - Cromatógrafo a gás Perkin Elmer utilizado na análise dos compostos BTEX.

A lei de Beer-Lambert, também conhecida como lei de absorção ou somente como lei de Beer, nos diz quantitativamente como a grandeza da atenuação depende da concentração das moléculas absorventes e da extensão do caminho sobre o qual ocorre a absorção. À medida que a luz atravessa um meio contendo um analito que a absorve, ocorre um decréscimo na intensidade desse feixe de luz na proporção em que o analito é excitado. Para uma solução do analito de determinada concentração, quanto mais longo for o comprimento do caminho do meio através do qual a luz passa (caminho óptico), mais centros absorventes estarão no caminho, e maior será a atenuação. Também, para um dado caminho óptico, quanto maior for a concentração de absorventes, mais forte será a atenuação (SKOOG et al., 2006). Essa lei pode ser expressa matematicamente como segue:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = abc \quad (6)$$

onde  $A$  é a absorbância (adimensional),  $I_0$  é a intensidade de luz incidente num determinado comprimento de onda (cd),  $I$  é a intensidade da luz transmitida (cd),  $a$  é a absorvidade do analito em determinado comprimento de onda ( $\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ),  $b$  é o caminho óptico (cm) e  $C$  é a concentração do analito ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

A determinação das concentrações de  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$  por espectrofotometria UV-Vis foi feita através da metodologia sugerida pela própria Radiello® (RADIELLO, 2006b; RADIELLO, 2006c).

Para a determinação de  $\text{O}_3$ , primeiramente retira-se a tampa de PTFE e deposita-se a sílica gel do cartucho em seu respectivo tubo. A extração é então feita

adicionando-se (seguido de agitação) 5 ml de 3-metil-2-benzotiazolinona hidrazona.HCL (MBTH) a cada tubo, que é então deixado em repouso por 1h. A solução adquire cor amarela, cuja reação é ilustrada na Figura 16.

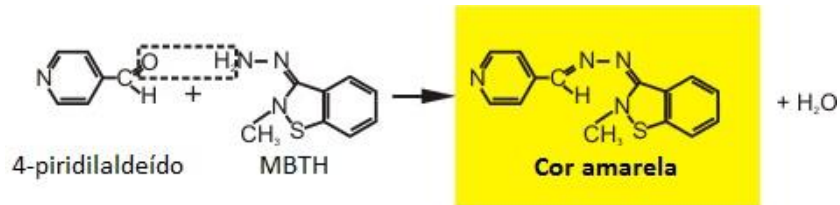


Figura 16 - Reação de desenvolvimento de cor amarela para análise espectrofotométrica de O<sub>3</sub>.

Depois do tempo de repouso, o conteúdo de cada tubo é filtrado por membrana microporosa de 0,22 µm. A solução filtrada tem então sua absorvância medida pelo espectrofotômetro a 430 nm, utilizando água ultrapura para zerar o valor da absorvância. A cor amarela é estável por vários dias, desde que a solução permaneça bem tampada no tubo.

Para a determinação de H<sub>2</sub>S, realiza-se primeiramente a extração por meio de adição de água ultrapura e agitação vigorosa. Em seguida, adiciona-se 0,5 ml de uma solução de cloreto-férrico amina em cada cartucho. Os tubos são fechados imediatamente após a adição a fim de evitar que o sulfeto de hidrogênio gerado escape do tubo antes de reagir.

O sulfeto, em contato com um agente oxidante como o cloreto férrico numa solução fortemente ácida, reage com o íon N,Ndimetil-p-fenilenodiamônio para produzir azul de metileno (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SCl). Após tempo de repouso de 30 minutos, a absorvância do composto formado por cada amostra foi medida por espectrofotometria visível na faixa de 665 nm.

Para ambas as análises foi utilizado o espectrofotômetro Cary 50 Bio, fabricado pela Varian (Figura 17), utilizando cubetas de quartzo com 10 mm de caminho óptico. Foi utilizada água ultrapura para zerar o espectrofotômetro. Após os procedimentos, foi feita uma curva de calibração para cada uma dessas duas análises medindo-se a absorvância de soluções com concentrações previamente conhecidas (soluções padrão). Por fim, construiu-se um gráfico de concentração de O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>S versus absorvância (curva de calibração), que permitiu a determinação da massa de O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S das amostras através de sua absorvância medida pelo aparelho.



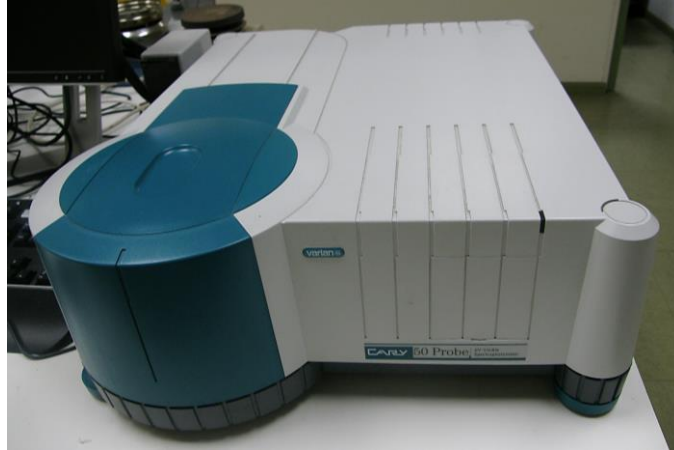


Figura 17 - Espectrofotômetro UV-Vis Varion utilizado na análise de  $O_3$  e  $H_2S$ .

Fonte: Javier Yuste Córdoba, Instituto del Corcho, la Madera y el Carbón Vegetal (IPROCOR)

### 3.4. Análise estatística

O teste de correlação de Pearson avalia a correlação entre duas variáveis. No caso da presente pesquisa, essas variáveis são os diferentes poluentes, e o teste então avalia a possível correlação entre cada par de poluentes. Se o resultado do teste de correlação de Pearson for próxima a 1, há uma correlação positiva entre o par de poluentes, ou seja, são diretamente proporcionais; se a correlação for próxima a  $-1$ , há uma correlação inversamente proporcional; e se a correlação for próxima a 0, não existe correlação entre os dois poluentes. Uma correlação positiva entre dois poluentes pode servir como uma indicação de que tais poluentes são emitidos por fontes em comum. Uma correlação negativa, por outro lado, pode indicar que um dos poluentes causa formação ou degradação do outro, visto que o aumento da concentração de um é acompanhado pela diminuição na do outro.

Outra ferramenta comumente utilizada na avaliação de um conjunto de dados é o gráfico de boxplot. Ao avaliar um grupo de medidas por meio do boxplot, pode-se detectar valores extremos (discrepantes) que não representam o grupo de dados e podem comprometer os coeficientes de correlação e até mesmo a aplicação de outros testes estatísticos. Conforme discutido por Morettin e Toloí (2004), a utilização de dados discrepantes em análises estatísticas pode comprometer a discussão, e por consequência, a conclusão da pesquisa, o que também é válido para a análise de correlação. Adicionalmente, um gráfico boxplot fornece uma visualização

rápida e prática da dispersão do grupo de dados, possibilitando uma comparação visual igualmente rápida e prática entre diferentes grupos.

Considerando que o boxplot fornece uma comparação de natureza apenas gráfica, são necessários outros testes estatísticos para validá-la. Uma possibilidade é o teste de variância (ANOVA), que compara as variâncias de dois grupos de dados e informa se essas variâncias são significativamente diferentes. Outro teste importante é o teste de comparação de média, complemento para o estudo da análise de variância, que indica de que forma os grupos comparados diferem. No presente estudo, optou-se pelo teste DTK (teste de comparação múltipla aos pares de Tukey-Kramer modificado por Dunnett) como teste de comparação de média. Esse teste modifica o teste de Tukey clássico, a fim de lidar com observações vetorizadas e fatorar dados para quantidades desiguais de amostras e quando a homogeneidade da variância da população não pode ser assumida (DUNNETT, 1980).

### 3.5. Dados meteorológicos e monitoramento de queimadas

Os dados meteorológicos de temperatura, precipitação, direção e velocidade do vento utilizados nesta pesquisa são provenientes das estações meteorológicas já instaladas no sítio amostral, de propriedade do ARM. Dados medidos de 60 em 60 segundos foram obtidos online através do website do ARM (ARM, 2016).

Os focos de queimadas foram monitorados utilizando os dados fornecidos pelo Monitoramento de Queimadas e Incêndios do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), disponibilizados de forma online no website do INPE (INPE, 2016).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção está organizada de forma a apresentar os resultados obtidos após análise das amostras. Primeiramente, apresenta-se as condições meteorológicas observadas durante o período estudado, bem como os focos de queimada que ocorreram neste período. A discussão dos dados de concentração de poluentes está separada entre gases e material particulado, visto que os períodos de amostragem são diferentes para estes dois tipos de poluentes. No caso dos poluentes gasosos, a discussão é subdividida entre a comparação das concentrações obtidas nos cinco pontos anteriormente detalhados e a comparação entre as estações seca e chuvosa.

### 4.1. Condições meteorológicas

A Figura 18 indica a taxa de precipitação medida nos períodos estudados. Esse gráfico foi construído a partir de dados medidos por sensores de propriedade do ARM, localizados na superfície do solo no sítio amostral do GOAmazon.

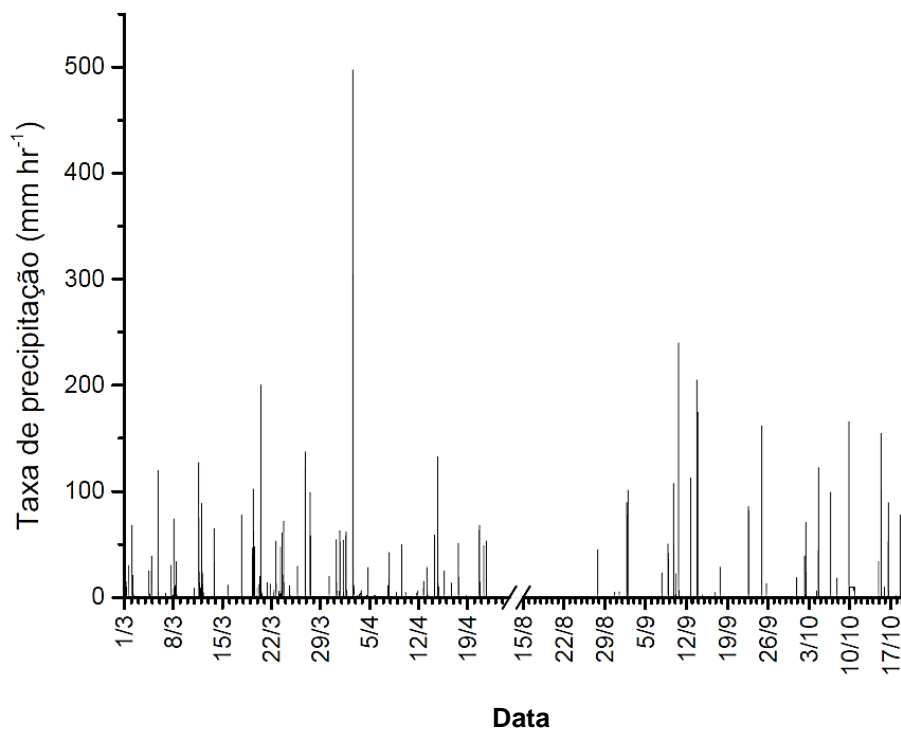


Figura 18 - Taxa de precipitação medida no ponto T3 03 em ambos os IOPs.

Observando a Figura 18, pode-se perceber que os eventos de precipitação apresentaram intensidade similar em ambas as estações no período estudado. No entanto, durante a estação chuvosa os eventos de precipitação foram claramente mais frequentes do que na estação seca. Isso acarreta um menor volume total de precipitação no local estudado durante a estação seca, conforme o esperado. De fato, de acordo com os dados da estação automática A119 do INMET, a precipitação acumulada durante o IOP1 (01/03/2014 a 21/04/2014) em Manacapuru foi de 757 mm, enquanto que na IOP2 (15/08/2014 a 17/10/2014) foi de 291 mm (INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA – INMET, 2016). Assim, pode-se concluir que o período estudado seguiu o padrão já previamente observado na região.

Foram também construídas rosas dos ventos para os períodos de amostragem, com os dados de direção de vento medidos pelo ARM no ponto T3 (Figura 19). As rosas dos ventos são bons indicativos para o transporte de poluentes atmosféricos (KOURTCHEV et al., 2014). Enquanto a direção predominante do vento durante o período indica de qual direção os poluentes transportados são provenientes, a velocidade do vento indica a maior ou menor distância dessas fontes e também o quanto os poluentes emitidos por elas estão sujeitas à diluição. Na Figura 19 observa-se que a direção predominante do vento provém de leste para o ponto T3 durante as 5 primeiras semanas do IOP1 (estação chuvosa), indicando maior influência da região de Manaus nas amostras tomadas nesse período. Já nas duas últimas semanas do IOP1 e em todo o IOP2, não se pode definir uma direção predominante do vento, pois esta apresenta grande variação se comparada ao primeiro período. De acordo com esses resultados, pode-se inferir que a influência de Manaus é maior sobre o T3 durante a estação chuvosa, diminuindo nos meses de transição (abril) e na estação seca.

De acordo com Kourtchev et al. (2014), ventos fortes (de velocidade acima de  $6 \text{ m s}^{-1}$ ) estão relacionados a transportes por longas distâncias e também a maior diluição dos poluentes na atmosfera, enquanto ventos leves (entre  $2$  e  $6 \text{ m s}^{-1}$ ) e calmos ( $< 2 \text{ m s}^{-1}$ ) indicam predominância de fontes próximas. Na presente pesquisa, os dados de velocidade do vento indicaram que os ventos no T3 são majoritariamente leves e calmos (no IOP1, 97% do tempo os ventos mantiveram-se abaixo de  $6 \text{ m s}^{-1}$ ; no IOP2, os ventos mantiveram-se nesse intervalo por 98% do tempo), o que indica que os poluentes medidos no T3 provêm de fontes localizadas próximo ao ponto estudado.

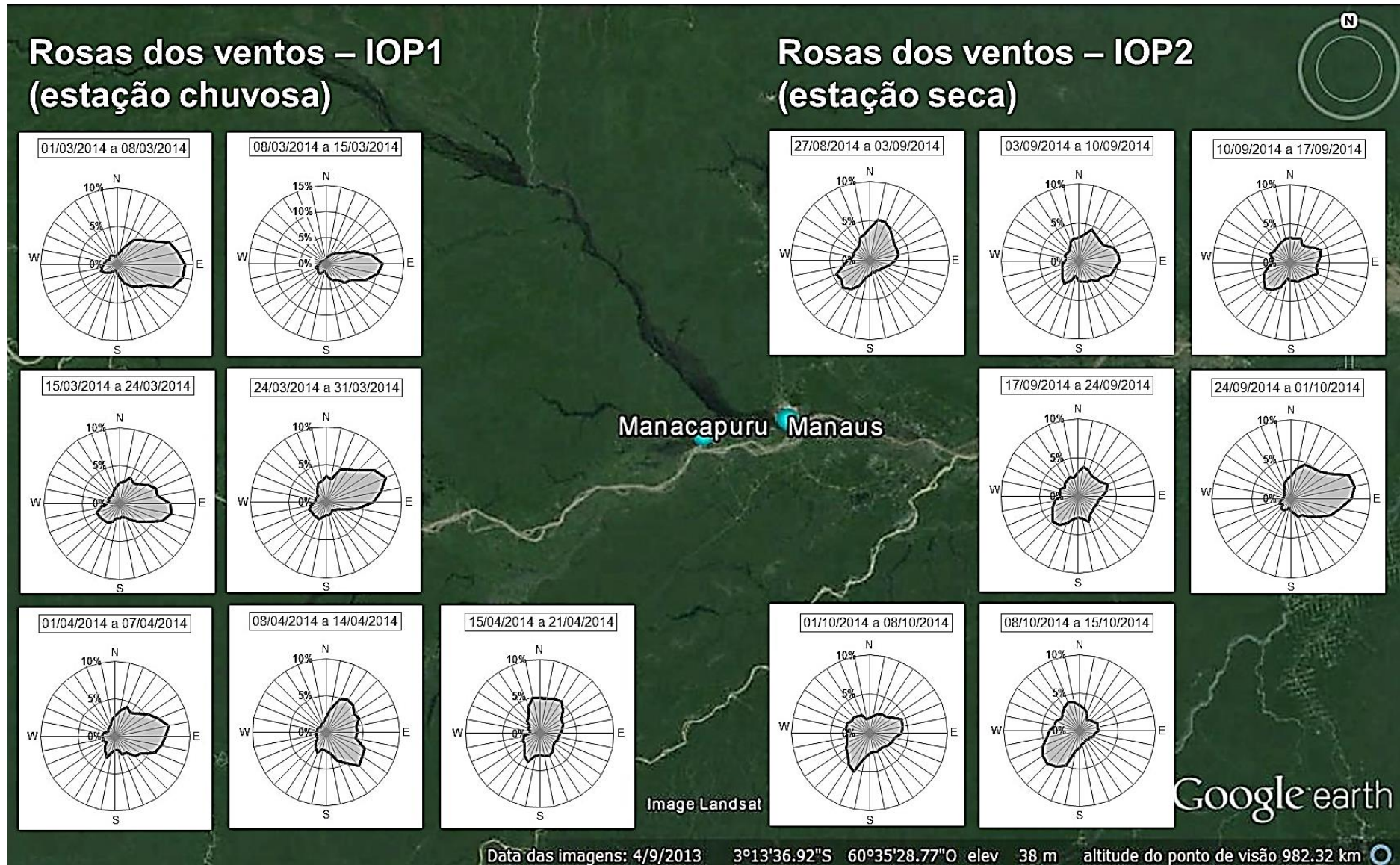


Figura 19 - Rosas dos ventos construídas para cada semana dos IOPs, usando dados medidos no T3 pelo ARM.

#### 4.2. Focos de queimada durante a pesquisa

Na Figura 20 estão indicados os focos de queimada registrados por diversos satélites durante cada semana do IOP1 no estado do Amazonas, enquanto que na Figura 21 é mostrada informação análoga para o IOP2. Todas as imagens apresentadas nas Figura 21 foram obtidas por meio da ferramenta de monitoramento de focos de queimada disponível no website do INPE (INPE, 2016), posteriormente superpostas em imagens de satélite obtidas no software GoogleEarth (2016).

É clara a diferença entre os dois períodos em relação à quantidade de focos de queimada observados. No período seco (IOP2), o número de focos de queimada observados no estado do Amazonas ultrapassa 1000 em 5 das 7 semanas amostradas, enquanto que na estação chuvosa (IOP1), esse número não chega a 100 em nenhuma das semanas estudadas. Além disso, pode-se observar também em ambas as imagens que a quantidade de focos de queimada registrados difere pouco de uma semana para a outra dentro do mesmo período. Assim, pode-se verificar a magnitude da diferença entre a estação seca e a estação chuvosa no que se refere à quantidade dos eventos de queima de biomassa na região.

#### 4.3. Material particulado inalável fino (MP<sub>2,5</sub>)

Os filtros correspondentes ao IOP1 foram analisados através das quatro análises citadas na seção 3.4 (gravimetria, transmitância de BC, FRX e cromatografia de íons). Os filtros correspondentes ao IOP2, no entanto, não puderam ser analisados por FRX para determinação da composição elementar, devido a imprevistos ocorridos com o equipamento.

Além disso, a gravimetria dos filtros do IOP2 precisou ser realizada de forma alternativa, visto que o registro das medidas de massa inicial destes filtros específicos não pôde ser realizada antes da amostragem, também devido a problemas ocorridos no equipamento (balança). Como os filtros brancos e os filtros amostrados no IOP2 eram todos do mesmo lote, e filtros de mesmo lote apresentam características muito parecidas antes de sua utilização, o cálculo foi feito utilizando como massa inicial a massa média dos seis filtros brancos utilizados no IOP2.

