

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

ISABELA DE PAULA E SILVA CARNEIRO

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO INALÁVEL FINO NO SÍTIO
DE AMOSTRAGEM DO PROJETO GO AMAZON – MANACAPURU - E NA CIDADE DE
MANAUS, AMAZONAS**

CURITIBA

2016

ISABELA DE PAULA E SILVA CARNEIRO

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO INALÁVEL FINO NO SÍTIO
DE AMOSTRAGEM DO PROJETO GO AMAZON – MANACAPURU - E NA CIDADE DE
MANAUS, AMAZONAS

Trabalho de conclusão de curso apresentado como
requisito parcial à obtenção do grau de Engenheiro
Ambiental no curso de Engenharia Ambiental, Setor de
Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof. Dr. Ana Flavia Locateli Godoi

CURITIBA

2016



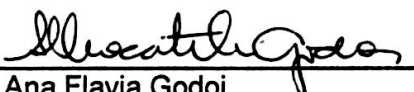
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE TECNOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL


TERMO DE APROVAÇÃO DE PROJETO FINAL

ISABELA DE PAULA E SILVA CARNEIRO

CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO INALÁVEL FINO NO SÍTIO DE AMOSTRAGEM DO PROJETO GO AMAZON – MANACAPURU – E NA CIDADE DE MANAUS, AMAZONAS

Projeto Final de Curso, aprovado como requisito parcial para a obtenção do Diploma de Bacharel em Engenharia Ambiental no Curso de Graduação em Engenharia Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, com nota 90, pela seguinte banca examinadora:

Orientador(a): 
Prof. Dr. Ana Flavia Godoi
Departamento de Engenharia Ambiental / UFPR

Membro(a) 1: 
Prof. Dr. Sandro Froehner
Departamento de Engenharia Ambiental / UFPR

Membro(a) 2: 
Prof. Dr. Eduardo Gobbi
Departamento de Engenharia Ambiental / UFPR

Curitiba, 13 de dezembro de 2016

AGRADECIMENTOS

À Deus pela conclusão de mais uma etapa da minha vida.

Aos meus pais, que sempre me deram apoio, conforto e segurança, por acreditarem em mim muitas vezes mais do que eu mesma e por me darem força, mesmo que só em pensamento, para seguir em frente e acreditar nos meus sonhos. Vocês são meus exemplos, amo vocês.

Às minhas irmãs, Gisele, Caroline e Danielle, que são mais do que irmãs, por compartilharem toda minha vida comigo, por estarem sempre por perto e inúmeras vezes segurarem minha mão.

À minha vó, Rachel e minha tia, Maria Alice, por serem minhas segundas mães e meus exemplos de força e determinação.

À toda a minha família, que são a minha base, para quem eu sei que sempre posso voltar, por serem tão incríveis e especiais, cada um do seu jeito.

Ao meu namorado, Pedro, que mais do que ninguém enxugou minhas lágrimas, de tristeza ou alegria, e que nunca deixou que eu desistisse de mim mesma.

À minha orientadora Ana Flavia e ao meu professor Ricardo Godoi, pela oportunidade e confiança.

À minha coorientadora Cybelli, que fez por mim muito mais do que sua obrigação, me puxou pela mão e me ensinou a dar os primeiros passos nesse mundo da pesquisa em meio a faculdade e TCC. Que incansavelmente respondeu as minhas perguntas e que por isso é responsável pela conclusão desse trabalho. Sem você não seria possível, seu dom acadêmico é evidente e seu coração enorme te levará longe. Meu muito obrigada,

Às minhas amigas de toda vida, Julia, Mirela, Rafaella, Nathalia, Maria Eduarda, Diéssica, Bruna e Vanessa que mesmo com a distância se fizeram presentes.

Aos meus amigos de faculdade que compartilharam esses 5 longos anos comigo. Principalmente a Amanda, a Debora e o Luan pela convivência diária e por me apoiarem e me fazerem rir nos momentos mais difíceis.

Aos meus amigos de laboratório, em especial a Priscila, a Sarah e a Gabriela por toda a ajuda e por muitas vezes me salvarem.

A banca examinadora, Prof. Sandro Froehner e Prof. Eduardo Gobbi, por terem aceitado fazer parte de um momento tão importante da minha vida.

Ao LACAUT/PDA pela estrutura de laboratório.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão
uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor
se lhe faltasse uma gota.”

Madre Teresa de Calcuta

RESUMO

Manaus, a capital do estado do Amazonas, localizada na região conhecida como Amazônia central, possui um polo industrial, a Zona Franca, e uma frota veicular em constante ascensão. Boa parte da poluição ali gerada pode ser transportada, por meio dos ventos de nordeste, predominantes ao longo do ano, ao sítio de amostragem do projeto GoAmazon (aqui denominado T3), na zona rural do município de Manacapuru- AM, à aproximadamente 70 quilômetros à sudoeste de Manaus. O município está localizado em região periurbana sem um centro urbano desenvolvido, excluindo assim fontes antrópicas locais. Logo, o objetivo deste estudo é a caracterização química do material particulado (MP) inalável fino, de acordo com a sazonalidade, em área urbana e semi-urbana da região Amazônica: Manaus e T3, respectivamente. Para tanto, a amostragem de MP_{2,5} ocorreu nos períodos chuvosos e de seca. A concentração média de MP_{2,5} foi determinada por análise gravimétrica, o carbono negro (*Black Carbon*) por Transmitância e a concentração de íons (cátions e ânions) por Cromatografia de Ions. A concentração mássica média de MP_{2,5} encontrada para a estação chuvosa na cidade de Manacapuru foi de $1,6 \pm 2,0 \mu\text{g m}^{-3}$ enquanto na estação seca foi de $22 \pm 15 \mu\text{g m}^{-3}$. Para a cidade de Manaus durante a estação seca a concentração mássica de MP_{2,5} encontrada foi de $9 \pm 4 \mu\text{g m}^{-3}$. Quanto a concentração média de carbono negro a variação entre as duas IOPs é sutil, sendo de $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ no período chuvoso e de $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ no período de seca. Por sua vez, em Manaus durante a IOP2 a concentração média encontrada foi de $1,6 \pm 0,6 \mu\text{g m}^{-3}$. A maior variação entre os íons solúveis analisados para a IOP 1 e 2 em Manacapuru foram amônio, potássio e sulfato. Sendo suas respectivas concentrações de 55 ± 32 , 50 ± 33 e $420 \pm 177 \text{ ng m}^{-3}$ para a estação chuvosa e 359 ± 317 , 148 ± 81 e $1339 \pm 1029 \text{ ng m}^{-3}$ para a estação seca. A análise do balanço iônico mostrou que a atmosfera nas localidades não apresentou tendência para um caráter ácido nem básico. A direção das massas de ar durante as IOPs variou, sendo a contribuição predominante na IOP1 do oceano Atlântico e na IOP2 de massas de ar advindas tanto do interior do continente quanto do oceano. A contribuição dessas massas de ar na composição da atmosfera é incerta pela baixa velocidade do vento.