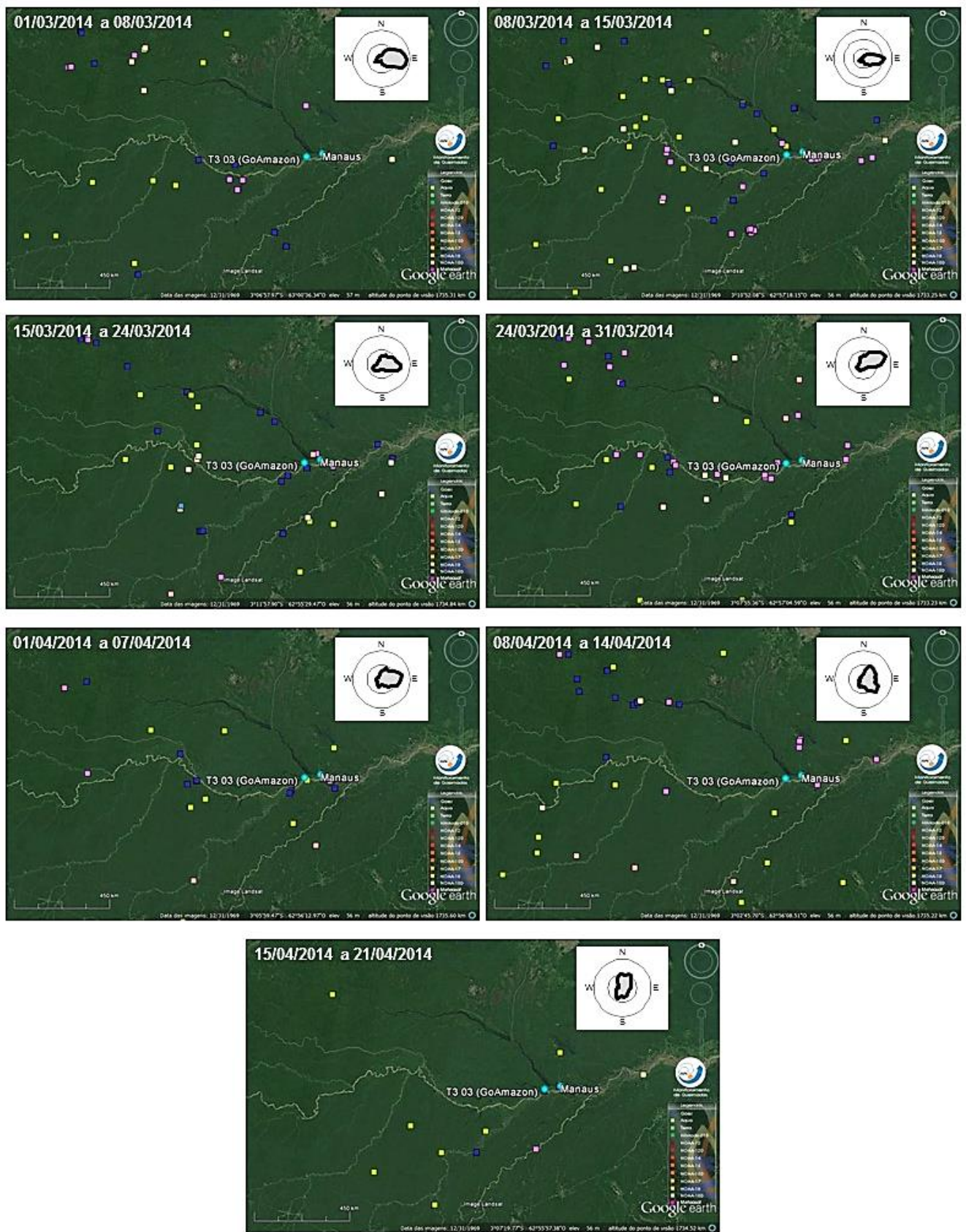


Figura 20 - Focos de queimada registrados na estação chuvosa (IOP1). Em detalhe, as rosas dos ventos representando a direção predominante média do vento para cada semana.

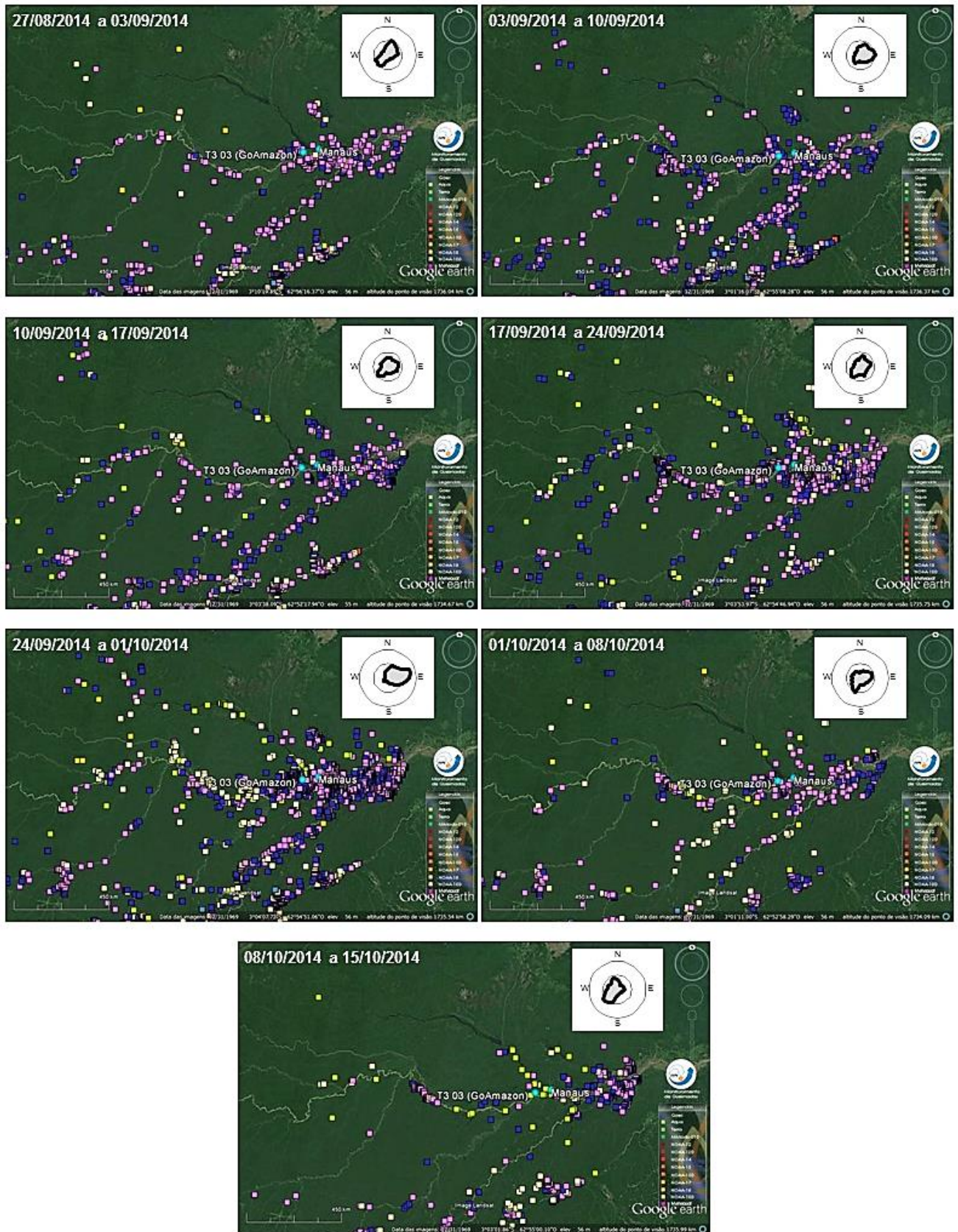


Figura 21 - Focos de queimada registrados na estação seca (IOP2). Em detalhe, as rosas dos ventos representando a direção predominante média do vento para cada semana.



Para verificar a validade desta abordagem, foi realizado um teste ANOVA para comparar estatisticamente a média dos pesos finais dos filtros brancos do IOP1 com a média dos pesos iniciais das amostras do IOP1. O resultado deste teste mostrou que, com 95% de confiança, não há diferença significativa entre essas médias (massa final dos filtros brancos do IOP1:  $9,0080 \pm 0,13282$  g; massa inicial dos filtros amostrados do IOP1:  $8,9353 \pm 0,16503$  g; p-valor = 0,1083), nem entre suas variâncias. Assim, pode-se concluir que a abordagem utilizada para calcular a concentração mássica das amostras do IOP2 é estatisticamente válida.

#### 4.3.1. Concentração mássica e BC

A Figura 22 mostra os resultados obtidos por gravimetria e por transmitância de BC nos filtros de  $MP_{2,5}$  no ponto T3 03 em ambos os períodos de amostragem. O Apêndice A apresenta a tabela com a série completa de dados de concentração mássica e BC.

Para auxiliar a comparação entre os níveis de concentração de poluentes medidos nesta pesquisa na estação chuvosa (IOP1) e na estação seca (IOP2), foram construídos gráficos boxplot para cada grupo de medidas. Na Figura 23 podem-se observar os dados de concentração mássica e de concentração de BC dos filtros obtidos nos IOPs dispostos em gráficos boxplot.

Na Figura 23 observa-se a clara diferença entre as estações em relação à concentração mássica, sendo que a estação seca apresenta concentração mais alta que a chuvosa. O teste ANOVA confirmou que existe diferença significativa entre a média de concentração mássica das estações seca e chuvosa (p-valor =  $2 \times 10^{-9}$ ). A remoção de MP da atmosfera ocorre tanto na estação seca quanto na chuvosa, mas os mecanismos pelos quais ela acontece são diferentes. A remoção ocorrida na estação seca possui mecanismos como vento, impactação direta e sedimentação pela gravidade, que depende da velocidade de deposição, que aumenta proporcionalmente ao aumento do tamanho da partícula (YANG, 2014; EPA, 2004). Na estação chuvosa a remoção ocorre por deposição úmida decorrente de eventos de precipitação, devido ao impacto das gotas contra as partículas grossas ou da difusão na gota de chuva de partículas finas o suficiente, acarretando no seu carregamento e consequente remoção (YANG, 2014; EPA, 2004).

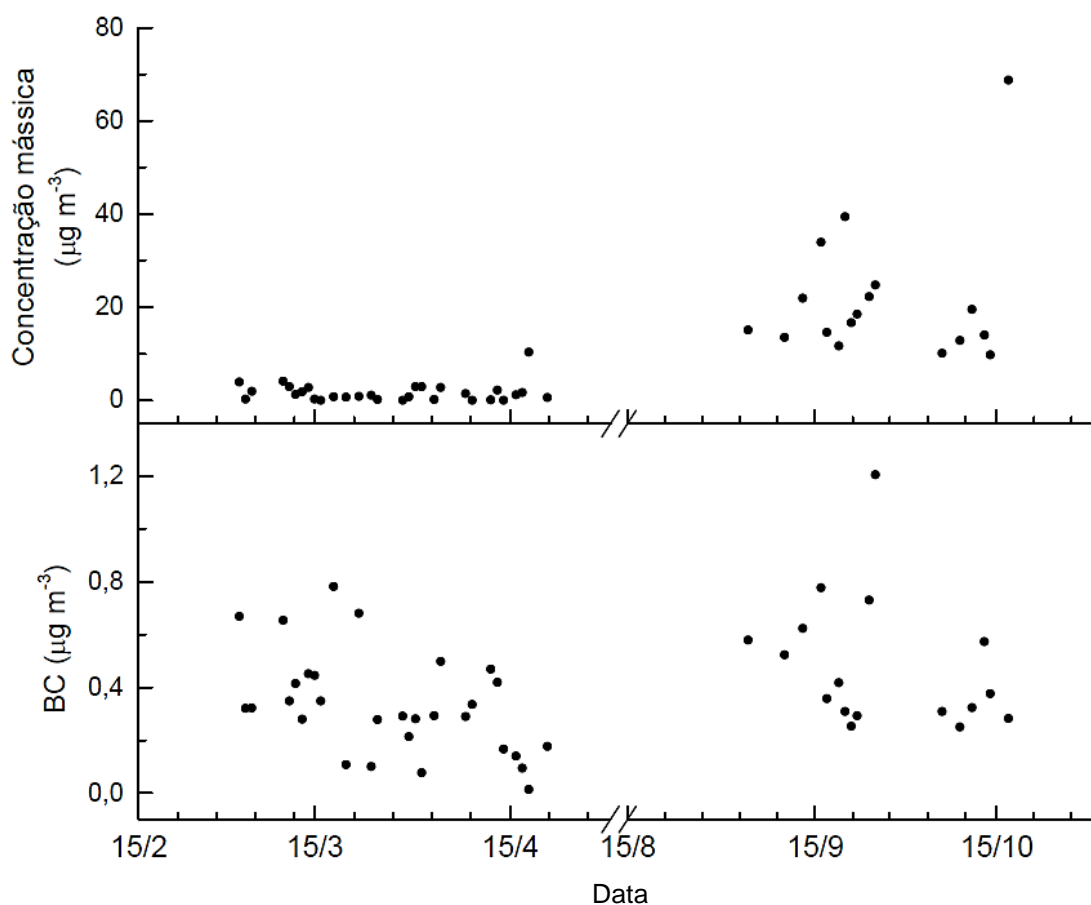


Figura 22 – Concentração mássica e de BC do  $MP_{2,5}$  medida no ponto T3 03 durante ambos os IOPs.

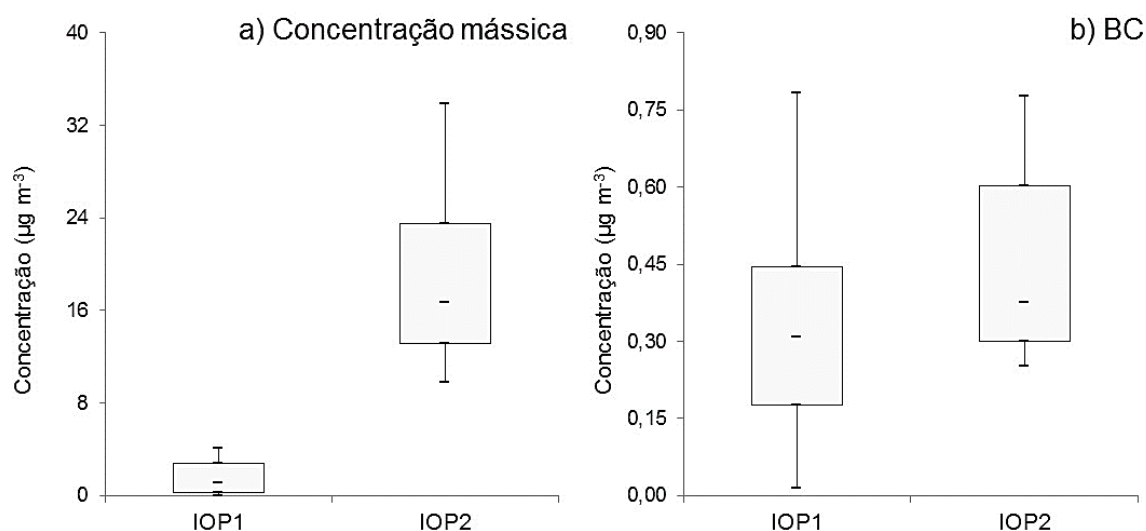


Figura 23 - Gráficos boxplot comparando as concentrações mássicas (a) e de BC (b) encontradas em cada uma das estações (outliers não são mostrados para não prejudicar a visualização dos gráficos).

De acordo com Martin (2010), os níveis de poluição atmosférica na floresta amazônica se aproximam aos dos oceanos remotos durante o período chuvoso, transformando-se assim numa atmosfera próxima à pristina. Já na estação

seca, a atmosfera amazônica torna-se altamente poluída, já que a quantidade de queimadas, tanto naturais quanto propositais para desmatamento, aumenta significativamente (MARTIN, 2010).

A Tabela 4 traz um comparativo entre as concentrações mássicas e de BC obtidas no presente estudo e as mesmas medidas obtidas em outros locais por outros pesquisadores.

Tabela 4 - Pesquisas similares realizadas em outras localidades e as concentrações médias de MP<sub>2,5</sub> e BC obtidos por eles.

Pesquisa	Local	Concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	
		Concentração mássica	BC
Presente Pesquisa	T3 (área rural de Manacapuru)	0,003–10 (ch.)*	0,013–0,78 (ch.)
		9,8–69 (sec.)	0,25–1,2 (sec.)
ARTAXO et al. (2013)	Amazônia central (Fl.)	1,3 (ch.)	2–4
		3,4 (sec.)	
BARBOSA (2014)	Manaus	8,8 (ch.)	1,9 (ch.)
	Amazônia central – ATTO (Fl.)	12 (sec.)	2,4 (sec.)
		1,6 (ch)	0,25 (ch.)
		2,4 (sec.)	0,080 (sec.)
MIRANDA et al. (2012)	São Paulo	28	11
	Rio de Janeiro	17	3,4
	Belo Horizonte	15	4,5
	Curitiba	14	4,4
	Recife	7,3	3,9
	Porto Alegre	13	1,9
LEE e HIEU (2011)	Ulsan, Coréia do Sul	23 (prim.)	–
		18 (ver.)	
PAULIQUEVIS et al. (2012)	Balbina, AM (Fl.)	2,2 (ch.)	0,048 (ch.)
		6,2 (sec.)	0,053 (sec.)

\*Fl.: Área de floresta; Ch.: Estação chuvosa; Sec.: Estação seca; Prim.: Primavera; Ver.: Verão.

A concentração mássica média observada por Artaxo et al. (2013) na Amazônia central foi baixa se comparada à presente pesquisa. Resultados semelhantes em ambas as estações foram também observados por Pauliquevis et al. (2012) no ambiente de floresta localizado em Balbina, AM e por Barbosa (2014) no experimento ATTO (*Amazonian Tall Tower Observatory*). Já na cidade de Manaus, Barbosa (2014) encontrou valores médios mais próximos aos encontrados na presente pesquisa, indicando que, em relação à concentração mássica de MP<sub>2,5</sub>, a atmosfera do T3 se assemelha mais à de Manaus que à da floresta.

Miranda et al. (2012) avaliaram a qualidade do ar em seis capitais brasileiras. A concentração média de MP<sub>2,5</sub> medida na estação chuvosa em na presente pesquisa ( $1,65 \pm 2,04 \mu\text{g m}^{-3}$ ), está abaixo das médias observadas nas seis capitais (Tabela 4). A média da concentração na estação seca da presente pesquisa ( $21,6 \pm 14,6 \mu\text{g m}^{-3}$ ), no entanto, assemelha-se às concentrações médias observadas

em São Paulo e Rio de Janeiro, evidenciando assim a grande influência das queimadas na estação seca na qualidade do ar de Manacapuru. Lee e Hieu (2011) também registraram concentrações médias de  $MP_{2,5}$  em níveis próximos ao encontrado na estação seca em Manacapuru na atmosfera da cidade de Ulsan, na Coréia do Sul.

Em relação à concentração de BC, a diferença entre as medidas feitas na presente pesquisa durante a estação chuvosa e as feitas durante a estação seca é sutil, mas o teste ANOVA revelou que há de fato diferença significativa ( $p$ -valor = 0,03). A principal fonte antropogênica de BC é a frota automotiva, que sofre pouca variação de uma estação para a outra. Isto se reflete na diferença menos evidente entre os níveis médios de BC medidos. Resultado semelhante foi relatado por Pauliquevis et al. (2012) e por Barbosa (2014) no ATTO, com concentrações de BC em ambas as estações semelhantes entre si e próximos aos medidos na presente pesquisa. Artaxo et al. (2013), por sua vez, observou concentrações de BC um pouco mais elevadas que as observadas em Manacapuru, todavia também observou pequena diferença entre as estações.

Em Manaus, Barbosa (2014) mediu valores de BC um pouco mais elevados do que no T3, mas também bastante próximos nas duas estações. Já Miranda et al. (2012) observou valores de BC mais altos nas seis capitais brasileiras, sendo que a que mais se aproxima do local estudado na presente pesquisa nesse sentido é a cidade de Porto Alegre.

#### 4.3.2. Composição elementar do $MP_{2,5}$

Os resultados obtidos por meio da análise por FRX dos filtros do IOP1 estão no gráfico apresentado na Figura 24, na qual se pode observar o conteúdo de silício (Si), enxofre (S), potássio (K), ferro (Fe), cálcio (Ca) e titânio (Ti) de cada amostra. A tabela com a série completa de dados de composição elementar encontra-se no Apêndice B.

A Tabela 5 indica o FE médio calculado nos períodos estudados e a porcentagem de amostras válidas para cada elemento (amostras em que o elemento se encontrava em maior concentração do que o elemento de referência, indicado na tabela como “% N válido”). O elemento usado como elemento de referência foi o Fe, pois dentre os elementos possíveis, este foi o que estava presente em maior número

de amostras. Os dados foram ordenados do elemento com maior FE médio para o elemento com menor FE médio. Na tabela também se apresenta o FE máximo medido no período.