Palavras-Chave: Amazônia, GoAmazon, Manaus, MP_{2,5}, Poluição Urbana

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - FILTRO PRONTO PARA AMOSTRAGEM DE MATERIAL PARTICULADO 2,5 μM (ACIMA), FILTRO AMOSTRADO (ESQUERDA), FILTRO BRANCO (DIREITA).....	27
FIGURA 2 - AMOSTRADOR HARVARD UTILIZADO NA AMOSTRAGEM DE MP NOS FILTROS PARA IOP1 E A IOP2. FONTE: SARAH PARALOVO (2015).....	28
FIGURA 3 - MAPA MOSTRANDO O MUNICÍPIO DE MANAUS EM ROSA E A CIDADE DE MANACAPURU (PONTO ALARANJADO PRÓXIMO AO T3). OS PONTOS EM VERMELHO SÃO OS SÍTIOS DE AMOSTRAGEM E AS BARRAS AMARELAS OS VENTOS DE NORDESTE PROVENIENTE DE MANAUS.	29
FIGURA 4 - LOCALIZAÇÃO DO SÍTIO DE AMOSTRAGEM T1	30
FIGURA 5 - DESSECADOR UTILIZADO PARA AMBIENTAÇÃO DOS FILTROS POR 24 HORAS ANTES DA PESAGEM.....	32
FIGURA 6 - CANETA ANTI-ESTÁTICA PARA RETIRADA DAS CARGAS SUPERFICIAIS ANTES DA PESAGEM DOS FILTROS.....	32
FIGURA 7 - MICROBALANÇA SARTORIUS UTILIZADA PARA A PESAGEM DOS FILTROS ANTES E APÓS A AMOSTRAGEM O CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE MP. .	32
FIGURA 8 - TRANSMISSÔMETRO ÓTICO SOOTSCAN UTILIZADO PARA MEDIÇÕES DE BC DOS FILTROS AMOSTRADOS. FONTE: BARBOSA, 2014.	33
FIGURA 9 - CROMATÓGRAFO DE ÍONS DIONEX UTILIZADO PARA QUANTIFICAÇÃO DE ÍONS NOS FILTROS AMOSTRADOS. FONTE: BARBOSA, 2014.	34
FIGURA 10 - ROSA DOS VENTOS REFERENTES À IOP 1 NO T3 - MANACAPURU (SUPERIOR) E À IOP 2 NO SÍTIO DE AMOSTRAGEM T3 (INFERIOR À ESQUERDA) E MANAUS (INFERIOR À DIREITA). FONTE: A AUTORA.....	38
FIGURA 11 - GRÁFICOS DE PRECIPITAÇÃO ACUMULADA EM (MM) EM RELAÇÃO AOS PERÍODOS DE AMOSTRAGEM - MARÇO (SUP. ESQ.), ABRIL (SUP. DIR.), SETEMBRO (INF. ESQ.) E OUTUBRO (INF. DIR.). PERÍODO DE AMOSTRAGEM NO EIXO HORIZONTAL (ANO-MÊS-DIA). FONTE: ARM CLIMATE RESEARCH FACILITY (DISPONÍVEL ONLINE).....	39
FIGURA 12 - TRAJETÓRIAS TRAÇADAS PELO MODELO HYSPLIT DESENVOLVIDO PELA NOAA PARA A IOP 1 NO SÍTIO DE AMOSTRAGEM T3. AUTOR: PRISCILA KURZLOP.....	42
FIGURA 13 - TRAJETÓRIAS TRAÇADAS PELO MODELO HYSPLIT DESENVOLVIDO PELA NOAA PARA A IOP 2 NO SÍTIO DE AMOSTRAGEM T3. AUTOR: PRISCILA KURZLOP.....	42
FIGURA 14 – GRÁFICOS BOXPLOT DE COMPARAÇÃO ENTRE IOP 1 E 2 COM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE $\text{MP}_{2,5}$ E DE BC ENCONTRADAS NO SÍTIO DE AMOSTRAGEM T3 - MANACAPURU (REPRESENTAÇÃO DOS VALORES MÁXIMOS, MÍNIMOS, 1º E 3º QUARTIS E MEDIANA). FONTE: A AUTORA.....	43
FIGURA 15 - COMPARAÇÃO DA QUANTIDADE DE FOCOS DE QUEIMADA ENTRE A IOP 1 (ESQUERDA) E A IOP 2 (DIREITA) NA AMAZÔNIA. FONTE: INPE.....	45
FIGURA 16 - VISTA AÉREA DO PONTO DE AMOSTRAGEM T3. FONTE: STEPHEN SPRINGSTON.....	46
FIGURA 17 - RELAÇÃO PROPORCIONAL ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE BC (EM PRETO) E DA CONCENTRAÇÃO MÁSSICA (EM CINZA) DE $\text{MP}_{2,5}$ DURANTE A IOP 1 NO SÍTIO DE AMOSTRAGEM T3 - MANACAPURU. FONTE: AUTORA.....	47