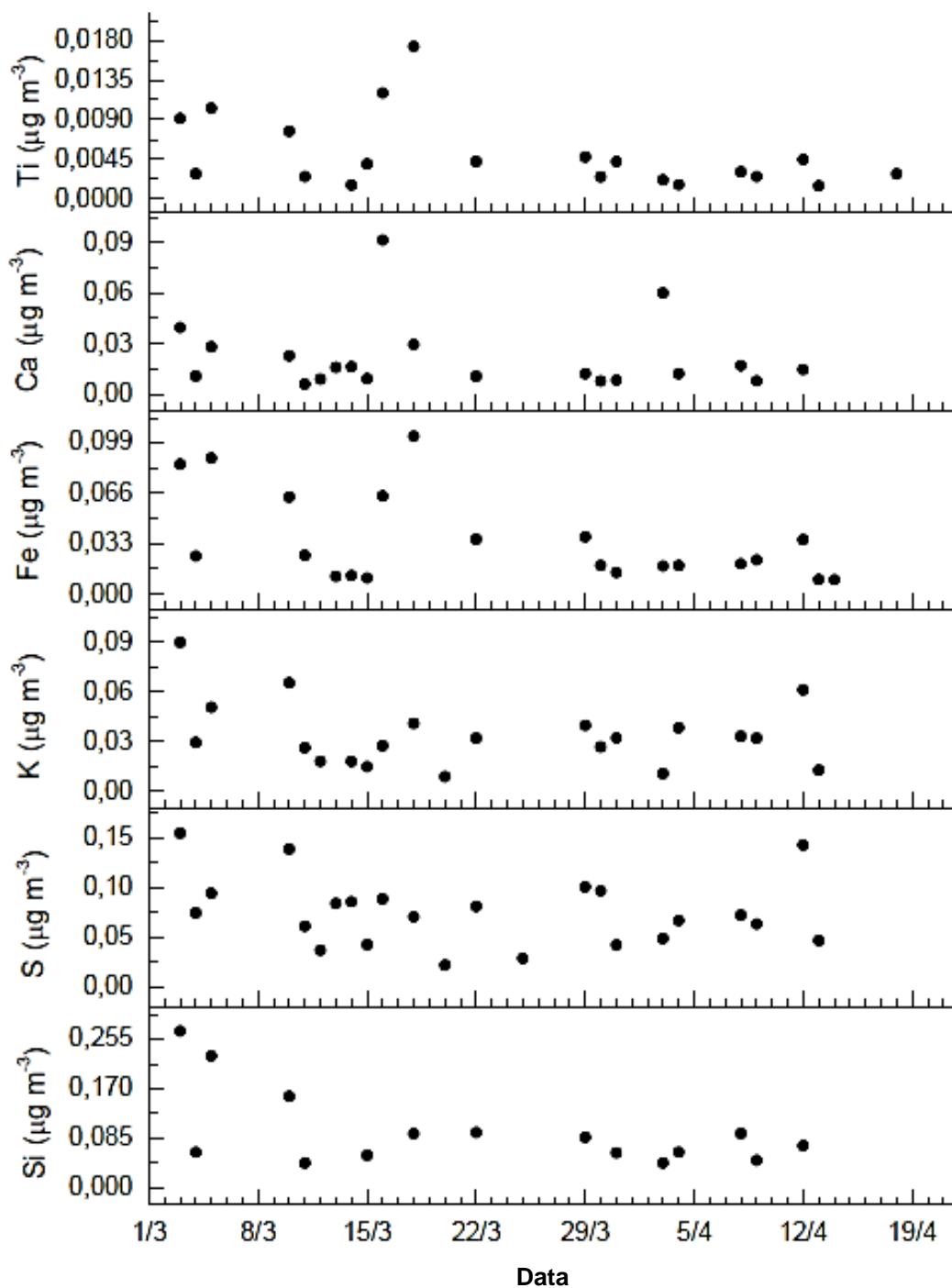


Figura 24 – Composição elementar do  $\text{MP}_{2,5}$  coletado no ponto T3 03 no IOP1.

Tabela 5 - FE médio e máximo para o IOP1.

Elemento	FE médio no período	FE máximo no período	% N válido
S	627	1375	87
K	2,4	4,4	90
Ti	1,7	4,3	95
Ca	1,0	4,5	95
Fe (referência)	1	1	100
Si	0,50	1,0	100

A Tabela 5 mostra que o único elemento enriquecido nas amostras analisadas foi o S, ultrapassando em muito o limite 10, a partir do qual se considera que o elemento possui fonte predominantemente antropogênica. Godoi et al. (2004) sugerem, em um estudo sobre a queima de cana de açúcar em Araraquara, SP, que o elemento S pode ser gerado pela queima de biomassa. Outra possível fonte é a queima de combustível fóssil. Portanto, a combinação de focos de queimada e da emissão proveniente de veículos transitando na rodovia próxima ao ponto de amostragem pode ser a fonte do S enriquecido. Os outros elementos apresentaram-se em concentrações não-enriquecidas ( $FE < 4$ ), ou seja, próximas às observadas naturalmente na crosta terrestre.

#### 4.3.3. Cátions solúveis do $MP_{2,5}$

A Figura 25 mostra a concentração dos cátions solúveis lítio ( $Li^+$ ), sódio ( $Na^+$ ), amônio ( $NH_4^+$ ), potássio ( $K^+$ ), magnésio ( $Mg^{2+}$ ) e cálcio ( $Ca^{2+}$ ) presente nas amostras de  $MP_{2,5}$  coletadas em ambos os IOPs. A tabela com a série completa de dados de cátions solúveis encontra-se no Apêndice C. Os limites de detecção do método analítico estão listados no Apêndice E.

Na Figura 26 podem-se observar os dados de concentração de cátions solúveis dispostos em gráficos boxplot. Dentre os seis cátions analisados nos filtros, os que apresentaram diferença significativa entre os períodos seco e chuvoso foram o potássio ( $p\text{-valor} = 8 \times 10^{-6}$ ), o amônio ( $p\text{-valor} = 7 \times 10^{-5}$ ) e o magnésio ( $p\text{-valor} = 0,02$ ), todos encontrados em concentrações mais altas na estação seca.

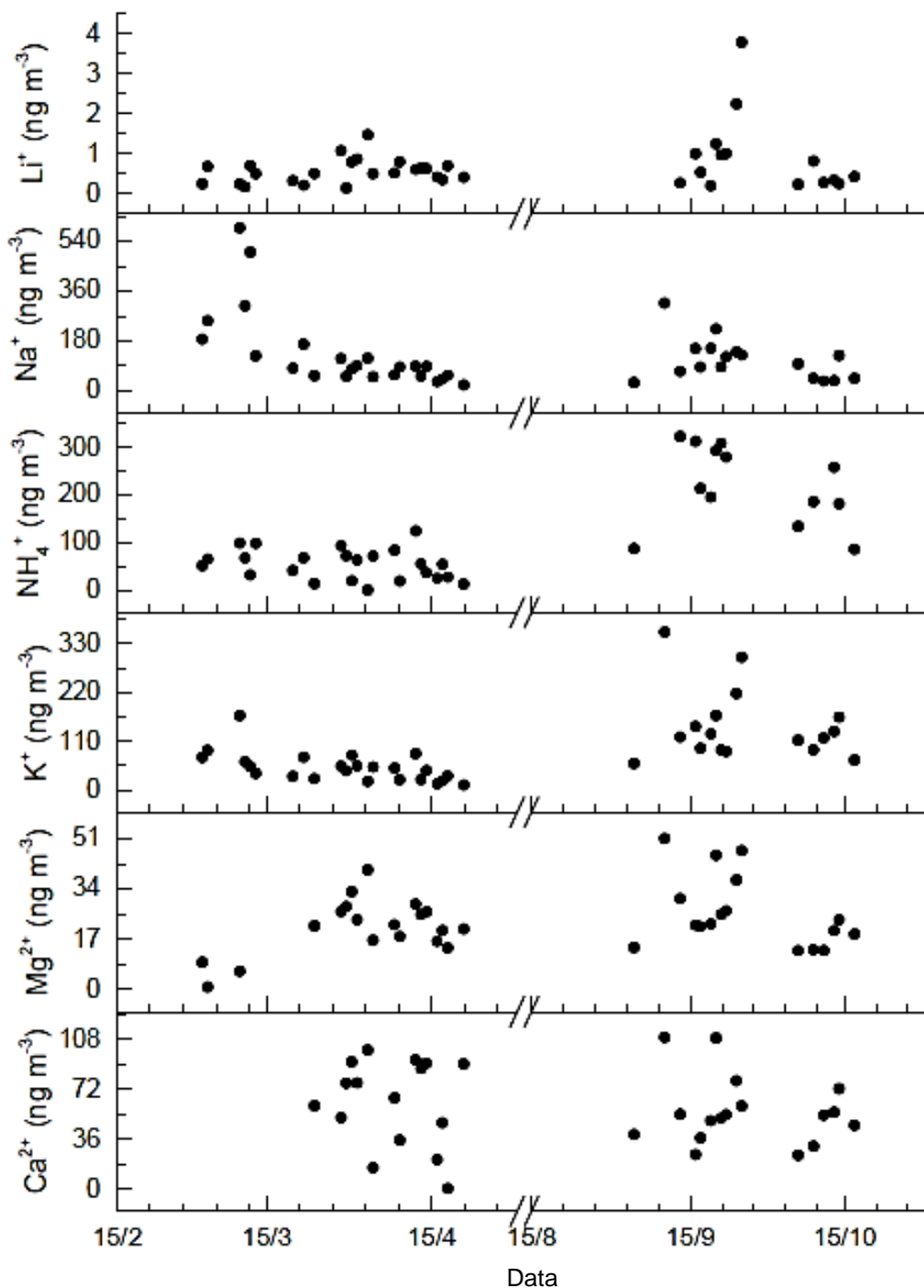


Figura 25 – Concentração de cátions solúveis do  $\text{MP}_{2.5}$  coletados no ponto T3 03 durante os IOPs.

O íon potássio é um traçador de queimadas (YAMASOE et al., 2000), sendo, portanto, esperado que sua concentração na atmosfera seja mais elevada durante a estação seca, e conseqüentemente que adiram em maior quantidade nas partículas suspensas na atmosfera. O íon amônio, por sua vez, é originado primordialmente da reação da amônia ( $\text{NH}_3$ ) com substâncias ácidas na atmosfera, formando aerossóis orgânicos secundários (SOAs) que contém sais de amônio (da

ROCHA et al., 2012; FELIX e CARDOSO, 2004). O gás  $\text{NH}_3$  possui uma gama de fontes potenciais para a atmosfera, incluindo queima de biomassa e de combustíveis fósseis, fertilizantes, dejetos humanos e animais entre outros (FELIX e CARDOSO, 2004). Considerando que as concentrações de  $\text{NH}_4^+$  foram mais altas nas amostras durante a estação seca, pode-se concluir que a presença de  $\text{NH}_3$  no local estudado também é maior durante esta estação. Isto pode estar ligado ao fato de que diversas fontes desse gás são mais frequentes durante a estação seca (em especial a queima de biomassa), e também ao fato de que a maior rota de remoção de  $\text{NH}_3$  da atmosfera é a deposição úmida (FELIX e CARDOSO, 2004).

Em relação ao íon magnésio, a diferença entre as duas estações é mais sutil, embora significativa de acordo com o resultado do teste ANOVA. De acordo com da Rocha et al. (2012), a presença de magnésio no material particulado pode ser um indicativo da influência da emissão de spray marinho.

Embora suas concentrações tenham sido similares entre as duas estações, os resultados de cálcio e principalmente de sódio foram bastante elevados no local estudado. A presença destes íons está geralmente vinculada à presença de spray ou sal marinho (MARTIN et al., 2010; da ROCHA et al., 2012). As altas e constantes concentrações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  nas amostras são um indicativo da influência desta fonte no ponto T3 03.

#### 4.4. Poluentes gasosos

Devido ao grande volume de dados de concentração de gases, nessa seção não serão apresentados gráficos de concentração por tempo como na seção anterior. Porém, os Apêndices D e E apresentam a série completa de resultados de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e BTEX medidos nos cinco pontos estudados. Os limites de detecção dos respectivos métodos analíticos estão listados no Apêndice F.



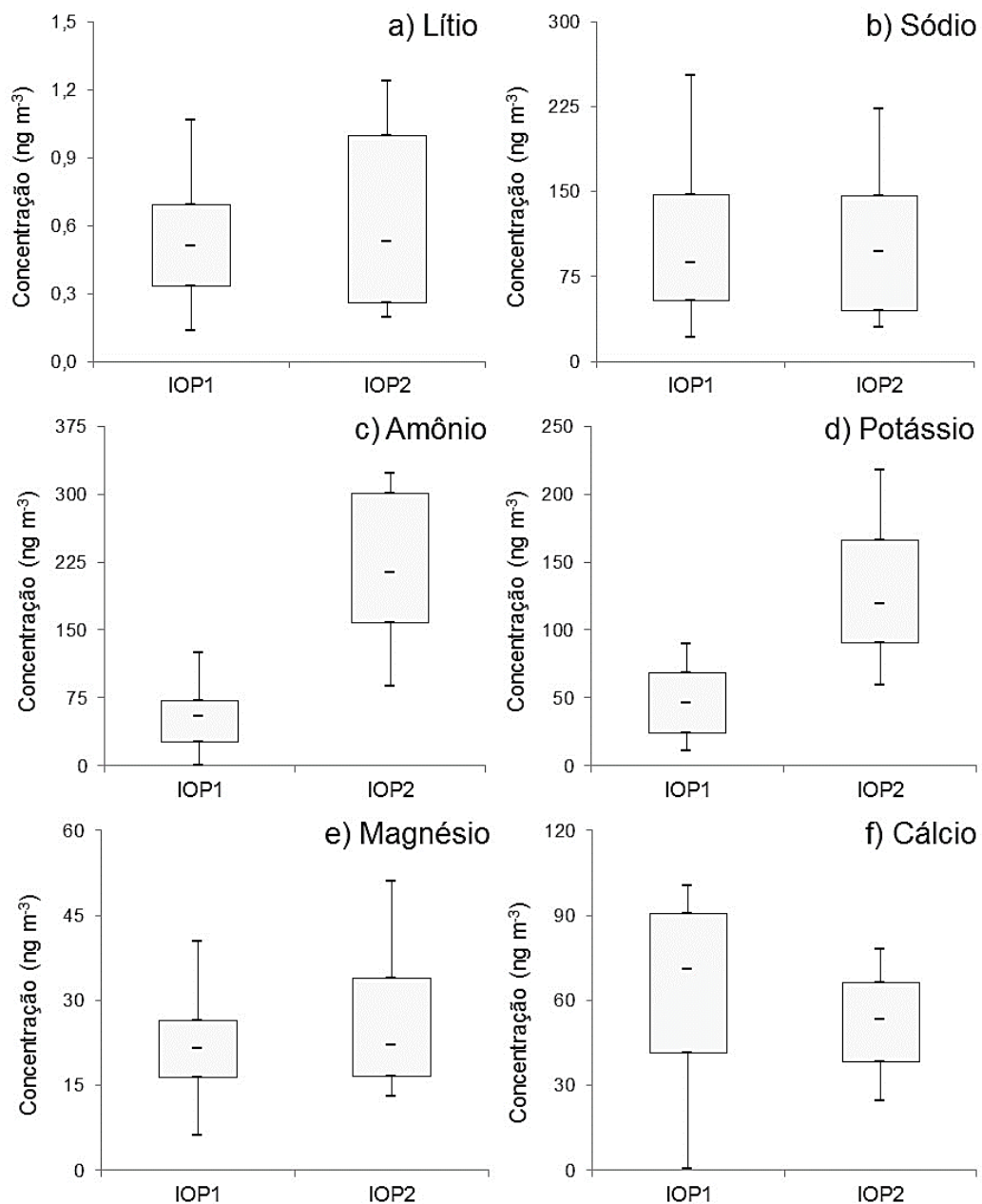


Figura 26 - Gráficos boxplot comparando as concentrações de cátions solúveis encontradas em cada uma das estações (outliers não são mostrados para não prejudicar a visualização dos gráficos).

#### 4.4.1. Comparação entre os cinco pontos de amostragem

Primeiramente foi realizada uma comparação dos níveis dos poluentes gasosos entre os cinco diferentes pontos (explicitados na Seção 3.1), a fim de verificar a variabilidade espacial das concentrações dos poluentes estudados. A Figura 27 mostra os gráficos comparando as concentrações médias de NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S medidas em cada um dos cinco pontos de amostragem. Analogamente, a Figura 28 mostra a mesma informação para os compostos BTEX.

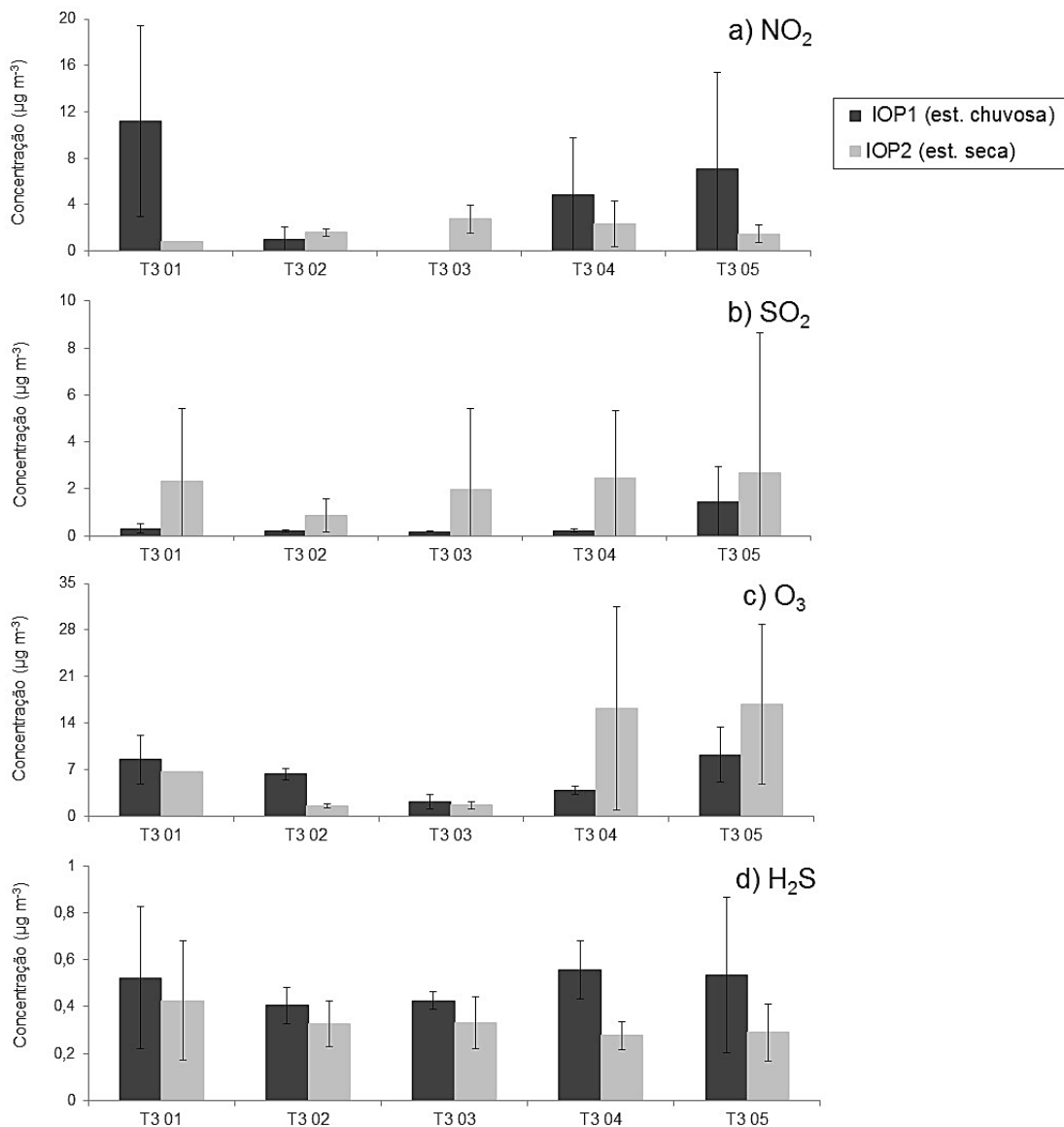


Figura 27 - Concentrações médias de a)  $\text{NO}_2$ , b)  $\text{SO}_2$ , c)  $\text{O}_3$  e d)  $\text{H}_2\text{S}$  medidas em cada um dos cinco pontos de amostragem, para cada IOP.

As concentrações médias de todos os poluentes, ilustradas nas Figura 27 e 28, apresentam pequena variação de um ponto para o outro, em ambas as estações. O teste DTK realizado mostrou, com 95% de confiança, que de fato não há diferença significativa entre as concentrações medidas nos diferentes pontos em ambas as estações.