FIGURA 18 - RELAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE BC E DA CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE MP _{2,5} DURANTE A IOP 2 NO SÍTIO DE AMOSTRAGEM T3 - MANACAPURU. FONTE: AUTORA.....	47
FIGURA 19 - RELAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE BC E DA CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE MP _{2,5} DURANTE A IOP 2 NA CIDADE DE MANAUS. FONTE: AUTORA.	47
FIGURA 20 - QUANTIFICAÇÃO DE ÂNIONS SOLÚVEIS DURANTE A IOP1 NO T3. FONTE: A AUTORA.	48
FIGURA 21 - QUANTIFICAÇÃO DE ÂNIONS SOLÚVEIS DURANTE A IOP2 NO T3. FONTE: A AUTORA.	49
FIGURA 22 - QUANTIFICAÇÃO DE ÂNIONS SOLÚVEIS DURANTE A IOP2 EM MANAUS. FONTE: A AUTORA.	49
FIGURA 23 - QUANTIFICAÇÃO DE CÁTIOS SOLÚVEIS DURANTE A IOP1 NO T3. FONTE: A AUTORA.	50
FIGURA 24 - QUANTIFICAÇÃO DE CÁTIOS SOLÚVEIS DURANTE A IOP2 NO T3. FONTE: A AUTORA.	50
FIGURA 25 - QUANTIFICAÇÃO DE CÁTIOS SOLÚVEIS DURANTE A IOP2 EM MANAUS. FONTE: A AUTORA.	51
FIGURA 26 - BOXPLOT DE COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ÍONS SOLÚVEIS ENTRE A IOP 1 E 2 NO T3. FONTE: A AUTORA.....	53
FIGURA 27 - VALORES MÉDIOS DOS ÍONS POTÁSSIO, AMÔNIO E SULFATO ENTRE AS CIDADES DE MANAUS E MANACAPURU DURANTE A IOP2. FONTE: A AUTORA. ...	54
FIGURA 28 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA RELATIVA DE ÍONS SOLÚVEIS IOP 1 MANACAPURU (ESQUERDA), IOP 2 MANACAPURU (MEIO) E IOP 2 MANAUS (DIREITA). FONTE: A AUTORA	60
FIGURA 29- SOBREPOSIÇÃO DA ROSA DOS VENTOS EM BRANCO REFERENTE AO DIA 10/09/2014 NA CIDADE DE MANACAPURU NO MAPA DE QUEIMADAS PARA O PERÍODO. FONTE: INPE.....	61
FIGURA 30 - SOBREPOSIÇÃO DA ROSA DOS VENTOS EM BRANCO REFERENTE AO DIA 10/09/2014 NA CIDADE DE MANACAPURU NO MAPA DE QUEIMADAS PARA O PERÍODO. FONTE: INPE.....	62

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - RELAÇÃO ENTRE FILTROS RECEBIDOS E VÁLIDOS.....	37
TABELA 2 - RELAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE MP _{2,5} ENCONTRADA EM OUTROS ESTUDOS FEITOS NA REGIÃO AMAZÔNICA. FONTE: AUTORA.	44
TABELA 3 - RELAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BC ENCONTRADA EM OUTROS ESTUDOS FEITOS NA REGIÃO AMAZÔNICA. FONTE: AUTORA.	44
TABELA 4 - VALORES DE CONCENTRAÇÃO MÉDIA, MÁXIMA E MÍNIMA ENCONTRADOS NESTE ESTUDO COM RELAÇÃO A ESTAÇÃO CHUVOSA EM MANACAPURU. FONTE: A AUTORA.	55
TABELA 5 - VALORES DE CONCENTRAÇÃO MÉDIA, MÁXIMA E MÍNIMA ENCONTRADOS NESTE ESTUDO COM RELAÇÃO A ESTAÇÃO SECA EM MANACAPURU. FONTE: A AUTORA.	55
TABELA 6 - VALORES DE CONCENTRAÇÃO MÉDIA, MÁXIMA E MÍNIMA ENCONTRADOS NESTE ESTUDO COM RELAÇÃO A ESTAÇÃO SECA EM MANAUS. FONTE: A AUTORA.	56
TABELA 7 - COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE CONCENTRAÇÃO MÉDIA DOS ÍONS SOLÚVEIS ENCONTRADOS PARA CADA ESTAÇÃO NO MUNICÍPIO DE MANACAPURU NESTE ESTUDO E EM REGIÃO DE FLORESTA EM ESTUDOS ANTERIORES. FONTE: A AUTORA	57
TABELA 8 - COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE CONCENTRAÇÃO MÉDIA DOS ÍONS SOLÚVEIS ENCONTRADOS NA ESTAÇÃO SECA NO MUNICÍPIO DE MANAUS NESTE ESTUDO E EM ESTUDOS ANTERIORES. FONTE: A AUTORA	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

BC - *Black carbon* (carbono negro)

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

DENATRAN – Departamento Nacional de Trânsito

EPA – *Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental – EUA)

GOAMAZON – *Green Ocean Amazon*

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IOP – *Intensive Operating Periods* (Períodos de intensa operação)

IOP1 – *First Intensive Operating Period* (Primeiro período de operação intensiva no período de 1º de Fevereiro a 30 de Março de 2014)

IOP2 – *Second Intensive Operating Period* (Segundo período de operação intensiva no período de 15 de Agosto a 15 de Outubro de 2014)

INPA – Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia

LBA – *Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment* (Experimento de Grande-Escala da Biosfera-Atmosfera na Amazônia)

MP – Material Particulado

MP₁₀ – Material particulado com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 10 micrometros

MP_{2,5} – Material particulado com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 2,5 micrometros

MP_{0,1} – Material particulado com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 0,1 micrometros

NAS - *National Academy of Sciences* (Academia Nacional de Ciências – EUA)

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

NOAA – *National Oceanic and Atmospheric Administration* (Administração Nacional dos oceanos e atmosfera – EUA)

WHO – *World Health Organization* (Organização Mundial da Saúde – OMS)

LISTA DE SÍMBOLOS

Al^{3-} – Íon Alumínio
 Br^- - Íon Brometo
 Ca^{2+} – Íon Cálcio
 CH_3COO^- – Acetato
 Cl^- - Íon Cloreto
 F^- – Íon Fluoreto
 HCl – Ácido Clorídrico
 HCOO^- - Formiato
 K^+ - Íon Potássio
 Li^+ – Íon Lítio
 Mn^{2+} – Íon Magnésio
 Na^+ - Íon Sódio
 NH_4^+ - Íon Amônio
 NO_2^- – Íon Nitrito
 NO_3^- – Íon Nitrato
 NO_x – Compostos Nitrogenados
 PO_4^{3-} - Íon Fosfato
 SO_2 – Dióxido de Enxofre
 SO_4^{2-} - Íon Sulfato
 Zn^{2+} – Íon Zinco
 COV – Compostos orgânicos voláteis

SUMÁRIO

1	Introdução.....	12
1.1	OBJETIVO.....	14
1.1.1	Objetivo geral.....	14
1.1.2	Objetivos específicos.....	14
2	Revisão Bibliográfica.....	15
2.1	POLUIÇÃO ATMOSFERICA.....	15
2.2	IMPACTOS DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA.....	18
2.3	REGIÃO AMAZONICA.....	22
2.4	GOAMAZON.....	25
3	Materiais e Métodos.....	27
3.1	AMOSTRAGEM.....	27
3.1.1	GOAMAZON (T3).....	29
3.1.2	Manaus (T1).....	30
3.2	PARÂMETROS ANALISADOS.....	31
3.2.1	Concentração Mássica de MP.....	31
3.2.2	Determinação de carbono negro.....	33
3.2.3	Determinação das Concentrações de íons solúveis.....	34
3.2.4	Trajectoria reversa das massas de ar.....	35
3.2.5	Balanço Iônico.....	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1	AMOSTRAS VÁLIDAS.....	37
4.2	CONDIÇÕES METEREOLÓGICAS.....	37
4.3	CONCENTRAÇÃO MÁSSICA E BC.....	43
4.4	ÍONS SOLÚVEIS.....	48
4.5	EVENTOS ATÍPICOS.....	61
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	63
	REFERÊNCIAS.....	65

1 INTRODUÇÃO

Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), poluição atmosférica diz respeito a qualquer forma de matéria ou energia com intensidade ou quantidade, concentração, tempo ou característica que afetem a qualidade do ar, a nocividade à saúde, o dano aos materiais, à fauna e flora e as atividades normais da comunidade (CONAMA nº 03/1990). O material particulado por sua vez é o que mais afeta a população por serem misturas complexas de partículas sólidas e líquidas microscópicas, orgânicas e inorgânicas suspensas no ar (WHO, 2005).

Para o monitoramento e a avaliação da qualidade do ar este material particulado é classificado pelo tamanho aerodinâmico das partículas, e denominado MP_{10} quando o diâmetro aerodinâmico das partículas for menor ou igual a 10 μm , $MP_{2,5}$ quando for menor ou igual a 2,5 μm e $MP_{0,1}$ quando for menor ou igual a 0,1 μm (EPA, 2003). O tamanho aerodinâmico influencia no transporte e na deposição destas partículas (TANNER, 2008). As menores ou iguais a 10 μm podem ser inaladas, ficando retidas no aparelho respiratório superior (SHI, 2010), já as menores ou iguais a 2,5 μm podem atingir os pulmões e o material particulado com tamanho menor do que 0,1 μm penetra na zona de troca gasosa dos pulmões, sendo a fração mais perigosa para a saúde humana.

A relação entre a inalação do material particulado dito fino, menor que 2,5 μm , com doenças respiratórias e cardiovasculares, é indiscutível. Os mais afetados são as crianças, mulheres e idosos e os efeitos, crônicos e agudos, estão relacionados ao tempo de exposição (WHO, 2009; TECER, 2008). A exposição crônica ao material particulado resulta numa significativa redução na expectativa de vida causada por problemas respiratórios, mudanças no batimento cardíaco e ataques cardíacos (DAVIDSON, 2005; MAGARI, 2002; LANGRISH, 2012).

A Floresta Amazônica, uma das maiores florestas tropicais do mundo, está localizada na América do Sul, sendo a maior parte em território brasileiro. O clima da região é caracterizado por dois períodos bem marcados, a estação de estiagem ou seca, de maio a setembro, e a chuvosa, de novembro a março (FISH, 1996). A precipitação úmida é um importante fator de influência para a concentração de material particulado suspenso por ser um método de retirada deste da atmosfera (MARTIN *et. al.*, 2010).

No contexto do projeto *Green Ocean Amazon (GOAmazon)*, a presente pesquisa tem como principal objetivo quantificar e entender os mecanismos que afetam a distribuição dos poluentes atmosféricos na região da floresta amazônica, especialmente por fontes antrópicas. A proposta então foi amostrar o material particulado fino na zona rural do município de Manacapuru, com desenvolvimento urbano mínimo, e relacionar os dados obtidos durante os dois períodos intensivos de amostragem (IOPs), um ocorrido na estação seca e outro na chuvosa, com fatores como sazonalidade e transporte de partículas, sendo este último fortemente influenciado pelos ventos.

No período chuvoso principalmente, a frente úmida traz ao continente partículas oriundas de alto mar e deserto. Os ventos de nordeste presentes praticamente o ano todo, por sua vez, deixam o sítio de amostragem na rota de transporte proveniente de Manaus (MARTIN, 2013). Estes ventos carregam a pluma de ar de Manaus por toda sua trajetória, onde está a cidade de Manacapuru. Por esta não ter um centro urbano desenvolvido, excluem-se fontes antropogênicas locais (ANDREAE, 2007). A amostragem neste local visa então analisar a influência antrópica mesmo em lugares onde o desenvolvimento urbano ainda é mínimo.

A cidade de Manaus, localizada na região conhecida como Amazônia central (MARTIN, 2013), é a segunda localidade estudada. A junção de fontes antropogênicas e naturais presentes na região como particulados biogênicos (pólen, microorganismos e vegetação), fuligem (incêndios e desmatamento), aerossol marinho proveniente do Oceano Atlântico, pó mineral do Saara devido à circulação convectiva na atmosfera (ANDREAE *ET.AL*, 2001), emissões veiculares e industriais podem representar risco a saúde da população Manauara, sendo este o segundo foco deste estudo.

1.1 OBJETIVO

1.1.1 Objetivo geral

Caracterização química da fração inorgânica do material particulado inalável fino, de acordo com sazonalidade, em área urbana (Manaus) e semi-urbana (Manacapuru-T3) da região Amazônica.

1.1.2 Objetivos específicos

- Determinar a concentração mássica de MP_{2,5}.
- Determinar a concentração de carbono negro (BC ou CN) no material particulado suspenso.
- Identificar e quantificar íons solúveis (cátions: Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mn²⁺, Ca²⁺ e ânions: Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Br⁻, F⁻) do MP_{2,5}.
- Avaliar o transporte do MP suspenso.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Poluição atmosférica se refere a qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (CONAMA nº 03/1990).

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), o material particulado é o poluente que mais afeta a população, pois são misturas complexas de partículas sólidas e líquidas microscópicas, orgânicas e inorgânicas suspensas no ar. Os compostos mais comumente presentes nessas misturas são os sulfatos, nitratos, amônia, cloreto de sódio, carbono negro (fração carbonácea proveniente da queima de combustíveis fósseis), poeira mineral, água e alergênicos como pólen e esporos de fungos (WHO, 2005; EPA, 2003). Já a composição específica de cada mistura varia de acordo com tempo e espaço, principalmente relacionadas com as fontes emissoras e as transformações que ocorrem já na atmosfera (EPA, 2004).