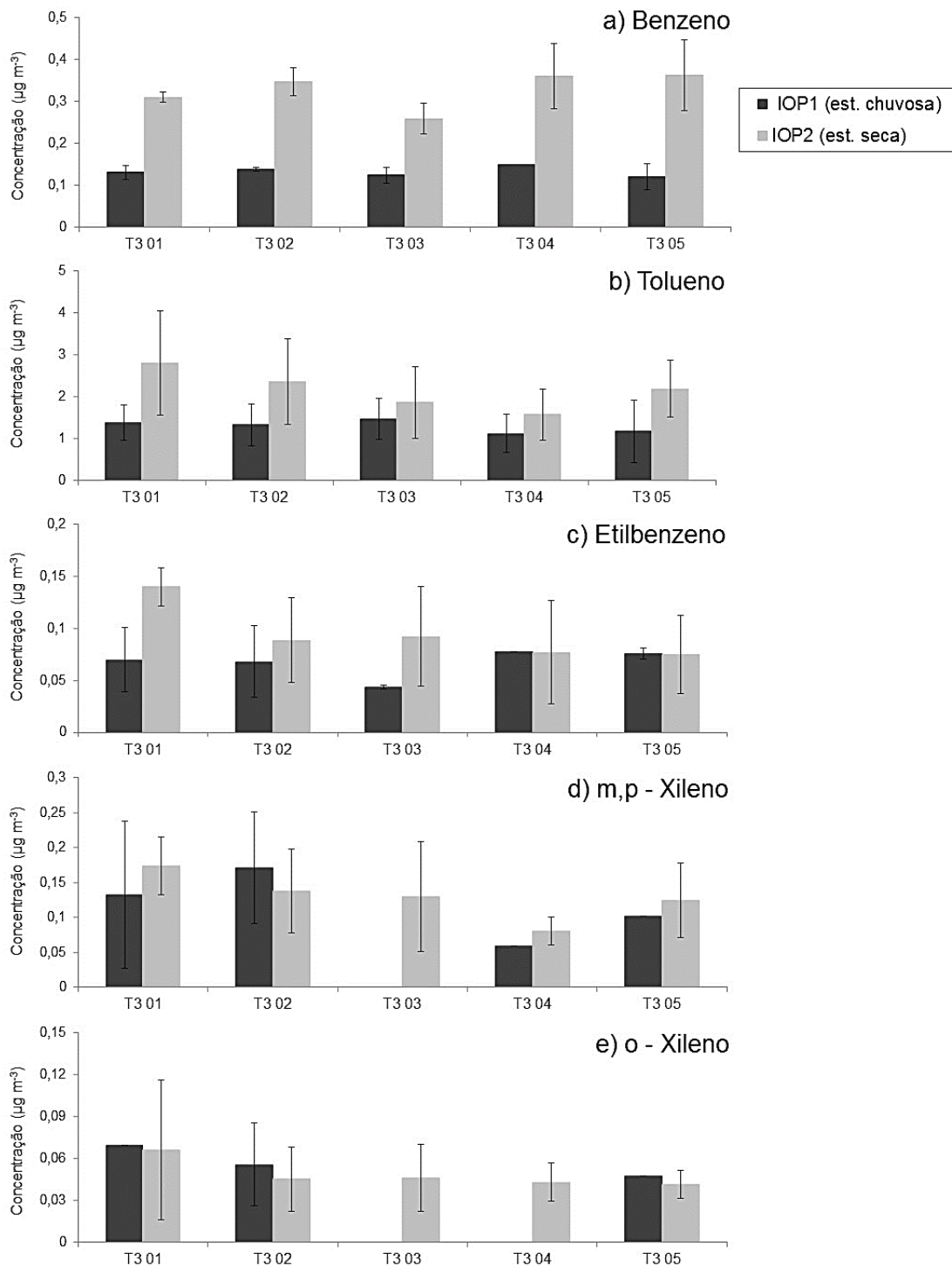


Figura 28 - Concentrações médias de a) benzeno, b) tolueno, c) etilbenzeno, d) m,p – xileno e e) o - xileno medidas em cada um dos cinco pontos de amostragem, para cada IOP.

Observando então apenas os gráficos da Figuras 27 e 28, para o NO<sub>2</sub> a proximidade da rodovia que liga Manaus a Manacapuru aparenta ter uma maior influência, visto que a média de NO<sub>2</sub> no ponto T3 01 é maior que nos outros pontos

durante a estação chuvosa. Esta é uma indicação de que o  $\text{NO}_2$  emitido pelos veículos que trafegam na rodovia, fator que não sofre alteração entre as estações, é somado ao  $\text{NO}_2$  gerado por alguma fonte mais presente durante a estação chuvosa. Este fato será discutido mais profundamente na Seção 4.4.2. Durante a estação seca, as concentrações médias desse poluente são mais baixas que na estação chuvosa e bastante próximas entre si em todos os pontos.

Dentre os gases inorgânicos estudados na presente pesquisa, os compostos de enxofre ( $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ ) foram os que apresentaram as concentrações mais baixas em ambas as estações, e também bastante próximas entre todos os pontos. Com relação ao  $\text{SO}_2$ , as médias foram ligeiramente maiores distante da rodovia. É provável que essas medidas sejam o reflexo de algum evento isolado não registrado (maior presença de veículos movidos a combustíveis contendo enxofre, transporte de massas de ar contendo alta concentração de  $\text{SO}_2$  devido a algum evento de alta poluição em Manaus, etc).

Em relação ao poluente  $\text{O}_3$ , novamente as concentrações médias foram semelhantes entre os cinco pontos amostrados, especialmente na estação chuvosa. Os dois pontos mais afastados da rodovia (T3 04 e T3 05) foram os que apresentaram as maiores concentrações de  $\text{O}_3$ , ocorridas durante a estação seca. Isto é uma indicação de que a maior fonte de  $\text{O}_3$  no local estudado são as queimadas e incêndio florestais, visto que estes dois pontos estão mais sujeitos à influência destes do que à influência da rodovia.

Em relação aos compostos BTEX, as concentrações médias foram também bastante similares entre os 5 pontos (Figura 28), especialmente para o benzeno e os xilenos. Além disso, a concentração desses compostos foi mais baixa do que a dos gases inorgânicos, com exceção do tolueno. Comparando as duas estações, no entanto, percebe-se que benzeno e tolueno são mais altos na estação seca em todos os pontos, o que sugere que as fontes destes dois poluentes estão mais presentes nesta estação, ou que seus mecanismos de remoção da atmosfera estão menos ativos. Esta questão será melhor discutida na Seção 4.4.2.

Não se exclui a possibilidade de transporte de todos esses poluentes por meio das massas de ar vindas de Manaus, porém esse tipo de influência é menos provável devido às baixas velocidades dos ventos medidos no T3 durante os IOPs, conforme discutido na Seção 4.1.

#### 4.4.2. Comparação entre estação seca e estação chuvosa

Nesta seção discute-se a diferença entre os níveis dos poluentes gasosos medidas nas duas estações desconsiderando os diferentes pontos de amostragem, considerando a conclusão da Seção 4.1 de que a distância entre os cinco pontos é pequena demais e que podem ser considerados como representativos do mesmo ponto. Na Figura 29 estão os gráficos boxplot comparando os dados de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$  obtidos nos IOPs. Os outliers não são apresentados para não prejudicar a visualização dos gráficos.

As concentrações mais altas dentre esses quatro poluentes foram as de  $\text{O}_3$ . Esse resultado se deve provavelmente à combinação de dois tipos de fonte de  $\text{O}_3$  no local estudado. Por ser um ambiente de transição entre floresta e meio urbano, T3 recebe influência tanto do  $\text{O}_3$  gerado secundariamente a partir de emissões antropogênicas (automóveis, tanto em Manaus quanto em Manacapuru, e indústrias, localizadas principalmente em Manaus) quanto de emissões biogênicas (queimadas e incêndios florestais e a própria emissão de COVs pela vegetação do entorno).

As concentrações mais baixas de gases inorgânicos, por outro lado, foram as de  $\text{H}_2\text{S}$ . Este gás é gerado de forma biogênica quando há ausência de  $\text{O}_2$ , sendo que áreas pantanosas constituem a maior parte desse tipo de emissão (KINSELA et al., 2011). Os solos, tanto florestais quando usados na agricultura, também podem agir como fontes de  $\text{H}_2\text{S}$ , mas em geral essas concentrações são baixas e ficam restritas ao nível do solo (KINSELA et al., 2011; ANDREAE et al., 1993). Considerando que no local estudado dificilmente se encontrará um meio anaeróbio propício para a ação de bactérias sulforredutoras, era esperado que esse tipo de fonte não fosse significativo. Além disso, as baixas concentrações medidas na presente pesquisa indicam também que o transporte de  $\text{H}_2\text{S}$  proveniente do meio urbano é insignificante ou inexistente, além de que a única fonte antropogênica encontrada nas imediações do local estudado (tráfego de automóveis) também não emite quantidades significativas de  $\text{H}_2\text{S}$ .

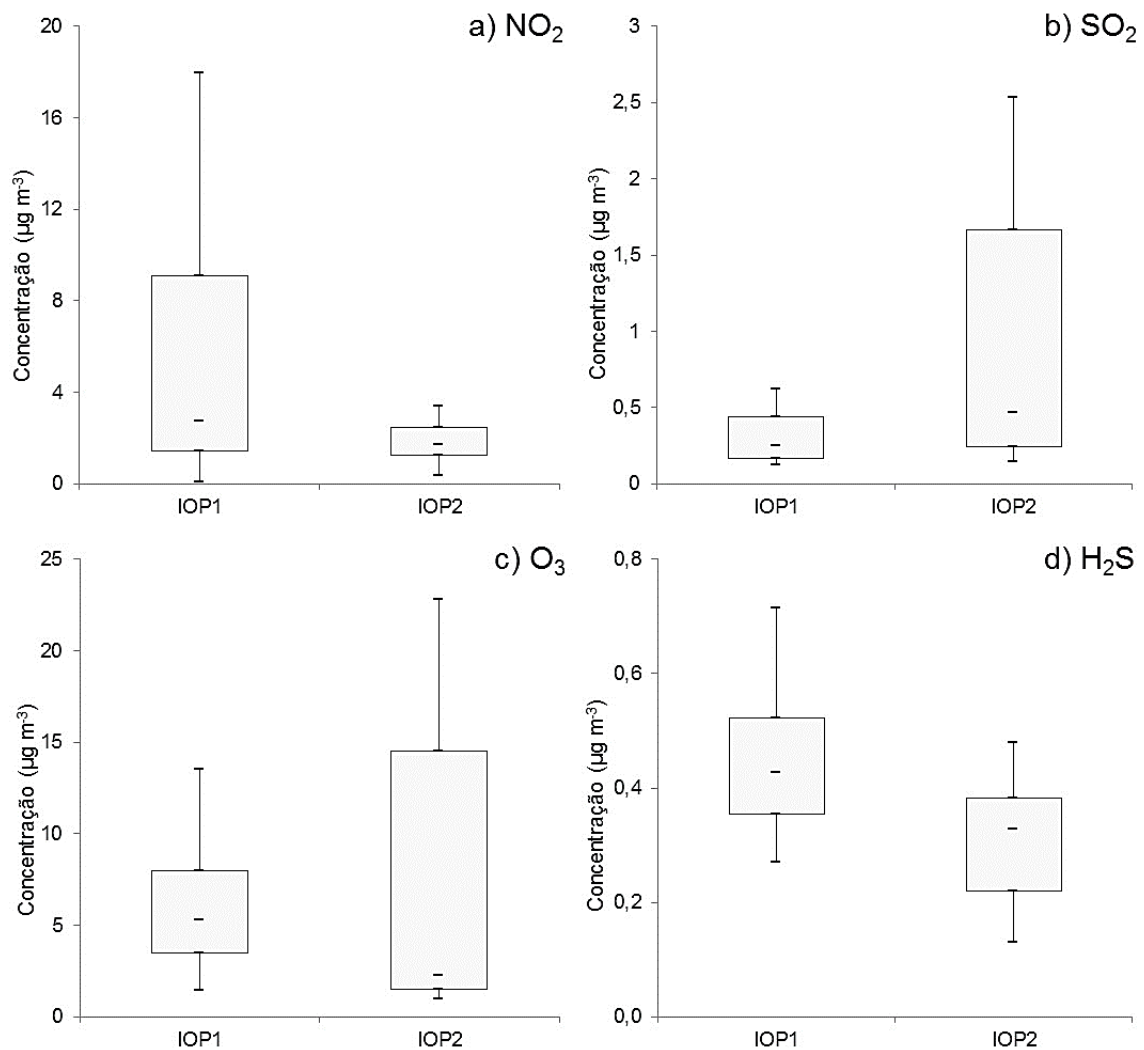


Figura 29 - Gráficos boxplot comparando as concentrações de a) NO<sub>2</sub>, b) SO<sub>2</sub>, c) O<sub>3</sub> e d) H<sub>2</sub>S encontradas em cada uma das estações.

Na Figura 30 estão dispostos os gráficos boxplot comparando os dados dos gases BTEX obtidos nos IOPs. Novamente, os outliers não são mostrados para não prejudicar a visualização dos gráficos.

Os compostos BTEX de forma geral foram medidos em concentrações baixas no local estudado. Isso é esperado, visto que esses compostos estão associados primordialmente a fontes antropogênicas, em especial a emissões de veículos automotores. Dentre os BTEX, o tolueno foi o composto que se apresentou em maiores concentrações, o que pode ser um indicativo de outra fonte exclusiva de tolueno além dos automóveis que transitam na rodovia. Esta fonte é possivelmente a própria vegetação do entorno, já que estudos anteriores apresentam evidências de que

o tolueno pode ser emitido por muitas plantas em regiões florestais (HEIDEN et al., 1999; CUSTÓDIO, 2009; WHITE et al., 2009; PARALOVO et al., 2016).

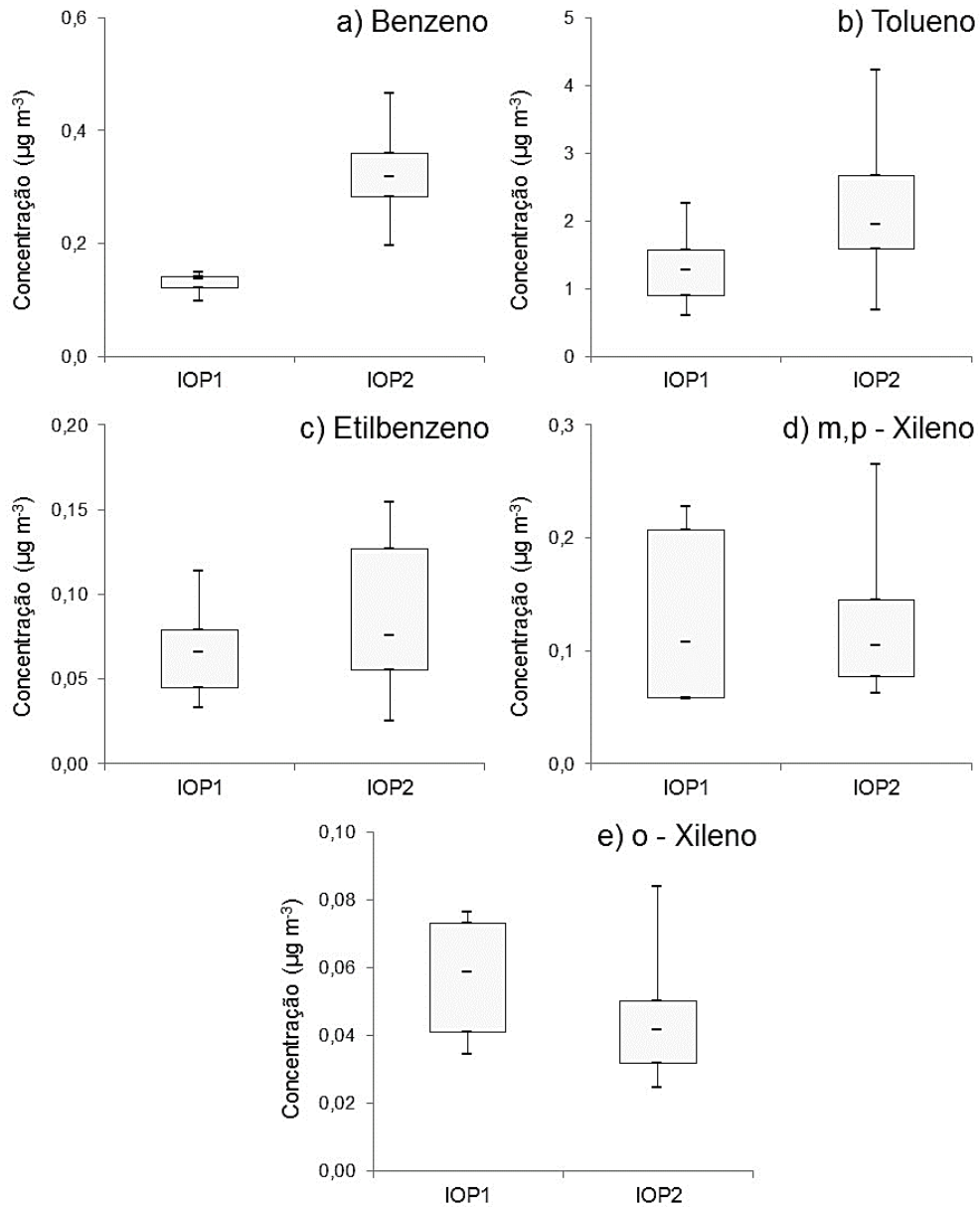


Figura 30 - Gráficos boxplot comparando as concentrações de a) benzeno, b) tolueno, c) etilbenzeno, d) m,p-xileno e e) o-xileno encontradas em cada uma das estações.

Usualmente em estudos de poluição atmosférica, considera-se que a precipitação remove poluentes gasosos do ar em um processo comumente conhecido por efeito *washout* (lavagem). Este processo domina a remoção de compostos polares (além de particulados, como explicado na seção anterior), enquanto compostos não polares são removidos por degradação ou por processos de deposição seca (GÖTZ

et al., 2008). O processo de remoção de gases da atmosfera, no entanto, é mais complexo do que apenas o efeito *washout*.

No caso do O<sub>3</sub>, por exemplo, é comum que a concentração aumente durante eventos de precipitação. Além de esse gás ser menos solúvel em água do que a maior parte dos poluentes atmosféricos, a mistura vertical entre O<sub>3</sub> estratosférico e troposférico durante chuvas convectivas e tempestades muitas vezes aumenta a concentração deste último (MARTIN, 1984; JAIN et al., 2005). Na presente pesquisa, no entanto, o resultado do teste ANOVA mostra que não há diferença significativa entre as concentrações médias de O<sub>3</sub> na estação chuvosa e na estação seca (p-valor > 0,05). Porém, as concentrações mais altas de O<sub>3</sub> ocorreram na estação seca. Possivelmente, essas altas concentrações refletem a ocorrência de focos de queimada ou incêndios florestais, que aumenta significativamente na estação seca e emite grandes quantidades de compostos voláteis pirogênicos (ANDREAE e MERLET, 2001), contribuindo para maior geração de O<sub>3</sub>.

O efeito *washout* é mais significativo para os gases NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>, considerando sua maior solubilidade em água. Esse efeito inclusive é de grande importância ambiental por intensificar episódios de chuva ácida (YOO et al., 2014). Na presente pesquisa, a diferença entre as estações foi significativa para NO<sub>2</sub> (p-valor = 0,03), que se apresentou em algumas amostras em concentrações até uma ordem de grandeza maiores na estação chuvosa do que na estação seca. Esse comportamento na concentração de NO<sub>2</sub> foi observado também por Yoo et al. (2014), que atribuiu as concentrações mais altas durante a estação chuvosa à geração indireta de NO<sub>2</sub> por raios durante eventos de precipitação, seguindo a seguinte sequência de reações:



Para o SO<sub>2</sub>, o teste ANOVA não indicou diferença significativa entre as duas estações (p-valor > 0,05), mas as maiores concentrações foram observadas na estação seca. Isso indica certa influência do efeito *washout* sobre a concentração desse gás na atmosfera.

Em relação ao gás H<sub>2</sub>S, o teste ANOVA indicou que a média de concentração deste gás na estação chuvosa é significativamente mais alta que na



estação seca ( $p$ -valor =  $7 \times 10^{-4}$ ). Tal comportamento nas concentrações de  $H_2S$  indica uma fraca influência do efeito *washout* e uma maior influência de fontes biogênicas, visto que durante eventos de chuva forte o solo se torna menos oxigenado, podendo assim tornar-se mais propício para a ação das bactérias sulforredutoras.

No caso dos compostos BTEX, era esperado que a ocorrência de precipitação não afetasse os níveis desses gases na atmosfera, considerando que são compostos orgânicos não-polares e por isso pouco sujeitos ao efeito *washout*. Além disso, a principal fonte de BTEX para a atmosfera (tráfego veicular) não varia significativamente de acordo com as estações. No entanto, os resultados do teste ANOVA indicaram que os níveis de benzeno, tolueno, m,p – xileno e o – xileno foram significativamente mais altos na estação seca do que na estação chuvosa ( $p$ -valor =  $6 \times 10^{-13}$ ,  $p$ -valor =  $4 \times 10^{-3}$ ,  $p$ -valor =  $4 \times 10^{-3}$  e  $p$ -valor =  $10^{-3}$  para benzeno, tolueno, m,p – xileno e o – xileno respectivamente). Isso indica que a contribuição de pirogênicos voláteis emitidos para a atmosfera por queimadas na estação seca foi importante nesta pesquisa (ANDREAE E MERLET, 2001). Além disso, os compostos BTEX podem também ser indiretamente incorporados à fase líquida, visto que compostos aromáticos podem ser degradados e incorporados ao aerossol pela rota úmida (VOLKAMER et al., 2001).

Foi também realizado o teste de correlação de Pearson entre as concentrações de todos os poluentes gasosos, como um indicativo de predominância de fontes comuns ou difusas desses poluentes (não foram considerados os resultados de MP devido ao fato de que os períodos e pontos de amostragem divergem entre esses dois tipos de poluentes). Os resultados deste teste, que constam no Apêndice G, foram em média próximos de 0 e similares entre as duas estações. Esse resultado serve como uma indicação que, de forma geral, os poluentes gasosos são independentes entre si, ou seja, que as principais fontes desses poluentes no local estudado não são comuns. Em relação aos compostos BTEX, resultado oposto foi observado por Paralovo et al. (2016) no mesmo local, em que correlações acima de 0,9 foram observadas. Naquele estudo, as altas correlações foram interpretadas como indício da forte influência de fontes automotivas no local. Na presente pesquisa, essa fonte aparentemente teve influência menos significativa, o que possivelmente indica uma maior combinação com emissões de queima de biomassa e outras fontes.

#### 4.4.3. Comparação com outros estudos

A Tabela 6 apresenta um comparativo entre as concentrações médias observadas no presente estudo e concentrações dos mesmos poluentes observados em outros locais.

Todas as amostras analisadas apresentaram concentração abaixo das diretrizes estabelecidas pela WHO para NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> (40, 20 e 100 µg m<sup>-3</sup>, respectivamente) (WHO, 2006). Em relação ao benzeno, todas as amostras estão dentro do limite de 5 µg m<sup>-3</sup> definido pela diretiva de qualidade do ar da EU (União Europeia) (2008/EC/50). De acordo com a WHO (1996), contudo, benzeno é carcinogênico para humanos e nenhum nível de exposição segura pode ser recomendado. Também para o tolueno nenhuma amostra coletada está acima do limite da WHO (260 µg m<sup>-3</sup>, média semanal) (WHO, 1996). Não há limites definidos para os outros poluentes.

Um estudo desenvolvido por Campos et al. (2010) mediu a concentração de poluentes nas cidades de Curitiba e Salvador e também na atmosfera de uma área rural remota no meio da floresta Amazônica (onde a floresta foi transformada em pasto), localizada no estado de Rondônia. Os resultados de NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> registrados em Salvador e em Curitiba foram na média um pouco mais elevados do que os obtidos na presente pesquisa. Em ambas as cidades, as concentrações mínimas desses 3 poluentes são cerca de 1 ordem de grandeza mais altas que as concentrações mínimas do presente estudo, o que indica que a poluição em Manacapuru é menos constante que nessas duas cidades. Os níveis de NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> registrados na floresta Amazônica por Campos et al. (2010) foram mais próximos aos encontrados em Manacapuru, diferentemente do O<sub>3</sub>, que foi observado por Campos et al. (2010) em concentrações consideravelmente mais altas. Em relação à diferença entre as estações seca e chuvosa, no entanto, Campos et al. (2010) registrou concentrações de NO<sub>2</sub> mais altas na estação seca do que na chuvosa, o oposto do que foi observado em Manacapuru. Já em relação ao O<sub>3</sub>, a média no período seco é cerca de 3 vezes mais alta que a do período chuvoso, o que Campos et al. (2010) concluiu ser decorrência do aumento das queimadas na região, o que pode também explicar o resultado semelhante em Manacapuru.

Tabela 6 - Pesquisas similares realizadas em outras localidades e as concentrações de gases obtidos por eles.

Pesquisa	Local	Concentrações ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )								
		NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m,p-Xileno	o-Xileno
Presente Pesquisa	T3	0,10-23 (ch.)	0,12-3,7 (ch.)	1,4-14 (ch.)	0,27-1,0 (ch.)	0,10-0,15 (ch.)	0,60-2,3 (ch.)	0,03-0,11 (ch.)	0,06-0,23 (ch.)	0,03-0,08 (ch.)
		0,30-6,1 (se.)	0,14-15 (se.)	1,0-40 (se.)	0,13-0,69 (se.)	0,20-0,47 (se.)	0,68-4,2 (se.)	0,02-0,15 (se.)	0,06-0,27 (se.)	0,02-0,12 (se.)
ADON et al. (2013)	Camarões (Fl.)	1,8	0,86	10	-	-	-	-	-	-
	Congo (Fl.)*	2,9	1,1	8,6	-	-	-	-	-	-
AL-JEELANI (2014)	Arábia Saudita	82,1	31,5	19,3	-	-	-	-	-	-
BINGEMER et al. (1992)	Congo (Fl.)	-	-	-	0,06	-	-	-	-	-
	Congo (Cl.)	-	-	-	0,03	-	-	-	-	-
BYTNEROWICZ et al. (2005)	Romênia (Fl.)	30 (máx.)	36 (máx.)	224 (máx.)	-	-	-	-	-	-
CAMPOS et al. (2010)	Curitiba, PR	6,7-11	1,2-1,9	19-22	-	-	-	-	-	-
	Salvador, BA	3,6-12	1,8-3,9	17-37	-	-	-	-	-	-
	Rondônia (Fl.)	1,1 (ch.)	0,26 (ch.)	16 (ch.)	-	-	-	-	-	-
		4,6 (se.)	0,58 (se.)	51 (se.)						
CUSTÓDIO et al. (2010)	Rio de Janeiro (Fl.)	-	-	-	-	-	-	<4	-	-
DUTTA et al. (2009)	Calcutá, Índia	-	-	-	-	25,0 - 79,2	27,7 - 103,3	4,5 - 36,3	11,2 - 35,9	8,1 - 22,6
GEISS et al. (2011)	11 cidades europeias	-	-	-	-	3,2	2,0	2,2	5,7	2,0
KIM et al. (2011)	Coréia do Sul	30,7	3,1	15,5	-	-	-	-	-	-
KIM et al. (2013)	Coréia do Sul	-	-	-	5-60	-	-	-	-	-
NUNES et al. (2005)	Bahia (Ma.)	-	-	-	0,28	-	-	-	-	-
PARALOVO et al. (2016)	Manaus	-	-	-	-	0,237 - 19,3	0,700 - 832	0,165 - 447	0,355 - 614	0,112 - 516
	Amazônia (Fl.)	-	-	-	-	0,018 - 0,313	0,011 - 4,93	0,047 - 0,401	0,036 - 0,634	0,015 - 0,144
	Manacapuru	-	-	-	-	0,036 - 0,948	0,091 - 2,75	0,018 - 1,02	0,051 - 3,31	0,019 - 1,34
RAD et al. (2014)	Ahvaz, Irã	-	-	-	-	1,8	5,2	0,5	-	1,1
SILVA (2007)	Paranoá, DF	-	-	-	1,5-56	-	-	-	-	-
SONG et al. (2012)	Espanha (Fl.)	-	-	-	-	0,6	0,6	0,07	0,2	0,04
STRANGER et al. (2008)	Antuérpia,	75 (ur.)	3,3 (ur.)	26 (ur.)	-	1,9 (ur.)	4,3 (ur.)	0,61 (ur.)	2,1 (ur.)	0,57 (ur.)
	Bélgica	53 (sub.)	4,1 (sub.)	35 (sub.)	-	0,04 (sub.)	1,7 (sub.)	0,42 (sub.)	0,88 (sub.)	0,37 (sub.)
TUNSARINGKARN et al. (2014)	Bangkok, Tailândia	-	-	-	-	15,1	51,2	3,0	5,8	14,7
YU et al. (2008)	China (Fl.)	-	-	-	-	-	-	6,29	-	-
ZHAO (2006)	Taiyuan	52,3	713	12,4	-	-	-	-	-	-

\*Fl.: Área de floresta; Cl.: Clareira; Ma.: Área de mangue; Ch.: Estação chuvosa; Se.: Estação seca; Ur.: Meio urbano; Sub.: Meio suburbano.

Stranger et al. (2008) mediu concentrações de NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e BTEX em 27 escolas primárias na Antuérpia, Bélgica. As concentrações médias em ar ambiente registradas neste estudo foram em geral mais altas que obtidas no presente, especialmente no caso dos BTEX, tanto em meio urbano quanto em suburbano. Níveis mais elevados de NO<sub>2</sub> foram observados em ambientes urbanos por Kim et al. (2011) na Coreia do Sul e por Zhao (2006) em Taiyuan. As concentrações de O<sub>3</sub> observadas nestes dois estudos foram relativamente próximas às encontradas na presente pesquisa. No entanto, Zhao (2006) obteve uma média de SO<sub>2</sub> extremamente alta em seu estudo, ultrapassando as medidas observadas no T3 em até 3 ordens de grandeza. Um estudo mais recente, realizado por Al-Jeelani (2014), avaliou a qualidade do ar da cidade de Almadinah Al Munawwarah, na Arábia Saudita. As concentrações médias diárias de SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> obtidas neste estudo foram mais elevadas do que as medidas no T3 pelo presente estudo. Comparando os registros de O<sub>3</sub>, a diferença foi mais sutil, mas as concentrações no T3 também foram mais baixas que na Arábia Saudita.

Adon et al. (2013) avaliou, entre os anos de 1998 e 2007, a qualidade do ar em diversos pontos de amostragem no continente africano. Dois locais foram amostrados de forma a representar a floresta equatorial, um em Camarões e outro no Congo. Ambos os locais apresentaram médias de NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> próximos aos valores obtidos na presente pesquisa. Já Bytnerowicz et al. (2005) observou a poluição atmosférica na floresta temperada localizada nas Montanhas Retezat, Romênia, obtendo máximos de concentração de NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> consideravelmente mais altos que os máximos observados no presente estudo.

Dutta et al. (2009) avaliou a presença de diversos COVs em três diferentes locais da cidade de Kolkata (antiga Calcutá), Índia. As concentrações BTEX observadas por Dutta et al. (2009) foram substancialmente mais altas que as observadas no T3, sendo que as diferenças entre elas chegaram a até duas ordens de grandeza. Geiss et al. (2011) também reportou concentrações médias de BTEX mais altas que a presente pesquisa ao analisar estatisticamente uma base de contendo informações sobre 11 cidades europeias entre 2003 e 2008. Estudos recentes realizados em outras grandes cidades, como Bangkok na Tailândia e Ahvaz no Irã, também mediram níveis de BTEX mais altos que os medidos na presente pesquisa (TUNSARINGKARN et al., 2014; RAD et al., 2014).

Estudos medindo as concentrações de BTEX em florestas mostram que essas concentrações são em geral bastante baixas, e próximas ao que se observou em Manacapuru. Custódio et al. (2010) estudou o remanescente de Mata Atlântica localizado no Parque Florestal da Tijuca, no Rio de Janeiro. Este estudo obteve concentrações baixas de BTEX em ambiente florestal, com as concentrações máximas não ultrapassando  $4 \mu\text{g m}^{-3}$ . Yu et al. (2008) obteve uma concentração total média de BTEX de  $6,29 \mu\text{g m}^{-3}$ , ao avaliar a qualidade do ar dentro do Parque Florestal Prince Hill, no sul da China. Essa concentração é um pouco mais elevada do que o observado no presente estudo, mas ainda assim pode ser considerada baixa. Além disso, concluiu-se, naquele estudo, que as fontes de BTEX no local estudado são majoritariamente antrópicas. O estudo realizado por Song et al. (2012) em uma floresta de pinus localizada no sudoeste da Espanha chegou à mesma conclusão. Estes estudos mostram que, em relação aos compostos BTEX, a atmosfera do local estudado em Manacapuru assemelha-se mais a um ambiente pristino do que a um ambiente urbano.

Em relação ao gás  $\text{H}_2\text{S}$ , pode-se observar que a presente pesquisa obteve concentrações próximas às observadas por Nunes et al. (2005) em uma região de mangue na Bahia. No entanto, estudos realizados em áreas urbanas como Paranoá (DF) e Coréia do Sul apresentaram níveis bem mais elevados de  $\text{H}_2\text{S}$  que Manacapuru (KIM et al., 2013; SILVA, 2007). O estudo de Bingemer et al. (1992) no entanto obteve concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$  mais baixas que a presente pesquisa no Congo, tanto em área de floresta equatorial quanto em área de clareira.

## 5 CONCLUSÃO

A presente pesquisa mediu as concentrações de vários poluentes atmosféricos em uma área de transição entre meio florestal (floresta amazônica) e urbano (região metropolitana de Manaus) na região amazônica. Foi observado que, embora a direção predominante do vento no local estudado sugira influência da cidade de Manaus durante a estação chuvosa, na realidade os dados de velocidade do vento indicam que os poluentes medidos no T3 provêm de fontes localizadas próximo ao ponto estudado.

Os resultados desta pesquisa indicaram um aumento significativo na concentração mássica do poluente  $MP_{2,5}$  na estação seca. A concentração dos cátions solúveis  $NH_4^+$  e  $K^+$  adsorvidos no  $MP_{2,5}$  também aumentaram significativamente nessa mesma estação. As concentrações dos compostos BTEX apresentaram comportamento similar, sendo mais baixas na estação chuvosa. Além disso, o poluente  $O_3$  apresentou altas concentrações em ambas as estações, não diferindo significativamente entre elas. Todos estes resultados apontam para uma forte influência de emissões provenientes de queima de biomassa, cuja ocorrência também aumenta significativamente na estação seca. Possivelmente, esse tipo de fonte é mais importante no local do que outros tipos, como indústrias e tráfego de veículos.

Por outro lado, as baixas correlações entre os diferentes poluentes sugerem que estes poluentes são provenientes de fontes diferentes, especialmente na estação seca, indicando um sinergismo de diferentes fontes ao invés de uma fonte única de poluição no local. Adicionalmente, a composição elementar do  $MP_{2,5}$  amostrado no T3 apresentou como elemento enriquecido apenas o elemento enxofre, o que pode ser interpretado como uma indicação de que a emissão de veículos tem um papel importante como fonte de material particulado no local, somando-se ao efeito das emissões de queima de biomassa supracitadas.

Observou-se ainda que os cinco pontos selecionados para amostragem de gases não apresentam diferenças significativas entre si, quando observando concentrações médias semanais. A distância entre esses pontos (< 5km) foi pequena demais para a escala temporal trabalhada nesta pesquisa, sendo adequado neste caso considerá-los como representativos de um mesmo ponto.

Comparando os resultados da presente pesquisa com pesquisas similares realizadas em outros locais, observou-se que, em relação à poluição por

material particulado, a atmosfera do T3 durante a estação seca assemelha-se à atmosfera de grandes cidades, o que não se observa na estação chuvosa. Já em relação aos poluentes gasosos (com exceção do O<sub>3</sub>), o T3 apresenta níveis de poluição mais baixos do que os tipicamente observados em meios urbanos em ambas as estações, aproximando-se mais da atmosfera de meios florestais.

Adicionalmente, os gases NO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S apresentaram-se em concentrações mais altas durante a estação chuvosa, sugerindo possível geração de NO<sub>2</sub> por raios e de H<sub>2</sub>S por bactérias sulforredutoras no local estudado.

Por fim, sugere-se a continuidade de pesquisas similares na região amazônica. Considerando a importância global deste bioma, é aconselhável que se acumule a maior quantidade possível de informação sobre a qualidade do ar na região. Sugere-se também que se estude com maior detalhe as variações temporais e espaciais, com medições mais precisas que as utilizadas no presente estudo, o que possibilitará maior fundamentação nas conclusões acerca de fontes e transporte de poluentes na região.

## 6 REFERÊNCIAS

- ADON, M. et al. Dry deposition of nitrogen compounds (NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>), sulfur dioxide and ozone in west and central African ecosystems using the inferential method. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, p. 11351–11374, 2013.
- AL-JEELANI, H. Trends of ambient concentrations of gaseous air pollutants in an urban area. **Journal of Environmental Conservation Research**, v. 2, n. 1, p. 1-10, 2014.
- ALMEIDA, I. T. **A Poluição atmosférica por material particulado na mineração a céu aberto**. Dissertação de mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Departamento de Engenharia de Minas, São Paulo-SP, 1999.
- ALVES, H. B. et al. Precipitação química e cloração para combate a maus odores em estações de tratamento de esgoto anaeróbias. **Sanare - Revista Técnica da Sanepar**, Curitiba, v. 21, n. 21, p. 19-32, 2004.
- AMAZONAS. **Perfil da Região Metropolitana de Manaus**. Secretaria de Estado de Planejamento e Desenvolvimento Econômico – SEPLAN, Departamento de Estudos, Pesquisas e Informações - DEPI. Amazonas, 2010.
- ANDREAE, M. O.; TALBOT, R. W.; LI S.-M. Atmospheric Measurements of Pyruvic and Formic Acid. **J. Geophysical Research**, v. 92, p. 6635–6641, 1987.
- ANDREAE, T. W.; ANDREAE, M. O.; BINGEMER, H. G. Measurements of dimethyl sulfide and H<sub>2</sub>S over the Western North Atlantic and the Tropical Atlantic. **Journal of Geophysical Research**, v. 98, n. D12, p. 23,389-23,396, 1993.
- ANDREAE, M. O.; MERLET, P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 15, n. 4, p. 955-966, 2001.
- ANDREAE, M. O.; GELENCSEER, A. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 6, n. 10, p. 3131-3148, 2006. ISSN 1680-7324.
- ARTAXO, P. et al. Atmospheric aerosols in Amazonia and land use change: from natural biogenic to biomass burning conditions. **Faraday Discussions**, v.35, p.165-203, 2013.
- ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 2063-2101, 2000.
- ATMOSPHERIC RADIATION MEASUREMENT – ARM. **ARM Data Archive**. Climate Research Facility of the U. S. Department of Energy (US DOE), 2016. Disponível em: <<http://www.archive.arm.gov/armlogin/login.jsp>>. Acesso em: 13 de junho de 2016.
- AVIGO JUNIOR, D. **Qualidade do ar em escolas de Curitiba**. Dissertação de mestrado - Universidade Positivo. Curitiba-PR, 2008. 139p.
- AZEVEDO, A.D.P. et al. Eliminação de H<sub>2</sub>S (sulfeto) dos esgotos de Pereira Barreto – SP. **Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, p. 182-191. Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 1999.
- BARBOSA, C. G. G. **Monitoramento de material particulado fino na cidade de manaus para avaliação de potenciais riscos à saúde da população e caracterização de**



**material particulado em ambiente de floresta (ATTO – amazonian tall tower observatory) – Amazonas, Brasil.** Dissertação de mestrado em Engenharia Ambiental – Setor de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

- BECKER, B. K. **Síntese do processo de ocupação da Amazônia:** Lições do passado e desafios do presente. In.: Causas e Dinâmica do Desmatamento na Amazônia, v 5, 2001.
- BINGEMER, H. G. et al. Sulfur gases and aerosols in and above the Equatorial African rain forest. **Journal of Geophysical Research**, v. 97, n. d. 6, p. 6207-6217, 1992.
- BRAGA, A. L. F.; PEREIRA, L. A. A.; SALDIVA, P. H. N. **Poluição atmosférica e seus efeitos na saúde Humana.** In: Sustentabilidade na Geração e Uso de Energia no Brasil: os próximos vinte anos, 2002. Campinas, 2002.
- BRAGA, B. et al. **Introdução a Engenharia Ambiental:** Um Desafio ao Desenvolvimento Sustentável. Segunda edição. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária: Pearson, 2005.
- BRASIL. **Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981.** Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. 1981. Disponível em: < [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/Leis/L6938.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L6938.htm)>. Acesso em: 22 de outubro de 2015.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente - Secretaria de Mudanças Climáticas e Qualidade ambiental. **Qualidade do Ar.** 2011. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar>>. Acesso em: 22 de outubro de 2015.
- BRASIL. Ministério de Estado do Trabalho. **Portaria nº 3.214, de 08 de junho de 1978 -** Aprova as Normas Regulamentadoras – NR – do Capítulo V, Título II, da Consolidação da Leis do Trabalho, relativas a Segurança e Medicina do Trabalho. Brasil, 1978.
- BRUCE, N. et al. Indoor Air Pollution in Developing Countries: A Major Environmental and Public Health Challenge. **Bulletin of the World Health Organization**, 2000.
- BRUGGE D.; DURANT J. L.; RIOUX C. Near-highway pollutants in motor vehicle exhaust: A review of epidemiologic evidence of cardiac and pulmonary health risks. **Environmental Health**, v. 6, p. 23, 2007.
- BRUNO, P. et al. Monitoring of odor compounds produced by solid waste treatment plants with diffusive samplers. **Waste Management**, v. 27, p. 539-544, 2007.
- BURKHARDT J.; PARIYAR S. Particulate pollutants are capable to ‘degrade’ epicuticular waxes and to decrease the drought tolerance of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). **Environmental Pollution**, v. 184, p. 659-667, 2014.
- BUSECK, P. R. et al. Are black carbon and soot the same? **Atmospheric Chemistry and Physics Discussion**, v. 12, p. 24821-24846, 2012.
- BUTTERBACH-BAHL et al. Temporal variations of fluxes of NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> in a tropical rain forest ecosystem. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 18, 2004.
- BYTNEROWICZ, A. et al. Air pollution, precipitation chemistry and forest health in the Retezat Mountains, Southern Carpathians, Romania. **Environmental Pollution**, v. 137, p. 546-567, 2005.