As transformações estão relacionadas às partículas primárias ou secundárias, respectivamente aquelas que são emitidas e não reagem com componentes da atmosfera ou aquelas que reagem e formam assim compostos diferentes daqueles emitidos pela fonte, como o ozônio. Partículas primárias provêm de fontes como: combustão incompleta de combustíveis contendo carbono (produzindo substâncias orgânicas como carbono negro (*black carbon* – BC)), veículos a diesel ou gasolina, lareiras, queimadas florestais, cigarro, incêndios e indústria de metais. Por sua vez, as secundárias podem ser formadas da emissão de poluentes de quaisquer fontes com gases precursores como SO₂, NO_x, alguns compostos orgânicos voláteis (COV) e NH₃. O mecanismo de formação destas partículas pode ser físico ou químico, como a nucleação, colisão de moléculas formando núcleos estáveis que, por sua vez, se combinam com outras moléculas e núcleos, ou a condensação de compostos gasosos na superfície das partículas ocasionando o crescimento destas e a formação de aerossóis. A formação dessas partículas depende de fatores como a concentração

dos gases precursores, a concentração espécies reativas de gases como ozônio e radical hidroxila e a radiação solar. (EPA, 2004; BURSEY, 2007; ALVES, 2005; MARTIN, 2010).

Já as fontes emissoras podem ser classificadas em naturais ou antrópicas. A última, gerada pela presença do ser humano e de principal preocupação pelas alterações que causam na composição natural da atmosfera, tanto pela emissão de partículas primárias quanto pela reação das partículas secundárias com moléculas naturais presentes na atmosfera. São fontes naturais, erupções vulcânicas, queimadas florestais, spray marinho, materiais biológicos (como bactérias, fungos, vírus, algas e esporos) e poeira do solo. As antrópicas são divididas entre estacionárias e móveis. No primeiro grupo se encontra, por exemplo, queima de combustível para geração de energia (biomassa – madeira), aquecimento residencial, construção e demolição, erosão de área desmatada, disposição de resíduos finais e processos industriais. Já as classificadas como móveis são relacionadas ao transporte das substâncias, como os processos de combustão veicular, revolvimento do solo pela agricultura, atividades industriais e atividades viárias (ALVEZ, 2005; EPA, 2004).

A queima de biomassa de florestas, por sua vez, pode ser considerada tanto antropogênica quanto natural. Na estação seca, naturalmente há mais focos de queimada nas florestas e, pelo nível de umidade na atmosfera reduzir significativamente, estes se espalham por áreas maiores. A parte antrópica vem da criação de campos para agricultura e da colheita de plantações (VIEIRA FILHO, 2013; MARTIN, 2010; MORMAN, 2013).

As partículas inaláveis finas são diretamente emitidas da combustão de carvão, óleo, diesel, gasolina e madeira, assim como processos a altas temperaturas como fundições ou usinas de aço. São principalmente partículas secundárias, sendo formadas por gases precursores como dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos e os principais compostos presentes então são sulfatos, nitratos, cloretos, amônias, carbono orgânico e elementar e metais. As partículas grossas, por sua vez, são ressuspensas do solo ou de estradas pavimentadas, de construções, da agricultura e da mineração (EPA, 2004).

Já a composição dos poluentes na atmosfera pode variar tanto sazonalmente quanto durante as horas do dia (períodos diurnos e noturnos) principalmente pela mudança de radiação solar e temperatura. A explicação é que a radiação favorece algumas reações pelo aumento da energia fornecido ao sistema e alguns compostos

se dissociam ou se associam gerando novas substâncias. Um exemplo é que durante as horas de maior tráfego de automóveis a concentração de NO_x e CO tem seu pico, se oxidam pela radiação solar e propiciam a formação do ozônio e outras substâncias, inclusive MP_{2,5} e COVs. O ozônio então, tem sua concentração máxima atingida durante o dia. À noite, a situação é a oposta e o ozônio atinge sua concentração mínima já que não há mais radiação (BROOK, 2010).

Outro evento influenciado pela temperatura e que influencia a dispersão dos poluentes é o fenômeno da inversão térmica. Esta concentra as partículas na baixa atmosfera já que os gases não conseguem se dispersar para camadas superiores (ZHAO, 2015). Em uma situação normal, o ar quente próximo à superfície e, conseqüentemente, às fontes geradoras, tenderia a subir por ter menor densidade quando comparada a camada de ar que se resfria ao longo do aumento da distância da superfície. O poluente emitido pela fonte próxima a superfície então, seria disperso. Quando há inversão térmica, porém, o que acontece é a formação de uma camada de ar quente acima da camada de ar frio, que por ter menor densidade do que a camada logo abaixo, impede os poluentes de ascender (CETESB, 2015). A ocorrência deste fenômeno varia de acordo com o período do dia, nota-se que a noite a concentração é maior do que de dia, pois a atmosfera estável e as ilhas de calor tornam o transporte menor. De dia, a forte mistura turbulenta vertical ajuda as partículas a se difundirem. (ZHAO, 2015).

Períodos em que não há essa mistura vertical nem horizontal na baixa atmosfera tendem a ser os mais concentrados e a frequência e sazonalidade dessa condição meteorológica e de como ela afeta a concentração dos poluentes varia geograficamente, o que resulta num comportamento diferente em cada região. Uma variação temporal regional pode ser durante os dias da semana quando relacionados a eventos específicos como, por exemplo, o tráfego de veículos. Em Beijing o maior pico de poluentes emitidos por fontes automotivas é no Sábado, possivelmente pelo acúmulo dos poluentes durante a semana e menor no domingo, dia em que o tráfego de automóveis diminui (BROOKS, 2010; ZHAO, 2015).

Como já dito, parâmetros meteorológicos importantes para a dispersão são: velocidade e direção do vento, temperatura e umidade relativa. A velocidade do vento, na baixa atmosfera, influencia a transmissão e difusão das partículas. O aumento desta aumenta o transporte e reduz a concentração do material particulado. A umidade por sua vez, é diretamente proporcional à concentração de MP_{2,5} e é muito

influenciada pela velocidade do vento. Em maiores velocidades, as gotículas de água são impulsionadas para cima e a umidade relativa decresce assim como a quantidade de material suspenso (ZHAO, 2015).

O comportamento temporal das partículas varia tanto de acordo com sua taxa de formação quanto pelo tempo de permanência na atmosfera (BROOK, 2010). O tempo de permanência das partículas na atmosfera interfere significativamente no transporte e alcance das mesmas. Características como difusão e decantação são importantes parâmetros físicos tanto para o transporte e agrupamento das substâncias quanto para remoção das mesmas da atmosfera ou deposição no trato respiratório. A velocidade de remoção das partículas em suspensão é inversamente proporcional ao tamanho das partículas, ou seja, quanto menor a partícula, maior tempo ela permanecerá em suspensão. Partículas finas, por exemplo, podem permanecer na atmosfera por dias ou até semanas e viajar centenas e milhares de quilômetros enquanto as partículas grossas tendem a se depositar em minutos ou no máximo horas, se distanciando da fonte em dezenas de quilômetros apenas (EPA, 2004).