- CAMPOS, V. P. et al. Monitoramento Atmosférico Passivo de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> em Áreas Urbanas e de Influência Industrial como Prática de Química Ambiental para Alunos de Graduação. **Química Nova**, v. 29, n. 4, 2006.
- CAMPOS, V.P. et al. Development and validation of passive samplers for atmospheric monitoring of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S in tropical areas. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 132–138, 2010.
- CARMO, C. N.; HACON, S. S. Estudos de séries temporais de poluição atmosférica por queimadas e saúde humana. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 18, n. 11, p. 3245-3258, 2012.
- CARMO, A. T.; PRADO, R. T. A. **Qualidade do Ar Interior**. Texto Técnico. Universidade de São Paulo – USP. São Paulo, 1999.
- CARNEIRO, B. **Qualidade do Ar no Museu Oscar Niemeyer**. Dissertação de mestrado – Universidade Positivo. Curitiba, 2008.
- CHRISTOPHER, S. A. et al. GOES-8 and NOAA-14 AVHRR retrieval of smoke aerosol optical thickness during SCAR-B. **International Journal of Remote Sensing**. 2002.
- CHUNLONG, Z. **Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis**. John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2007.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Qualidade do Ar** – Informações básicas: Poluentes. 2011. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/Informa??es-B?sicas/21-Poluentes#> >. Acesso em: 22 de outubro de 2015.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº 3, de 28 de junho de 1990** - Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. Ministério do Meio Ambiente – Brasil, 1990.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº 8, de 6 de dezembro de 1990** - Dispõe sobre o estabelecimento de limites máximos de emissão de poluentes no ar para processos de combustão. Ministério do Meio Ambiente – Brasil, 1990.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **GT Qualidade do Ar - Proposta de Revisão da Resolução CONAMA 03/1990**. 7ª Reunião do Grupo de Trabalho de Revisão da Resolução 03 de 1990, 2014.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 415, de 24 de setembro de 2009** - Dispõe sobre nova fase (PROCONVE L6) de exigências do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores-PROCONVE para veículos automotores leves novos de uso rodoviário e dá outras providências. Ministério do Meio Ambiente – Brasil, 2009.
- CRUZ, L.P.S.; CAMPOS, V.P. Métodos de amostragem e análise para compostos reduzidos de enxofre atmosférico. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1180-1189, 2008.
- CUSTÓDIO, D. **Estudo de compostos orgânicos voláteis biogênicos e antropogênicos na área da Floresta da Tijuca, Rio de Janeiro**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Instituto de Química (Departamento de Físico-Química). Rio de Janeiro, 2009.

- CUSTÓDIO, D. et al. Pattern of volatile aldehydes and aromatic hydrocarbons in the largest urban rainforest in the Americas. **Chemosphere**, v. 79, p. 1064–1069, 2010.
- DAVIDSON, C. I.; PHALEN, R. F.; SOLOMON, P. A. Airborne particulate matter and human health: A review. **Aerosol Science and Technology**, v. 39, n. 8, p. 737-749, 2005. ISSN 0278-6826.
- DELFINO, R. J. et al. Respiratory symptoms and peak expiratory flow in children with asthma in relation to volatile organic compounds in exhaled breath and ambient air. **Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology**, v. 13, n. 5, p. 348-363, 2003.
- DOMINICI, F. et al. Chemical Composition of Fine Particulate Matter and Life Expectancy in 95 US Counties Between 2002 and 2007. **Epidemiology**, v. 26, n. 4, p. 556-564, 2015.
- DOUGLAS, F. GC/MS Analysis. **Scientific Testimony**, 2011. Disponível em: <<http://www.scientific.org/tutorials/articles/gcms.html>>. Acesso em 03 de junho de 2015.
- DUNNETT, C.W. Pairwise Multiple Comparisons in the Unequal Variance Case. **Journal of the American Statistical Association**, v. 75, n. 372, p. 796-800, 1980.
- DUTTA, C. et al. Mixing ratios of carbonyls and BTEX in ambient air of Kolkata, India and their associated health risk. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 148, p. 97–107, 2009.
- EDWARDS, P.M. et al. High winter ozone pollution from carbonyl photolysis in an oil and gas basin. **Nature**, v. 514, p. 351–354, 2014.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Clean Air Act**. 1990. Disponível em: <<http://www.epa.gov/clean-air-act-overview/clean-air-act-text>>. Acesso em 26 de outubro de 2015.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Toxicological review of ethylbenzene**. In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). Washington, DC, 1991. Disponível em: <[http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris\\_documents/documents/subst/0051\\_summary.pdf#na-meddest=rfc](http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/subst/0051_summary.pdf#na-meddest=rfc)>. Acesso em: 02 de novembro de 2015.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Terms of Environment: Glossary, Abbreviations and Acronyms**. 1997a. Disponível em: <[http://iaspub.epa.gov/sor\\_internet/registry/termreg/searchandretrieve/termsandacronyms/search.do](http://iaspub.epa.gov/sor_internet/registry/termreg/searchandretrieve/termsandacronyms/search.do)>. Acesso em 22 de outubro de 2015.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. Guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants (Apêndice B, Parte 136, Definition and procedures for the determination of the method detection limit). U.S. **Code of Federal Regulations**, v. 40, p. 265–267, 1997b.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Toxicological review of hydrogen sulfide – EPA- 635/R-03/005**. Washington, DC, 2003a, 74p. Disponível em: <[http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris\\_documents/documents/toxreviews/0061tr.pdf](http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/toxreviews/0061tr.pdf)>. Acesso em: 30 de outubro de 2015.

- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Toxicological review of benzene (noncancer effects) - EPA/635/R-02/001F**. In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). Washington, DC, 2003b.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Toxicological review of xylenes - EPA/635/R-03/001**. In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). Washington, DC, 2003c.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Particle Pollution and your health**. United States, 2003d. Disponível em: <<http://www.epa.gov/airnow/particle/pm-color.pdf>>. Acesso em: 26 de outubro de 2015.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Air Quality Criteria for Particulate Matter**, v. I, 2004.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Toxicological review of toluene - EPA/635/R-05/004**. In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). Washington, DC, 2005.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **APTI 435 Atmospheric Sampling Course**. In: (Ed.): Environmental Protection Agency, Chapter 4: Particulate Matter Sampling, 2008.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **National Ambient Air Quality Standards (NAAQS)**. 2010a. Disponível em: <<http://www3.epa.gov/ttn/naaqs/criteria.html>>. Acesso em 26 de outubro de 2015.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Health Effects Notebook for Hazardous Air Pollutants**. 2010b. Disponível em: <<http://www3.epa.gov/airtoxics/hlthef/hapindex.html>>. Acesso em: 03 de novembro de 2015.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Report to Congress on Black Carbon**. Department of the Interior, Environment, and Related Agencies Appropriations Act, EPA-450/R-12-001, 2012. Disponível em: <<http://www3.epa.gov/blackcarbon/2012report/fullreport.pdf>>. Acesso em: 26 de outubro de 2015.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Particulate Matter (PM)**. 2013. Disponível em: <<http://www.epa.gov/pm/>>. Acesso em: 26 de outubro de 2015.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **National Ambient Air Quality Standards for Ozone**; Final Rule. Federal register, v. 80, n. 206, 2015.
- EUROPEAN COMMISSION. **Integrated effects of air pollution and climate change on northern forests**. Science for Environment policy: European Commission DG Environment News Alert Service, editado por BIO Intelligence Service. 2007.
- FEHSENFELD, F. et al. Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 6, p. 389–430, 1992.
- FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Amônia (NH<sub>3</sub>) atmosférica: Fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 123-130, 2004.

- FENECH, A. et al. Volatile Aldehydes in Libraries and Archives. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 2067-2073, 2010.
- FISCH, G., MARENGO, J. A., NOBRE, C. A. Uma revisão geral sobre o clima da Amazônia. **Acta Amazonica**, v. 28, n. 2, p. 101-126, 1998.
- FOLINSBEE, L. J. Human Health Effects of Air Pollution. **Environmental Health Perspectives**, v. 100, p. 45-56, 1992.
- FORSTER, L. M. K; TANNHAUSER, M.; TANNHAUSER, S. L. Toxicologia do Tolueno: Aspectos Relacionados ao Abuso. **Revista Saúde Pública**, v. 28, n. 2, p. 167-72, 1994.
- FOWLER, D. et al. The global nitrogen cycle in the twenty-first century. **Philosophical Transaction Royal Society B**, v. 368, 2013.
- FREITAS, S. R. et al. Emissões de queimadas em ecossistemas da América do Sul. **Estudos Avançados**, v. 19, n. 53, 2005.
- GABRIEL, R., et al. Factors controlling the emissions of volatile organic acids from leaves of *Quercus ilex* L. (Holm oak). **Atmospheric Environment**, v. 33, n. 9, p. 1347–1355, 1999.
- GEISS, O. et al. **The AIRMEX study** - VOC measurements in public buildings and schools/kindergartens in eleven European cities: Statistical analysis of the data. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection, Chemical Assessment and Testing Unit, 2011.
- GLASIUS, M. et al. Sources to formic acid studied by carbon isotopic analysis and air mass characterization. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 2471–2479, 2000.
- GODISH, T. **Air Quality**. Fourth edition. Lewis Publisher, 2005.
- GODOI, R. H. M. et al. Characterisation of sugar cane combustion particles in the Araraquara region, Southeast Brazil. **Microchimica Acta**, v. 145, n. 1-4, p. 53-56, 2004. ISSN 1436-5073.
- GODOI, R. H. M. et al. Indoor Air Quality Assessment of Elementary Schools in Curitiba, Brazil. **Water, Air & Soil Pollution: Focus**, v. 9, n.3-4, p. 171-177, 2009.
- GODOI, R. H. M. et al. Healthy environment - indoor air quality of Brazilian elementary schools nearby petrochemical industry. **Science of the Total Environment**, v. 463, p. 639-646, 2013.
- GONÇALVES, V.R.; ROCHA, S.M.S.; CARDOSO, V.L. Efeito da adição intermitente de nitrato na biogênese de H<sub>2</sub>S. **Anais do VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. Uberlândia-MG, Brasil, 2009.
- GÖTZ, C.W. et al. Regional differences in gas–particle partitioning and deposition of semivolatile organic compounds on a global scale. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 554–567, 2008.
- GUENTHER, A. B. et al. A global model of natural volatile organic compound emissions. **Journal of Geophysical Research**, v. 100, p. 8873–8892, 1995.

- HANSEN, A. D. A. **The Aethalometer Manual**. Magee Scientific Company - Berkeley, California, USA: 2005.
- HEIDEN, A. C. et al. Toluene emissions from plants. **Geophysical Research Letters**, v. 26, n. 9, p. 1283-1286, 1999.
- HEINZ- HELMUT, P. **UV-Vis spectroscopy and Its Applications**. Springer lab manual series, Springer-Verlag, University of California, 1992.
- HERICH, H.; HUEGLIN, C.; BUCHMANN, B. A 2.5 year's source apportionment study of black carbon from wood burning and fossil fuel combustion at urban and rural sites in Switzerland. **Atmospheric Measurement Techniques**, v. 4, n. 7, p. 1409-1420, 2011. ISSN 1867-1381.
- HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Intrumental**, v. 7. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- HOORNAERT, S.; GODOI, R. H. M.; VAN GRIEKEN, R. Elemental and Single Particle Aerosol Characterization at a Background Station in Kazakhstan. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 48, p. 301-315, 2004.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Censo 2010**. 2010. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/>>. Acesso em: 09 de janeiro de 2016.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Estimativas Populacionais Para os Municípios Brasileiros. 2015. Disponível em: <[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/estimativa2015/estimativa\\_dou.shtm](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/estimativa2015/estimativa_dou.shtm)>. Acesso em: 09 de janeiro de 2016.
- INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA – INMET. Estações automáticas. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/>>. Acesso em: 02 de setembro de 2016.
- INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS – INPE. Monitoramento de queimadas e incêndios por satélite em tempo quase-real. Ministério da Ciência e Tecnologia e Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.inpe.br/queimadas/>>. Acesso em: 02 de fevereiro de 2016.
- INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER – IARC. **Re-evaluation of Some Organic Chemicals, Hydrazine and Hydrogen Peroxide - Volume 71**. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Lyon, 1999.
- INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER – IARC. **Some industrial chemicals - Volume 77**. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Lyon, 2000.
- INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER – IARC. **Chemical agents and related occupations - Volume 100F**: A review of human carcinogens. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Lyon, 2012.
- IRWIN, R. J. **Environmental Contaminants Encyclopedia**: Entry for BTEX Compounds. National Park Service with assistance from Colorado State University, 1997.

- ISHIDA, Y. **Brief annual activities report**. 2012. Disponível em: <<http://www.seas.harvard.edu/environmental-chemistry/GoAmazon2014/Annual%20Report-GoAmazon-Yoko%20Ishida.pdf>>. Acesso em: 02 de dezembro de 2015.
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY - IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2<sup>a</sup> ed. (the "Gold Book"). Compilado por A. D. McNaught e A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Versão XML on-line corrigida: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) criada por M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; Atualizações compiladas por A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. Última atualização: 2014; Versão: 2.3.3. Doi:10.1351/goldbook.L03540. 2014.
- JAIN, S. L. et al. Observational study of surface ozone at New Delhi, India. **International Journal of Remote Sensing**, v. 26, n. 16, p. 3515–3524, 2005.
- JARDINE, K. et al. Plant physiological and environmental controls over the exchange of acetaldehyde between forest canopies and the atmosphere. **Biogeosciences**, v. 5, p. 1559–1572, 2008.
- JUNIOR, C. D. G. et al. **Vigilância em Saúde relacionada à Qualidade do Ar**: Uma proposta de trabalho integrado para o setor saúde e setor ambiental. Governo de São Paulo – Secretaria de Saúde. Disponível em: <<http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/mso360.pdf>>. Acesso em: 22 de outubro de 2015.
- KESSELMEIER, J.; STAUDT, M. Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 33, p. 23–88, 1999.
- KESSELMEIER, J. Exchange of short-chain oxygenated volatile organic compounds (VOCs) between plants and the atmosphere: a compilation of field and laboratory studies. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 39, p. 219–233, 2001.
- KESSLER, R. Prevention: Air of danger. **Nature**, v. 509, p. s62-s63, 2014.
- KIENDLER-SCHARR, A. et al. New particle formation in forests inhibited by isoprene emissions. **Nature**, v. 461, p. 381-384, 2009.
- KINSELA, A. S. et al. Field-based measurements of sulfur gas emissions from an agricultural coastal acid sulfate soil, eastern Australia. **Soil Research**, v. 49, p. 471–480, 2011.
- KIM, J. L. et al. Respiratory Health among Korean Pupils in Relation to Home, School and Outdoor Environment. **Journal of Korean Medical Science**, v. 26, p. 166-173, 2011.
- KIM, K. H. et al. Diagnostic analysis of offensive odorants in a large municipal waste treatment plant in an urban area. **International Journal Environment Science Technology**, v. 10, p. 261–274, 2013.
- KÖNIG, G. et al. Relative contribution of oxygenated hydrocarbons to the total biogenic VOC emissions of selected mid-European agricultural and natural plant species. **Atmospheric Environment**, v. 29, p. 861–874, 1995.
- KOREISHA, S. **Manaus**. 1995. Disponível em: <<http://darkwing.uoregon.edu/~sergiok/brasil/manaus.html>>. Acesso em: 02 de novembro de 2015.

- KOURTCHEV, I. et al. Effects of anthropogenic emissions on the molecular composition of urban organic aerosols: An ultrahigh resolution mass spectrometry study. **Atmospheric Environment**, v. 89, p. 525-532, 2014.
- KOURTIDIS, K.; KELESIS, A.; PETRAKAKIS, M. Hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) in urban ambient air. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 7476–7482, 2008.
- LEE, B. K.; HIEU, N. T. Seasonal Variation and Sources of Heavy Metals in Atmospheric Aerosols in a Residential Area of Ulsan, Korea. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 11, n. 6, p. 679-688, Nov 2011. ISSN 1680-8584.
- LIMA, W. P. **As florestas e a poluição do ar**. IPEF – Série técnica, v.1, n.1, p. 1–41, Piracicaba, 1980.
- LISBOA, H. M.; KAWANO, M. **Controle da Poluição Atmosférica**. Primeira versão. Montreal. 2007.
- LIU, Q. T. et al. Accumulation of metals, trace elements and semi-volatile organic compounds on exterior window surfaces in Baltimore. **Environmental Pollution**, v. 122, n. 1, p. 51-61, 2003.
- LONGO, K. M. et al. Biomass burning in Amazonia: Emissions, Long-range transport of smoke and its regional and remote impacts. Amazonia and Global Change. **Geophysical Monograph Series**, v. 186. 2009.
- LOVETT, G. M. et al. Effects of Air Pollution on Ecosystems and Biological Diversity in the Eastern United States. **The year in ecology and conservation biology**, v. 1162, p. 99-135, 2009.
- LYRA, D.G.P. **Modelo Integrado de Gestão da Qualidade do Ar da Região Metropolitana de Salvador**. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2008, 255p.
- MAENHAUT, W. et al. Trace element composition and origin of atmospheric aerosol in the Norwegian Arctic. **Atmospheric Environment**, v. 23, p. 2551-2569, 1989.
- MAINIER, F.B.; VIOLA, E.D.M. O sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e o meio ambiente. **Anais do II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia**, p. 612-618. Resende-RJ, Brasil, 2005.
- MANAUS. **Projeto Geo Cidades**: relatório ambiental urbano integrado: informe GEO: Manaus/ Supervisão: Ana Lúcia Nadalutti La Rovere, Samyra Crespo; Coordenação: Rui Velloso. Rio de Janeiro: Consórcio Parceria 21, 2002. Disponível em: <<http://www.pnuma.org/deat1/pdf/2002GEOManaus.pdf>>, Acesso em: 12 de setembro de 2015.
- MARCHAND, C. et al. Concentrations and Determinants of Gaseous Aldehydes in 162 Homes in Strasbourg (France). **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 505–516, 2008.
- MARIANO, A. P. **Avaliação do Potencial de Biorremediação de Solos e de Águas Subterrâneas Contaminados com Óleo Diesel**. Tese de doutorado - Universidade Estadual Paulista - Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro-SP, 2006.
- MARRACK, D. **Danger in the air**: Toxic air pollution in the Houston-Galveston corridor. 2003.



- MARTIN, A. Estimated washout coefficients for sulphur dioxide, nitric oxide, nitrogen dioxide and ozone. **Atmospheric Environment**, v. 18, n. 9, p. 1955–1961, 1984.
- MARTIN, S. T. et al. Sources and properties of Amazonian aerosol particles. **Reviews of Geophysics**, v. 48, 2010.
- MARTIN, S. T. (Coord.). **Brazil-USA Collaborative Research: Modifications by Anthropogenic Pollution of the Natural Atmospheric Chemistry and Particle Microphysics of the Tropical Rain Forest During the GoAmazon Intensive Operating Periods (IOPs)**. Cambridge: Harvard University – GoAmazon, 2013. (Office of Biological and Environmental Research - DE-FOA-0000919). Projeto Concluído.
- MASON, B. **Principles of geochemistry**. Ed. Wiley: New York, 329 p, 1966.
- MAZZEO, D.E.C.; MARIN-MORALES, M.A. **Avaliação dos Efeitos Genotóxicos e Mutagênicos do BTEX, Utilizando o Sistema Teste de Allium cepa**. Departamento de Biologia - Instituto de Biociências – UNESP, 2008.
- METCALFE, T. **Air Pollution Sources**. Windows to the Universe - National Earth Science Teachers Association, 2008. Disponível em: <[http://www.windows2universe.org/earth/Atmosphere/pollution\\_sources.html](http://www.windows2universe.org/earth/Atmosphere/pollution_sources.html)>. Acesso em 25 de outubro de 2015.
- MIRANDA, R.; TOMAZ, E. Characterization of Urban Aerosol in Campinas, São Paulo, Brazil. **Atmospheric Research**, v. 87, p. 147–157, 2008.
- MIRANDA, R. M. et al. Urban air pollution: a representative survey of PM<sub>2.5</sub> mass concentrations in six Brazilian cities. **Air Quality and Atmospheric Health**, v. 5, n. 1, p. 63–77, 2012.
- MOLNAR, A. et al. Elemental composition of atmospheric aerosol particles under different conditions in Hungary. **Atmospheric Environment**, v. 27, n. A, p. 2457–2461, 1993.
- MORETTIN, P. A.; TOLOI, C. M. C. **Análise de Séries Temporais**. Edgard Blücher, São Paulo, 2004.
- NA, K.; MOON, K. C.; KIM, Y. P. Source contribution to aromatic VOC concentration and ozone formation potential in the atmosphere of Seoul. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 5517–5524, 2005.
- NAEHER, L. P. et al. **Critical review of the health effects of woodsmoke**. Air Health Effects Division, Health Canada, Ottawa, 2005.
- NEPSTAD, D. et al. Road paving, fire regime feedbacks and the future of the Amazon forest. **Forest Ecology & Management**, v.154, 2001.
- NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH - NIOSH. **Manual of Analytical Methods**, 4th ed., NMAM 5000, DHHS (NIOSH) Issue 2, 1994.
- NIU, J. J. et al. Concentration Distribution and Bioaccessibility of Trace Elements in Nano and Fine Urban Airborne Particulate Matter: Influence of Particle Size. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 213, n. 1-4, p. 211-225, Nov 2010. ISSN 0049-6979.

- NUNES, L. S. S. et al. Measurements of atmospheric concentrations of reduced sulphur compounds in the All Saints Bay Area in Bahia, Brazil. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 50, p. 79–100, 2005.
- OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION - OSHA. **Osha Fact Sheet – Hydrogen Sulfide**. OSHA, v. 800, n. 321. DSG, 2005.
- ODUM, J.R. et al. Aromatics, Reformulated Gasoline, and Atmospheric Organic Aerosol Formation. *Environment Science and Technology*, v. 31, p. 1890-1897, 1997.
- PAOLETTI, E. et al. Advances of air pollution science: From forest decline to multiple-stress effects on forest ecosystem services. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 1986–1989, 2010.
- PARALOVO, S. L. et al. Observations of atmospheric monoaromatic hydrocarbons at urban, semi-urban and forest environments in the Amazon region. **Atmospheric Environment**, v. 128, p. 175–184, 2016.
- PAULIQUEVIS JÚNIOR, T. M. **Os efeitos de aerossóis emitidos por queimadas na formação de gotas de nuvens e na composição da precipitação na Amazônia**. Tese de doutorado. Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- PAULIQUEVIS, T. et al. Aerosol and precipitation chemistry measurements in a remote site in Central Amazonia: the role of biogenic contribution. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, p. 4987–5015, 2012.
- PHELPS, C. D.; YOUNG, L. Y. **Anaerobic biodegradation of BTEX and gasoline in various aquatic sediments**. Rutgers, The State University of New Jersey, New Brunswick, NJ, USA, 1998.
- RAD, H. D. et al. Levels and sources of BTEX in ambient air of Ahvaz metropolitan city. **Air Quality, Atmosphere and Health**, DOI 10.1007/s11869-014-0254-y, 2014.
- RADIELLO. **The Radial Diffusive Sampler: Nitrogen and sulfur dioxides (NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>)**. 2007a. Disponível em: <[http://www.radiello.it/immagini/EN/F1\\_F2\\_EN\\_01-06.pdf](http://www.radiello.it/immagini/EN/F1_F2_EN_01-06.pdf)>. Acesso em 06 de fevereiro de 2016.
- RADIELLO. **The Radial Diffusive Sampler: Ozone (O<sub>3</sub>)**. 2007b. Disponível em: <[http://www.radiello.it/immagini/EN/G1\\_G2\\_EN\\_01-06.pdf](http://www.radiello.it/immagini/EN/G1_G2_EN_01-06.pdf)>. Acesso em 06 de fevereiro de 2016.
- RADIELLO. **The Radial Diffusive Sampler: Hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S)**. 2007c. Disponível em: <[http://www.radiello.it/immagini/EN/H1\\_H2\\_EN\\_01-06.pdf](http://www.radiello.it/immagini/EN/H1_H2_EN_01-06.pdf)>. Acesso em 06 de fevereiro de 2016.
- RADIELLO. **The Radial Diffusive Sampler: Volatile Organic Compounds (VOCs) - Chemically desorbed with CS<sub>2</sub>**. 2007d. Disponível em: <[http://www.radiello.it/immagini/EN/D1\\_D6\\_EN\\_01-06.pdf](http://www.radiello.it/immagini/EN/D1_D6_EN_01-06.pdf)>. Acesso em 06 de fevereiro de 2016.
- RADOJEVIC, M. Chemistry of forest fires and regional haze with emphasis on Southeast Asia. **Pure and Applied Geophysics**, v. 160, p. 157–187, 2003.

- REINHARDT, T. E.; OTTMAR, R.D.; CASTILLA, C. Smoke impacts from agricultural burning in a rural Brazilian town. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 51, p. 443-450, 2001.
- da ROCHA, G. O. et al. Seasonal distribution of airborne trace elements and watersoluble ions in São Paulo Megacity, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 10, p. 1915-1924, 2012.
- ROTTENBERGER, S. et al. Exchange of short-chain aldehydes between Amazonian vegetation and the atmosphere. **Ecological Applications**, v. 14, n.4, p. S247–S262, 2004.
- RUSSO, P. R. Poluição atmosférica: Refletindo sobre a qualidade ambiental em áreas urbanas. **Revista Educação Pública**, 2013. Disponível em: <<http://www.educacaopublica.rj.gov.br/biblioteca/geografia/0005.html>>. Acesso em 25 de outubro de 2015.
- SÃO PAULO (Estado). **Decreto nº 59.113, de 23 de abril de 2013**. Estabelece novos padrões de qualidade do ar e dá providências correlatas. 2013. Disponível em: <<http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/2013/decreto-59113-23.04.2013.html>>. Acesso em: 26 de outubro de 2015.
- SCHIRMER, W. N. **Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) e odorantes em estação de despejos industriais de refinaria de petróleo**. Dissertação de mestrado - Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2004, 156p.
- SCHUMACHER, M. V.; HOPPE, M. J. **A floresta e o ar**. In.: Afubra - Série Ecologia, v. 4. Porto Alegre: Pallotti, 2000. 108 p.
- SHEFFIELD HALLAM UNIVERSITY. **Gas chromatography**. Disponível em: <<http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/chrom/gaschrm.htm>>. Acesso em: 07 de fevereiro de 2015.
- SILVA, A.B. **Avaliação da produção de odor na estação de tratamento de esgoto Paranoá e seus problemas associados**. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2007, 111p.
- SILVEIRA, L. U. **Poluição atmosférica em região limítrofe dentro da cidade de Curitiba**. Dissertação de mestrado. Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia, Curitiba, 2010. 97p.
- SIMPSON, D. et al. Inventorying emissions from nature in Europe. **Journal of Geophysical Research**, v. 104, n. D7, p. 8113–8152, 1999.
- SISENANDO, H. A. et al. Genotoxic potential generated by biomass burning in the Brazilian Legal Amazon by Tradescantia micronucleus bioassay: a toxicity assessment study. **Environmental Health**, v. 10, 2011.
- SKOOG, A. D.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, R. S. Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo, 2006.

- SOARES-FILHO, B. et al. Simulating the response of land-cover changes to road paving and governance along a Major Amazon Highway: the Santarem-Cuiaba Corridor. **Global Change Biology**, v. 10. 2004.
- SONG, W. et al. Winter and summer characterization of biogenic enantiomeric monoterpenes and anthropogenic BTEX compounds at a Mediterranean Stone Pine forest site. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 68, p. 233–250, 2012.
- STÖBER W.; BERNER A.; BLASCHKE R. The aerodynamic diameter of aggregates of uniform spheres. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 29, p. 4, 1969.
- STRANGER, M. **Characterisation of Health Related Particulate and Gasphase Compounds in Multiple Indoor And Outdoor Sites in Flanders**. Tese de Doutorado, Universiteit Antwerpen, 2005.
- STRANGER, M. et al. Characterization of Indoor Air Quality in Primary Schools in Antwerp, Belgium. **Indoor Air**, v. 18, p. 454–463, 2008.
- SUPERINTENDÊNCIA DO DESENVOLVIMENTO DA AMAZÔNIA - SUDAM. **Legislação da Amazônia**. Disponível em: < <http://www.sudam.gov.br/index.php/quem-e-quem/58-acesso-a-informacao/86-legislacao-da-amazonia>>. Acesso em: 01 de fevereiro de 2015.
- TRAPP, J. M.; MILLERO, F. J.; PROPERO, J. M. Trends in the solubility of iron in dust-dominated aerosol in the equatorial Atlantic trade winds: importance of iron speciation and sources. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 11, n. 3, 2010.
- TRIGUEROS, D. E. G. **Avaliação da Cinética de Biodegradação dos Compostos Tóxicos: Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno (BTEX) e Fenol**. Dissertação de mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo-PR, 2008.
- TRIGUEROS, D.E.G. et al. Modeling of biodegradation process of BTEX compounds: kinetic parameters estimation by using particle swarm global optimizer. **Process Biochemistry**, v. 45, p.1355–1361, 2010.
- TUNSARINGKARN, T. et al. Volatile Organic Compounds Exposure and Health Risks Among Street Vendors in Urban Area, Bangkok. **Journal of Environmental and Occupational Science**, v. 3, n. 1, p. 31-38, 2014.
- UNIÃO EUROPÉIA - UE. **Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de Maio de 2008**. Relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa. Jornal Oficial da União Européia, 2008. Disponível em: < <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:152:0001:0044:PT:PDF>> . Acesso em: 26 de outubro de 2015.
- UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY - U.S. DOE. **GOAmazon2014 Workshop Report, DOE/SC-0141**. U.S. Department of Energy Office of Science, 2011. Disponível em: <[campaign.arm.gov/goamazon2014/](http://campaign.arm.gov/goamazon2014/)> Acesso em: 02 de dezembro de 2015..
- VAÏTILINGOM, M. et al. Contribution of microbial activity to carbon chemistry in clouds. **Applied Environmental Microbiology**, v. 76, p. 23–29, 2010.
- WALSH, C. Atop the Amazon rainforest. **Harvard Gazette**, 2013. Disponível em: < <http://news.harvard.edu/gazette/story/2013/08/atop-the-amazon-rainforest/>>. Acesso em: 01 de novembro de 2015.

- WARK, K.; WARNER, C. F.; WAYNE, T. D. **Air Pollution: Its Origin and Control**. 3<sup>a</sup> Ed. Addison-Wesley Longman, Inc., 1998.
- WATSON, T. Environment: Breathing trouble. **Nature**, v. 513, p. s14-s15, 2014.
- WHITE, M. L. et al. Are biogenic emissions a significant source of summertime atmospheric toluene in the rural Northeastern United States? **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, p. 81-92, 2009.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Environmental health criteria n° 19**: Hydrogen sulfide. Geneva: International Programme On Chemical Safety, 1981.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. **Air Quality Guidelines for Europe**. In: WHO Regional Publications. European Series, Segunda Edição, n. 91. WHO Copenhagen, 2000.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Air Quality Guidelines: Global Update 2005**. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, 2006.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Guidelines for indoor air quality**: Selected pollutants. WHO Copenhagen, 2010.
- YAMASOE, M. A. et al. Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 1641-1653, 2000.
- YANG, Y.; WELDROTH, O.; WALTON, R. J. Field-Scale Bromide Leaching as Affected by Land Use and Rain Characteristics. **Soil Science Society of America Journal**, v. 77, n. 4, p. 1157-1167, 2014.
- YOO, J. M. et al. New indices for wet scavenging of air pollutants (O<sub>3</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, and PM<sub>10</sub>) by summertime rain. **Atmospheric Environment**, v. 82, p. 226–237, 2014.
- YU, J. Z. et al. Observation of gaseous and particulate products of monoterpene oxidation in forest atmospheres. **Geophysical Research Letters**, v. 26, p. 1145–1148, 1999.
- YU, Y. et al. Characteristics of atmospheric carbonyls and VOCs in Forest Park in South China. **Environmental Monitoring Assessment**, v. 137, p. 275–285, 2008.
- ZHAO, Z. Indoor and Outdoor Air Pollution in Relation to Allergy and Asthma in Taiyuan, China. **Acta Universitatis Upsaliensis Uppsala**: Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Medicine 196, 2006.
- ZHAO L. et al. Influence of atmospheric fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) pollution on indoor environment during winter in Beijing. **Building and Environment**, v. 87, p. 283-291, 2015.

**APÊNDICE A** – Dados de concentração mássica e de concentração de BC obtidos nos filtros de MP<sub>2,5</sub> coletados no ponto T3 03 em ambos os IOPs.

IOP1			IOP2		
Data de Amostragem	Concentração mássica ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Concentração de BC ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Data de Amostragem	Concentração mássica ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Concentração de BC ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
3-mar-14	3,921	0,6695	4-set-14	15,048	0,5793
4-mar-14	0,232	0,3213	10-set-14	13,487	0,5240
5-mar-14	1,957	0,3213	13-set-14	21,932	0,6238
10-mar-14	4,043	0,6538	16-set-14	33,920	0,7779
11-mar-14	2,914	0,3478	17-set-14	14,607	0,3578
12-mar-14	1,241	0,4147	19-set-14	11,657	0,4181
13-mar-14	1,850	0,2788	20-set-14	39,378	0,3094
14-mar-14	2,762	0,4514	21-set-14	16,660	0,2524
15-mar-14	0,226	0,4455	22-set-14	18,528	0,2928
16-mar-14	0,003	0,3489	24-set-14	22,277	0,7314
18-mar-14	0,743	0,7828	25-set-14	24,747	1,2060
20-mar-14	0,649	0,1069	6-out-14	10,120	0,3082
22-mar-14	0,848	0,6809	9-out-14	12,867	0,2506
24-mar-14	1,080	0,1002	11-out-14	19,491	0,3242
25-mar-14	0,146	0,2787	13-out-14	13,980	0,5732
29-mar-14	0,023	0,2916	14-out-14	9,779	0,3763
30-mar-14	0,745	0,2134	17-out-14	68,781	0,2820
31-mar-14	2,879	0,2814			
1-abr-14	2,905	0,0762			
3-abr-14	0,150	0,2933			
4-abr-14	2,787	0,4987			
8-abr-14	1,415	0,2900			
9-abr-14	0,026	0,3360			
12-abr-14	0,117	0,4697			
13-abr-14	2,157	0,4192			
14-abr-14	0,038	0,1655			
16-abr-14	1,133	0,1404			
17-abr-14	1,660	0,0944			
18-abr-14	10,358	0,0134			
21-abr-14	0,567	0,1769			

**APÊNDICE B** – Dados de composição elementar dos filtros de MP<sub>2,5</sub> coletados no ponto T3 03 no IOP1.

IOP1						
Data de Amostragem	Si ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	S ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	K ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Fe ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Ca ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Ti ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
3-mar-14	0,269	0,154	0,090	0,085	0,040	0,009
4-mar-14	0,060	0,074	0,029	0,025	0,011	0,003
5-mar-14	0,226	0,094	0,051	0,089	0,028	0,010
10-mar-14	0,157	0,138	0,066	0,064	0,023	0,008
11-mar-14	0,042	0,061	0,026	0,025	0,006	0,003
12-mar-14		0,037	0,018		0,009	
13-mar-14		0,084		0,012	0,016	
14-mar-14		0,085	0,018	0,012	0,016	0,002
15-mar-14	0,055	0,042	0,015	0,010	0,009	0,004
16-mar-14		0,088	0,027	0,064	0,092	0,012
18-mar-14	0,092	0,070	0,041	0,103	0,029	0,017
20-mar-14		0,021	0,009			
22-mar-14	0,095	0,081	0,032	0,036	0,011	0,004
24-mar-14						
25-mar-14		0,028				
29-mar-14	0,086	0,100	0,040	0,037	0,012	0,005
30-mar-14		0,096	0,027	0,019	0,008	0,003
31-mar-14	0,060	0,042	0,032	0,014	0,008	0,004
1-abr-14						
3-abr-14	0,042	0,048	0,011	0,018	0,060	0,002
4-abr-14	0,060	0,066	0,038	0,019	0,012	0,002
8-abr-14	0,093	0,072	0,033	0,020	0,017	0,003
9-abr-14	0,046	0,063	0,032	0,022	0,008	0,003
12-abr-14	0,072	0,142	0,061	0,036	0,015	0,004
13-abr-14		0,046	0,013	0,010		0,001
14-abr-14				0,009		
16-abr-14						
17-abr-14						
18-abr-14						0,003
21-abr-14						

**APÊNDICE C** – Dados de concentração de cátions solúveis dos filtros de MP<sub>2,5</sub> coletados no ponto T3 03 em ambos os IOPs.

	Data de Amostragem	Li <sup>+</sup> (ng m <sup>-3</sup> )	Na <sup>+</sup> (ng m <sup>-3</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (ng m <sup>-3</sup> )	K <sup>+</sup> (ng m <sup>-3</sup> )	Mg <sup>2+</sup> (ng m <sup>-3</sup> )	Ca <sup>2+</sup> (ng m <sup>-3</sup> )
<b>IOP1</b>	3-mar-14	0,2413	186,4186	51,5777	73,1389	9,2431	<L.D.*
	4-mar-14	0,6739	252,0905	65,4441	89,3493	<L.D.	<L.D.
	10-mar-14	0,2375	587,5903	99,1601	167,6620	6,1684	<L.D.
	11-mar-14	0,1652	306,6781	68,2257	64,1446	<L.D.	<L.D.
	12-mar-14	0,6902	499,9600	32,6268	53,0128	<L.D.	<L.D.
	13-mar-14	0,4943	125,6592	98,5068	37,0915	<L.D.	<L.D.
	20-mar-14	0,3173	81,1671	41,5299	30,5764	<L.D.	<L.D.
	22-mar-14	0,2056	168,0375	68,3712	73,7977	<L.D.	<L.D.
	24-mar-14	0,4975	54,3513	13,9252	25,4271	21,5314	60,0644
	29-mar-14	1,0673	115,6184	93,8272	53,6471	26,3922	51,6489
	30-mar-14	0,1339	52,8130	72,4642	43,4246	28,1319	76,3874
	31-mar-14	0,7874	79,4550	20,1307	77,6231	33,0259	91,8716
	1-abr-14	0,8593	91,2512	63,6319	54,0934	23,6546	76,7504
	3-abr-14	1,4663	117,0777	<L.D.	19,3445	40,4550	100,3430
	4-abr-14	0,4996	50,5076	72,0203	51,6773	16,6499	15,3972
	8-abr-14	0,5157	57,3041	84,2853	49,1338	21,8569	65,8263
	9-abr-14	0,7874	85,8661	19,7879	22,9150	17,9433	35,2605
	12-abr-14	0,6003	89,2111	124,7230	81,5625	28,8616	93,3269
	13-abr-14	0,6404	52,9352	55,8330	23,3353	25,3610	86,9713
	14-abr-14	0,6224	88,3480	37,6606	43,6625	26,2876	90,7639
	16-abr-14	0,4144	33,3414	25,6594	14,3670	16,3013	21,2900
17-abr-14	0,3443	42,3044	54,2871	20,5468	19,9480	47,7797	
18-abr-14	0,6911	56,0486	27,6969	31,3565	14,1154	0,3654	
21-abr-14	0,4045	21,2194	12,9843	11,4257	20,4464	90,2473	
<b>IOP2</b>	4-set-14	<L.D.	29,9758	87,4401	59,6411	14,2157	39,4709
	10-set-14	<L.D.	316,3502	<L.D.	356,1374	51,0220	109,4602
	13-set-14	0,2607	69,9910	323,0098	119,4864	30,7673	53,9683
	16-set-14	0,9976	151,8083	312,8674	143,0548	21,8134	24,9417
	17-set-14	0,5283	85,4120	213,9129	93,9269	21,3242	36,8654
	19-set-14	0,1956	152,9378	195,6663	126,6112	22,1974	49,3642
	20-set-14	1,2357	223,0035	293,6488	167,7638	45,3939	109,0838
	21-set-14	0,9624	86,7176	308,3488	90,3768	25,3506	51,1255
	22-set-14	0,9966	122,8283	279,9033	86,5526	26,5854	53,7814
	24-set-14	2,2401	140,6501	<L.D.	217,3108	37,0882	78,1462
	25-set-14	3,7886	129,4642	<L.D.	299,2964	47,0089	59,9930
	6-out-14	0,2294	97,2305	134,4528	112,5031	13,1429	24,4413
	9-out-14	0,8114	44,4017	186,2280	90,4079	13,4605	30,8790
	11-out-14	0,2706	35,2646	<L.D.	117,4254	13,2232	53,2551
	13-out-14	0,3319	36,4564	258,3411	131,6331	19,9473	55,4664
	14-out-14	0,2466	128,0056	182,2428	163,9108	23,6170	72,3430
	17-out-14	0,4209	44,3936	86,1177	67,2289	18,7981	46,0296

\*<L.D.: Abaixo do limite de detecção.