A deposição, ou seja, a remoção das partículas suspensas na atmosfera, ocorre tanto na estação seca quanto na chuvosa. Na primeira, a deposição seca tem mecanismos como vento, impactação direta e sedimentação pela gravidade. Esta última depende da velocidade de deposição, cujo aumento é proporcional ao aumento do tamanho da partícula (YING, 2014; EPA, 2004).

A segunda forma de deposição, úmida, é decorrente de eventos de chuva e neve. Este processo ocorre devido ao impacto das gotas contra as partículas grossas ou da difusão na gota de chuva de partículas pequenas o suficiente acarretando no seu carregamento e remoção. Algumas vezes esta deposição se torna ácida ao reagir com SO_2 , NO_x e HCl (YING, 2014; EPA, 2004).

2.2 IMPACTOS DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A inalação de ar limpo é considerada um pré-requisito básico para a conservação da saúde humana e do bem-estar da população. Em contrapartida, tanto países em desenvolvimento quanto já desenvolvidos tem como um de seus maiores

problemas a poluição atmosférica (WHO, 2005). A respiração é a porta de entrada para o corpo e sua função é, além da troca gasosa (provendo oxigênio e retirando gás carbônico, assim como controlando o balanço ácido-base), o olfato. Quando se trata de inalação das partículas, a classificação com relação ao tamanho é a mais significativa. Em um segundo momento, esta propriedade é importante para a deposição das mesmas ao longo do trato respiratório (PLUMLEE, 2013). A inalação e a influência na saúde humana estão diretamente ligadas ao diâmetro aerodinâmico das partículas, 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, 2003; STÖBER, 1968).

As partículas não inaláveis são aquelas com diâmetro aerodinâmico maior do que 10 μm (causam apenas irritação aos olhos, garganta e nariz) e as inaláveis, intensamente ligadas à problemas na saúde humana por conseguirem chegar ao pulmão e a corrente sanguínea, com diâmetro menor do que 10 μm . Dentre esta segunda classificação, estão as partículas grossas, entre 10 μm e 2,5 μm e aquelas cujo diâmetro é menor ou igual a 2,5 μm , definidas como partículas finas. Ainda há as partículas ultrafinas, menores do que 0,1 μm , estas podem surgir da condensação de vapores quentes do cano de escape e crescer por coagulação. (BRUGGE, 2007; EPA, 2004).

As partículas podem ser classificadas em relação à região que atingem no trajeto pelo trato respiratório. As inaláveis são aquelas que entram no sistema respiratório pelas vias aéreas superiores, nariz ou boca, e as torácicas aquelas que atingem os pulmões e os alvéolos, onde ocorre a troca gasosa. A massa de ar inalada carrega consigo as partículas suspensas no ar. Já no nariz ficam retidas as partículas maiores do que 10 μm , porém, se as mesmas forem inaladas pela boca, nenhum tipo de barreira ocorre. As partículas não retidas então são exaladas ou depositadas pelo contato com as superfícies do trato respiratório (EPA, 2004; NAS, 1976).

A toxicidade das substâncias depende da dose inalada, ou seja, algumas substâncias são tóxicas mesmo se inaladas por um curto espaço de tempo se estiverem em altas concentrações, estas são as que possuem toxicidade aguda. Outras substâncias, porém, só se tornam tóxicas após um longo período de exposição, pois estão em baixas concentrações, ou seja, toxicidade crônica. Outras

características físicas e químicas importantes do material particulado já no trato respiratório são a deposição, retenção e a retirada das partículas inaladas. Os métodos de retirada são respectivos para cada parte do sistema respiratório. No superior podem ser expelidas pelos cílios, já as que se depositam no sistema mais distante devem ser removidas pelos alvéolos por, por exemplo, fagocitose (PLUMLEE, 2006).

Eventos históricos já comprovaram esta relação, o *smog* ocorrido durante 5 dias em Londres em 1952 causou a morte de mais de 4000 pessoas, já em 1948 em Donora, Pensilvânia, a inversão térmica e estagnação da atmosfera fez com que gases como ácido sulfúrico, óxido de nitrogênio e gases com flúor não se dispersassem e acarretassem na morte de 20 pessoas, centenas de animais e mais de 7000 pessoas desenvolveram doenças agudas. Outro evento foi a grande exposição à poeira mineral no Texas, Estados Unidos. Muitas pessoas desenvolveram pneumonia por conta da exposição excessiva, consequente inflamação dos alvéolos e morte (MORMAN, 2013). Mais de 3,7 milhões de mortes no ano de 2012 puderam ser atribuídas aos efeitos da poluição atmosférica (WHO, 2014).

A principal preocupação com a fração fina é porque ela tem a maior área superficial em relação ao seu volume, consequentemente consegue interagir mais com outras substâncias e assim carrega-las 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, 2015). Um exemplo de partículas que facilitam o transporte de espécies gasosas principalmente orgânicas para dentro do trato respiratório é o *black carbon*, partículas compostas por átomos de carbono também conhecidas como fuligem, que por serem pequenas e muito porosas, são capazes de adsorver substâncias cancerígenas, teratogênicas e mutagênicas, transportá-las e facilitar sua deposição no trato respiratório. Quando atingem os bronquíolos podem, inclusive, interferir na troca gasosa. Podem ser responsáveis também por doenças cardiovasculares, câncer e até por má formações congênitas. Além de efeitos controversos a saúde, as partículas de *black carbon* são capazes de absorver e refratar a radiação eletromagnética, podendo influenciar também nas mudanças climáticas, alterando padrões de formação de chuva e nuvens. No ártico se depositam sobre a neve e o gelo e impedem a reflexão de raios solares, retendo calor e colaborando para o degelo (SANDRADEWI *et. al.*, 2008; WHO, 2011; EPA, 2016; BUSECK *et. al.*, 2012).

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 antrópicas* estão presentes a principal contribuição vem da queima da biomassa. Percebeu-se, portanto, que na estação chuvosa 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.

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 intervir 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, 2009).

Segundo Burkhardt (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. Foi relatado que há uma redução da resistência a seca pela espécie estudada que possivelmente está ligada à deposição de partículas na superfície das folhas. Pode-se então concluir que o MP já tem efeitos comprovados tanto sobre a saúde dos organismos vegetais quanto sobre a saúde humana e a qualidade do ar.

2.3 REGIÃO AMAZONICA

Com grande riqueza mineral e biodiversidade em seus aproximados 6,5 milhões de quilômetros quadrados (IBGE, 2004) a Floresta amazônica vem sofrendo há anos grande exploração e desmatamento (FISCH *et. al.*, 1996).

A Amazônia legal, conceito meramente político que surgiu para facilitar o planejamento e desenvolvimento da região, parte pertencente ao território brasileiro segundo lei 1806 de 06/01/1953 (SUDAM, 2015), representa cerca de 5 milhões de quilômetros quadrados e atualmente estima-se que 407.511 quilômetros quadrados já foram desmatados desde 1988 (INPE, 2014). A exploração aumentou principalmente após a construção das rodovias Belém - Brasília e Cuiabá - Porto Velho, tornando assim os estados do Pará, Mato Grosso do Sul e Rondônia os mais devastados. Além destes, a Amazônia legal se divide entre os estados de Amazonas, Roraima, Acre, Amapá e parte dos estados do Tocantins e Maranhão (FISCH *et. al.*, 1996), representando 61% do território brasileiro (SUDAM, 2015).

Segundo Andreae (2005), os locais menos influenciados pela poluição atmosférica são os oceanos, principalmente no hemisfério sul por terem grande extensão e pequena densidade populacional, assim como baixa contribuição industrial. Nessas localidades então, são encontrados aerossóis provenientes de fontes naturais como sais marinhos, partículas orgânicas e biológicas, poeira do deserto e fumaça das queimadas.

A interação da grande variedade de fontes de emissão, naturais e antropogênicas, na Amazônia com os processos que ocorrem na atmosfera torna o ambiente complexo. Os componentes depositados variam de acordo com o que está suspenso na atmosfera. Por sua vez, como já ressaltado, as partículas suspensas variam de acordo com as fontes de emissão próximas e ao transporte daquelas fontes distantes. No último caso, quando relacionada à Amazônia tem-se, de acordo com a sazonalidade, partículas provenientes do deserto do Saara e do Oceano (FORTI, 2000; MARTIN, 2010).

Quanto ao transporte marítimo, os principais compostos emitidos são Cl^- e Na^+ . Analisando estes compostos é possível obter informações sobre a distribuição de MP fino e grosso. O comportamento das partículas marítimas é o oposto da concentração de poluentes em relação à velocidade do vento, enquanto a concentração de

poluentes diminuí com o aumento do vento e de componentes do *spray* marítimo aumentam. O íon Mg, apesar de ser oriundo da crosta terrestre, também pode ser resultado de influência marinha (SANTOS, 2012).

Durante o período chuvoso, devido aos mecanismos de remoção, a atmosfera amazônica se torna muito parecida com a dos oceanos remotos, transformando-se assim numa atmosfera praticamente prístina. Segundo Artaxo (2013), a concentração de MP encontrada na Amazônia central para a estação chuvosa foi $1,3 \pm 0,7 \mu\text{g m}^{-3}$ e para o BC foi $0,1 \pm 0,08 \mu\text{g m}^{-3}$ enquanto na região de Porto Velho a concentração de particulado foi de cerca de uma ordem de magnitude maior, $10,2 \pm 9,0 \mu\text{g m}^{-3}$, devido à influência contínua de queima de biomassa.

Barbosa (2014) relatou que na cidade de Manaus a concentração média de $\text{MP}_{2,5}$ durante a estação chuvosa foi de $8,8 \pm 7,5 \mu\text{g m}^{-3}$ enquanto na Amazônia central a concentração foi de $1,6 \pm 1,0 \mu\text{g m}^{-3}$. Com relação ao BC, os valores encontrados para a estação chuvosa na Amazônia central foi de $0,25 \pm 0,10 \mu\text{g m}^{-3}$. Para este ambiente o valor mínimo encontrado para a concentração de material particulado fino foi de $0,07 \mu\text{g m}^{-3}$, confirmando o fato de que neste período a atmosfera pode ser considerada praticamente prístina enquanto na estação seca é bastante poluída. Nas amostras analisadas, foram encontrados além de silício, alumínio, titânio e ferro, considerados crustais, iodo, manganês e Bromo, cuja fonte é a própria floresta, vanádio e enxofre, emitidos principalmente por fontes antropogênicas. A ordem de concentração destes últimos elementos foi de $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ ng m}^{-3}$ e $0,23 \text{ ng m}^{-3}$ respectivamente.

Principalmente na estação chuvosa, a frente úmida carrega partículas produzidas em alto mar e no deserto para o centro da floresta amazônica. Dentre a emissão de partículas biológicas a principal fonte é a flora que emite pólen, esporos e fungos além de folhas, detritos do solo e micróbios suspensos. Já a fonte principal para partículas do deserto e das queimadas é o continente africano. O deserto do Saara e a savana africana são as maiores fontes mundiais das respectivas partículas (MARTIN, 2010). Percebe-se então a grande influência dos ventos no transporte de MP quando se denota que no oceano são encontradas partículas advindas de fontes distantes, como do deserto e da própria floresta.

Já na estação seca, a situação é oposta. A atmosfera amazônica pode ser considerada uma das mais poluídas já que a quantidade de queimadas, tanto naturais quanto propositalmente para desmatamento, aumenta significativamente (ARTAXO, 2002).

Barbosa (2014) relatou que na cidade de Manaus durante esta estação, a concentração média de $MP_{2,5}$ foi de $11,6 \pm 7,8 \mu\text{g m}^{-3}$ enquanto na Amazônia central é de $2,4 \pm 1,3$, maior se comparado ao valor encontrado para a estação chuvosa devido à grande influência das queimadas. Para este ambiente foi encontrado o valor máximo de $4,2 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação seca. Para o BC, a concentração média encontrada durante a estação seca foi de $0,08 \pm 0,03 \mu\text{g m}^{-3}$.

Artaxo (2013) da mesma forma encontrou valores para $MP_{2,5}$ mais altos na estação seca do que na chuvosa. Para a primeira, a concentração na Amazônia central foi de $3,4 \pm 2,0 \mu\text{g m}^{-3}$ e a de BC foi de $0,23 \pm 0,15 \mu\text{g m}^{-3}$. Do mesmo modo que para a estação chuvosa já citada, na região de Porto Velho a concentração de material particulado foi de cerca de uma ordem de magnitude maior sendo $33,0 \pm 36,0 \mu\text{g m}^{-3}$. Foram encontrados elementos como cromo, níquel, chumbo e vanádio, cujas fontes são antropogênicas, principalmente de atividades industriais e queima de combustível fóssil. Comprovando assim o transporte de material particulado para a atmosfera da floresta.