**APÊNDICE D** – Dados de NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S obtidos nos cinco pontos de amostragem próximos ao T3, em ambos os IOPs.

		NO <sub>2</sub> (µg m <sup>-3</sup> )				
	Período	T3 01	T3 02	T3 03	T3 04	T3 05
IOP1	01/03/2014 a 08/03/2014	23,3 ± 3,71	0,100 ± 0,095	<L.D.*	12,2 ± 0,385	17,9 ± 3,46
	08/03/2014 a 15/03/2014	8,91 ± 0,120	0,162 ± 0,040	<L.D.	2,70 ± 0,179	9,23 ± 0,067
	15/03/2014 a 24/03/2014	7,41 ± 0,225	1,72 ± 0,026	<L.D.	2,76 ± 0,055	0,124 ± 0,020
	24/03/2014 a 31/03/2014	5,20 ± 0,482	2,16 ± 0,183	<L.D.	1,85 ± 0,031	1,18 ± 0,006
	27/08/2014 a 03/09/2014	0,824 ± 0,012	2,11 ± 0,739	4,43 ± 0,096	6,11 ± 0,243	1,73 ± 0,052
IOP2	03/09/2014 a 10/09/2014	<L.D.	1,51 ± 0,034	1,60 ± 0,036	1,13 ± 0,224	0,513 ± 0,173
	10/09/2014 a 17/09/2014	<L.D.	1,33 ± 0,256	3,40 ± 0,151	2,12 ± 0,004	0,780 ± 0,132
	17/09/2014 a 01/10/2014	-**	-	3,10 ± 0,056	2,33 ± 0,180	1,79 ± 0,055
	01/10/2014 a 08/10/2014	-	1,73 ± 1,59	1,11 ± 0,843	2,02 ± 0,013	1,47 ± 0,307
	08/10/2014 a 15/10/2014	-	1,32 ± 0,025	2,96 ± 0,265	0,339 ± 0,049	2,63 ± 0,303***

\*<L.D.: Abaixo do limite de detecção (ver Anexo F).

\*\*Células marcadas com um traço indicam amostras não analisadas ou ausentes.

\*\*\*Os valores de desvio padrão indicam a repetibilidade da análise para cada amostra (3 replicatas).

		SO <sub>2</sub> (µg m <sup>-3</sup> )				
	Período	T3 01	T3 02	T3 03	T3 04	T3 05
IOP1	01/03/2014 a 08/03/2014	0,276 ± 0,074	0,137 ± 0,016	<L.D.*	0,316 ± 0,003	0,436 ± 0,095
	08/03/2014 a 15/03/2014	0,177 ± 0,010	0,156 ± 0,010	0,152 ± 0,005	0,256 ± 0,016	3,68 ± 0,018
	15/03/2014 a 24/03/2014	0,197 ± 0,007	0,253 ± 0,002	0,166 ± 0,021	0,202 ± 0,018	1,08 ± 0,0084
	24/03/2014 a 31/03/2014	0,584 ± 0,036	0,264 ± 0,002	0,196 ± 0,007	0,122 ± 0,001	0,622 ± 0,015
	27/08/2014 a 03/09/2014	4,51 ± 0,035	1,58 ± 0,443	8,96 ± 0,141	8,13 ± 0,240	14,9 ± 0,313
IOP2	03/09/2014 a 10/09/2014	0,143 ± 0,005	1,68 ± 0,006	1,26 ± 0,037	1,17 ± 0,200	0,272 ± 0,038
	10/09/2014 a 17/09/2014	<L.D.	0,470 ± 0,076	0,815 ± 0,051	1,65 ± 0,011	0,284 ± 0,037
	17/09/2014 a 01/10/2014	-**	-	0,209 ± 0,006	0,303 ± 0,002	0,207 ± 0,019
	01/10/2014 a 08/10/2014	-	0,215 ± 0,152	0,157 ± 0,063	2,53 ± 0,043	0,216 ± 0,038
	08/10/2014 a 15/10/2014	-	0,323 ± 0,046	0,453 ± 0,059	1,00 ± 0,011	0,330 ± 0,036***

\*<L.D.: Abaixo do limite de detecção (ver Anexo F).

\*\*Células marcadas com um traço indicam amostras não analisadas ou ausentes.

\*\*\*Os valores de desvio padrão indicam a repetibilidade da análise para cada amostra (3 replicatas).

		<b>O<sub>3</sub> (µg m<sup>-3</sup>)</b>				
	<b>Período</b>	<b>T3 01</b>	<b>T3 02</b>	<b>T3 03</b>	<b>T3 04</b>	<b>T3 05</b>
<b>IOP1</b>	01/03/2014 a 08/03/2014	3,3268*	5,8904	1,5971	4,5456	6,2586
	08/03/2014 a 15/03/2014	8,6053	7,3136	1,8165	4,0780	13,5469
	15/03/2014 a 24/03/2014	11,3458	5,4746	1,4392	3,6275	11,9813
	24/03/2014 a 31/03/2014	10,8524	6,5108	3,8086	3,1281	5,1380
	27/08/2014 a 03/09/2014	6,7152	1,8584	1,4294	4,5523	3,2991
	03/09/2014 a 10/09/2014	-**	1,3384	1,0003	-	6,2149
<b>IOP2</b>	10/09/2014 a 17/09/2014	-	1,6535	2,1596	18,4482	12,7570
	17/09/2014 a 01/10/2014	-	1,7148	2,3721	40,2068	36,0256
	01/10/2014 a 08/10/2014	-	1,2658	1,3328	16,3313	19,4023
	08/10/2014 a 15/10/2014	-	1,2593	1,5581	1,5677	22,8044

\*Desvio padrão não foi calculado para as amostras de O<sub>3</sub> porque o volume extraído durante o procedimento analítico não é suficiente para analisar replicatas de cada amostra.

\*\*Células marcadas com um traço indicam amostras não analisadas ou ausentes.

		<b>H<sub>2</sub>S (µg m<sup>-3</sup>)</b>				
	<b>Período</b>	<b>T3 01</b>	<b>T3 02</b>	<b>T3 03</b>	<b>T3 04</b>	<b>T3 05</b>
<b>IOP1</b>	01/03/2014 a 08/03/2014	0,9542	0,3676	0,3788	0,5779	0,5256
	08/03/2014 a 15/03/2014	0,5149	0,5133	0,4209	0,7150	1,0058
	15/03/2014 a 24/03/2014	0,2823	0,3412	0,4318	0,4189	0,2693
	24/03/2014 a 31/03/2014	0,3423	0,3962	0,4683	0,5185	0,3411
	27/08/2014 a 03/09/2014	0,6882	0,4666	0,3824	0,2829	0,1560
	03/09/2014 a 10/09/2014	0,4081	0,3426	0,3449	0,2962	0,3232
<b>IOP2</b>	10/09/2014 a 17/09/2014	0,1822	0,3938	0,1775	0,3491	0,3279
	17/09/2014 a 01/10/2014	-**	0,2176	0,4793	0,1760	0,1305
	01/10/2014 a 08/10/2014	-	0,3273	0,3674	0,3134	0,4373
	08/10/2014 a 15/10/2014	-	0,2204	0,2306	0,2399	0,3672

\*Desvio padrão não foi calculado para as amostras de H<sub>2</sub>S porque o volume extraído durante o procedimento analítico não é suficiente para analisar replicatas de cada amostra.

\*\*Células marcadas com um traço indicam amostras não analisadas ou ausentes.

**APÊNDICE E** – Dados de BTEX obtidos nos cinco pontos de amostragem próximos ao T3, em ambos os IOPs.

		<b>Benzeno (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>				
	<b>Período</b>	<b>T3 01</b>	<b>T3 02</b>	<b>T3 03</b>	<b>T3 04</b>	<b>T3 05</b>
<b>IOP1</b>	01/03/2014 a 08/03/2014	<L.D.*	0,139 $\pm$ 0,005	<L.D.	<L.D.	<L.D.
	08/03/2014 a 15/03/2014	0,147 $\pm$ 0,012	0,142 $\pm$ 0,019	0,136 $\pm$ 0,025	0,149 $\pm$ 0,004	0,141 $\pm$ 0,038
	15/03/2014 a 24/03/2014	0,114 $\pm$ 0,008	<L.D.	0,109 $\pm$ 0,009	<L.D.	0,0970 $\pm$ 0,019
	24/03/2014 a 31/03/2014	0,129 $\pm$ 0,025	0,132 $\pm$ 0,026	<L.D.	<L.D.	<L.D.
	27/08/2014 a 03/09/2014	0,318 $\pm$ 0,007	0,359 $\pm$ 0,019	0,283 $\pm$ 0,021	0,275 $\pm$ 0,040	0,257 $\pm$ 0,027
	03/09/2014 a 10/09/2014	0,301 $\pm$ 0,019	0,307 $\pm$ 0,025	0,240 $\pm$ 0,015	0,332 $\pm$ 0,010	0,309 $\pm$ 0,013
<b>IOP2</b>	10/09/2014 a 17/09/2014	<L.D.	0,324 $\pm$ 0,010	0,296 $\pm$ 0,018	0,462 $\pm$ 0,020	0,466 $\pm$ 0,018
	17/09/2014 a 01/10/2014	-**	0,364 $\pm$ 0,010	0,250 $\pm$ 0,007	0,352 $\pm$ 0,018	0,356 $\pm$ 0,015
	01/10/2014 a 08/10/2014	-	0,395 $\pm$ 0,030	0,281 $\pm$ 0,076	0,441 $\pm$ 0,005	0,458 $\pm$ 0,019
	08/10/2014 a 15/10/2014	-	0,323 $\pm$ 0,006	0,195 $\pm$ 0,033	0,289 $\pm$ 0,025	0,319 $\pm$ 0,027***

\*<L.D.: Abaixo do limite de detecção (ver Apêndice F).

\*\*Células marcadas com um traço indicam amostras não analisadas ou ausentes.

\*\*\*Os valores de desvio padrão indicam a repetibilidade da análise para cada amostra (3 replicatas).

		<b>Tolueno (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>				
	<b>Período</b>	<b>T3 01</b>	<b>T3 02</b>	<b>T3 03</b>	<b>T3 04</b>	<b>T3 05</b>
<b>IOP1</b>	01/03/2014 a 08/03/2014	1,87 $\pm$ 0,157	1,94 $\pm$ 0,075	1,36 $\pm$ 0,087	1,63 $\pm$ 0,095	2,25 $\pm$ 0,097
	08/03/2014 a 15/03/2014	1,32 $\pm$ 0,061	1,50 $\pm$ 0,048	2,17 $\pm$ 0,121	0,897 $\pm$ 0,027	0,646 $\pm$ 0,068
	15/03/2014 a 24/03/2014	0,842 $\pm$ 0,024	0,966 $\pm$ 0,094	1,07 $\pm$ 0,017	0,601 $\pm$ 0,024	0,715 $\pm$ 0,030
	24/03/2014 a 31/03/2014	1,46 $\pm$ 0,172	0,881 $\pm$ 0,059	1,24 $\pm$ 0,048	1,34 $\pm$ 0,021	1,05 $\pm$ 0,034
	27/08/2014 a 03/09/2014	4,23 $\pm$ 0,135	3,89 $\pm$ 0,138	1,35 $\pm$ 0,088	0,680 $\pm$ 0,119	<L.D.*
	03/09/2014 a 10/09/2014	2,03 $\pm$ 0,058	2,14 $\pm$ 0,165	2,66 $\pm$ 0,062	1,68 $\pm$ 0,138	1,87 $\pm$ 0,135
<b>IOP2</b>	10/09/2014 a 17/09/2014	2,13 $\pm$ 0,148	0,962 $\pm$ 0,019	2,33 $\pm$ 0,113	2,55 $\pm$ 0,115	1,58 $\pm$ 0,013
	17/09/2014 a 01/10/2014	-**	1,72 $\pm$ 0,017	1,21 $\pm$ 0,034	1,58 $\pm$ 0,031	1,66 $\pm$ 0,076
	01/10/2014 a 08/10/2014	-	2,37 $\pm$ 0,165	0,753 $\pm$ 0,192	1,64 $\pm$ 0,038	3,08 $\pm$ 0,150
	08/10/2014 a 15/10/2014	-	3,01 $\pm$ 0,112	2,82 $\pm$ 0,078	1,30 $\pm$ 0,084	2,74 $\pm$ 0,222***

\*<L.D.: Abaixo do limite de detecção (ver Apêndice F).

\*\*Células marcadas com um traço indicam amostras não analisadas ou ausentes.

\*\*\*Os valores de desvio padrão indicam a repetibilidade da análise para cada amostra (3 replicatas).

		Etilbenzeno ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )				
Período	T3 01	T3 02	T3 03	T3 04	T3 05	
IOP1	01/03/2014 a 08/03/2014	0,0654 $\pm$ 0,014	0,0464 $\pm$ 0,007	<L.D.*	<L.D.	0,0715 $\pm$ 0,006
	08/03/2014 a 15/03/2014	0,0580 $\pm$ 0,002	0,0842 $\pm$ 0,018	0,0422 $\pm$ 0,024	<L.D.	<L.D.
	15/03/2014 a 24/03/2014	0,0423 $\pm$ 0,009	0,0328 $\pm$ 0,025	<L.D.	<L.D.	<L.D.
	24/03/2014 a 31/03/2014	0,113 $\pm$ 0,038	0,108 $\pm$ 0,019	0,0447 $\pm$ 0,019	0,0778 $\pm$ 0,015	0,0791 $\pm$ 0,006
	27/08/2014 a 03/09/2014	0,153 $\pm$ 0,016	0,154 $\pm$ 0,013	0,135 $\pm$ 0,014	0,0590 $\pm$ 0,028	0,0431 $\pm$ 0,008
IOP2	03/09/2014 a 10/09/2014	0,127 $\pm$ 0,018	0,0757 $\pm$ 0,005	0,0960 $\pm$ 0,005	0,0654 $\pm$ 0,019	0,138 $\pm$ 0,025
	10/09/2014 a 17/09/2014	<L.D.	0,0582 $\pm$ 0,014	0,112 $\pm$ 0,011	0,149 $\pm$ 0,032	0,100 $\pm$ 0,004
	17/09/2014 a 01/10/2014	-**	0,0985 $\pm$ 0,067	0,0249 $\pm$ 0,001	0,0343 $\pm$ 0,008	0,0514 $\pm$ 0,005
	01/10/2014 a 08/10/2014	-	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,0682 $\pm$ 0,018
	08/10/2014 a 15/10/2014	-	0,0554 $\pm$ 0,008	<L.D.	<L.D.	0,0455 $\pm$ 0,022***

\*<L.D.: Abaixo do limite de detecção (ver Apêndice F).

\*\*Células marcadas com um traço indicam amostras não analisadas ou ausentes.

\*\*\*Os valores de desvio padrão indicam a repetibilidade da análise para cada amostra (3 replicatas).

		m,p - Xileno ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )				
Período	T3 01	T3 02	T3 03	T3 04	T3 05	
IOP1	01/03/2014 a 08/03/2014	0,0577 $\pm$ 0,006	0,114 $\pm$ 0,017	<L.D.*	<L.D.	<L.D.
	08/03/2014 a 15/03/2014	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
	15/03/2014 a 24/03/2014	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
	24/03/2014 a 31/03/2014	0,207 $\pm$ 0,076	0,228 $\pm$ 0,061	<L.D.	0,0584	0,102 $\pm$ 0,018
	27/08/2014 a 03/09/2014	0,203 $\pm$ 0,031	0,223 $\pm$ 0,018	0,133 $\pm$ 0,022	<L.D.	<L.D.
IOP2	03/09/2014 a 10/09/2014	0,144 $\pm$ 0,010	0,0772 $\pm$ 0,001	0,101 $\pm$ 0,006	0,0878	0,102 $\pm$ 0,009
	10/09/2014 a 17/09/2014	<L.D.	0,0628 $\pm$ 0,008	0,265 $\pm$ 0,063	0,105 $\pm$ 0,009	0,0712 $\pm$ 0,015
	17/09/2014 a 01/10/2014	-**	0,145 $\pm$ 0,037	0,0713 $\pm$ 0,016	0,0671 $\pm$ 0,007	0,134 $\pm$ 0,010
	01/10/2014 a 08/10/2014	-	0,139 $\pm$ 0,026	<L.D.	<L.D.	0,211 $\pm$ 0,048
	08/10/2014 a 15/10/2014	-	0,178 $\pm$ 0,018	0,0783 $\pm$ 0,015	0,0622	0,105 $\pm$ 0,013***

\*<L.D.: Abaixo do limite de detecção (ver Apêndice F).

\*\*Células marcadas com um traço indicam amostras não analisadas ou ausentes.

\*\*\*Os valores de desvio padrão indicam a repetibilidade da análise para cada amostra (3 replicatas).

		o - Xileno ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )				
	Período	T3 01	T3 02	T3 03	T3 04	T3 05
IOP1	01/03/2014 a 08/03/2014	<L.D.*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
	08/03/2014 a 15/03/2014	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
	15/03/2014 a 24/03/2014	<L.D.	0,0345	<L.D.	<L.D.	<L.D.
	24/03/2014 a 31/03/2014	0,0696 $\pm$ 0,043	0,0765 $\pm$ 0,010	<L.D.	<L.D.	0,0476 $\pm$ 0,013
	27/08/2014 a 03/09/2014	0,123 $\pm$ 0,051	0,0839 $\pm$ 0,007	0,0455 $\pm$ 0,001	<L.D.	<L.D.
	03/09/2014 a 10/09/2014	0,0490 $\pm$ 0,027	0,0343	0,0318	0,0394 $\pm$ 0,011	0,0413 $\pm$ 0,002
IOP2	10/09/2014 a 17/09/2014	0,0275	0,0261 $\pm$ 0,005	0,0798 $\pm$ 0,042	0,0344 $\pm$ 0,005	<L.D.
	17/09/2014 a 01/10/2014	-**	0,0602 $\pm$ 0,019	0,0269 $\pm$ 0,015	0,0665 $\pm$ 0,011	0,0503 $\pm$ 0,008
	01/10/2014 a 08/10/2014	-	0,0246	<L.D.	0,0418 $\pm$ 0,014	0,046
	08/10/2014 a 15/10/2014	-	0,0417 $\pm$ 0,022	<L.D.	0,0322 $\pm$ 0,011***	0,0277

\*<L.D.: Abaixo do limite de detecção (ver Apêndice F).

\*\*Células marcadas com um traço indicam amostras não analisadas ou ausentes.

\*\*\*Os valores de desvio padrão indicam a repetibilidade da análise para cada amostra (3 replicatas).

**APÊNDICE F** – Limites de detecção dos métodos de análise cromatográfica e espectrofotometria.

Para o cálculo dos limites de detecção utilizou-se a metodologia definida pela EPA (1997b). Nos casos em que não foi possível utilizar essa metodologia (impossibilidade de realizar replicatas do branco em número suficiente ou analito não detectado nas replicatas do branco), utilizou-se a metodologia de cálculo definida pela IUPAC (2014).

<b>Analito</b>	<b>Limite de detecção do método (<math>\mu\text{g l}^{-1}</math>)</b>
Li <sup>+</sup>	1,981 <sup>a</sup>
Na <sup>+</sup>	56,89 <sup>a</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	46,76 <sup>a</sup>
K <sup>+</sup>	55,54 <sup>a</sup>
Mg <sup>2+</sup>	67,69 <sup>a</sup>
Ca <sup>2+</sup>	217,0 <sup>a</sup>
NO <sub>2</sub>	9,555 <sup>a</sup>
SO <sub>2</sub>	19,03 <sup>b</sup>
O <sub>3</sub>	46,86 <sup>b</sup>
H <sub>2</sub> S	11,74 <sup>b</sup>
Benzeno	45,04 <sup>b</sup>
Tolueno	44,64 <sup>a</sup>
Etilbenzeno	13,31 <sup>a</sup>
m,p – Xileno	18,29 <sup>a</sup>
o – Xileno	4,172 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Limite de detecção calculado de acordo com a EPA (1997b).

<sup>b</sup>Limite de detecção calculado de acordo com a IUPAC (2014).