Os maiores desertos do planeta, como Saara e Sahel na África, Gobi, Takla Makan e Badain Jaran na Ásia são as principais fontes da poeira encontrada suspensa em outros continentes. A estimativa é que sejam transportadas de 0,5 a 5 bilhões de toneladas por ano e que dessas, de 50 a 75% dessa quantia é proveniente dos desertos africanos. Todos os anos o deserto do Saara transporta grandes quantidades de poeira para todo o mundo, atravessando o atlântico, as partículas chegam às Américas, e atravessando o norte da África e o Mediterrâneo chegam à Europa. Elementos como ferro, titânio, vanádio e manganês, presentes na crosta, são tipicamente provenientes do Saara (PEREZ, 2007; GRIFFIN, 2007).

Considerando a fonte local de queima de biomassa, plantações ou florestas, a principal emissão é de potássio. As maiores concentrações foram encontradas no período de seca, no qual há maior número de eventos de queimada e o fogo tem maior propensão de se espalhar por maiores áreas. No resto do ano a concentração foi mais baixa já que a estação é chuvosa e há dificuldade para dispersão do fogo (VIEIRA FILHO, 2012).

A medição da concentração dos íons na Amazônia durante a estação seca e a estação chuvosa mostrou uma diferença de concentração entre os dois períodos dos íons K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Al^{3-} , Mn^{2-} e Zn^{2+} . A explicação para este fato está na deposição em decorrência da chuva na estação úmida dos íons citados. Na

Amazônia o magnésio, além da fonte marinha é proveniente da biomassa. O zinco e o potássio são indicadores para a queima de biomassa, o que foi comprovado por ter um incremento na concentração durante a estação seca. O NO_3^- é proveniente de processos como nitrificação e desnitrificação, processos de fontes biológicas, e o alumínio vem do solo. Em suma, a grande mudança na concentração é a discrepância entre as estações com relação a fontes de biomassa e do solo. Ainda assim, a principal variação é em relação à primeira pela intensificação das queimadas durante a estação seca (FORTI, 2000).

Assim como as partículas provenientes das fontes naturais são transportadas a longas distâncias com o vento, as emitidas por fontes antropogênicas também são. Principalmente no período seco esta fonte se torna significativa (MARTIN, 2010). Como pode ser notado, um fator de grande importância para a dispersão atmosférica na região amazônica é a sazonalidade da região.

2.4 GOAMAZON

O projeto GO Amazon (*Green Ocean Amazon*) é uma parceria entre Brasil e Estados Unidos que visa atingir dois principais objetivos. O primeiro é quantificar e entender os mecanismos que afetam a distribuição do material particulado e compostos gasosos na região da floresta amazônica, especialmente as emissões por fontes antropogênicas e o segundo é prever possíveis impactos climáticos devido à poluição urbana atual (MARTIN, 2013).

Para tanto, a proposta é fazer medições de diversas substâncias particuladas e gasosas e correlacionar estes dados com os obtidos na amostragem durante os dois períodos de operação intensiva (IOPs), um em estação seca e outro em estação chuvosa. Esta amostragem ocorre no perímetro urbano do município de Manacapuru, cidade sem considerável desenvolvimento urbano e selecionada devido à sua localização na rota dos ventos predominantes de nordeste que atuam na região carregando a pluma de poluição oriunda da cidade de Manaus (MARTIN, 2013).

Por estar na região equatorial, a Amazônia possui clima quente e úmido dividido principalmente em duas estações: seca e chuvosa. A primeira ocorre de maio a setembro e a segunda de novembro a março. Os meses de abril e outubro representam a transição entre as duas estações distintas (FISCH *et. al.*, 1996).

Durante essas duas estações o que difere também é a concentração de material particulado suspenso na atmosfera já que durante o período chuvoso, a quantidade de partículas suspensas diminui, pois a precipitação decanta as partículas tornando a atmosfera mais limpa. Outros mecanismos de remoção do particulado são os ventos que carregam as partículas para fora da floresta e a deposição seca das mesmas na própria vegetação (MARTIN, 2010).

Os dois períodos intensivos de amostragem, um na estação seca e outro na estação chuvosa, revelam a influência das precipitações na concentração de partículas na atmosfera. No período chuvoso a Amazônia é uma das regiões continentais mais limpas, já que a atmosfera está em equilíbrio dinâmico com o ecossistema e o ciclo hidrológico retira as partículas suspensas (MARTIN, 2010; ANDREAE, 2007). Em contraste, no período seco, além da queima de biomassa aumentar, a remoção das partículas pela chuva diminui (MARTIN, 2013).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 AMOSTRAGEM

A amostragem de $MP_{2,5}$ ocorreu diariamente de 3 de março a 22 de abril e de 4 de setembro a 18 de outubro de 2014 para analisar a influência das estações chuvosa e seca, respectivamente, na concentração de material particulado fino suspenso na atmosfera. Inicialmente se almejava cobrir todo o período das campanhas intensivas de amostragem: IOP 1 de 1 de fevereiro a 31 de março e IOP2 de 15 de agosto a 15 de outubro, mas por questões de logística o período amostral foi um pouco mais curto. O local de amostragem foi, durante a primeira campanha Manacapuru, $3^{\circ}12'47.82''S$, $60^{\circ}35'55.32''W$, e, durante a segunda, além desta, Manaus, $3^{\circ}12'47.82''S$, $60^{\circ}35'55.32''W$.

O material particulado fino $PM_{2,5}$ foi amostrado diariamente em filtros de policarbonato Nucleopore® de 37 mm de diâmetro (GODOI *et. al.*, 2013) como mostrados na Figura 1 na qual há um filtro não amostrado à direita, um pronto para a amostragem, à cima e um já amostrado, à esquerda. O equipamento utilizado foi o impactador Harvard, mostrado na Figura 2, cujo princípio baseia-se na impactação inercial das partículas.



FIGURA 1 - FILTRO PRONTO PARA AMOSTRAGEM DE MATERIAL PARTICULADO $2,5 \mu m$ (ACIMA), FILTRO AMOSTRADO (ESQUERDA), FILTRO BRANCO (DIREITA).



FIGURA 2 - AMOSTRADOR HARVARD UTILIZADO NA AMOSTRAGEM DE MP NOS FILTROS PARA IOP1 E A IOP2. FONTE: SARAH PARALOVO (2015).

A parte superior do equipamento consiste do bocal de admissão por onde, pelo fluxo proporcionado pela bomba a vácuo, o ar é capturado. Nessa fase, dependendo da vazão ajustada na bomba, as partículas de interesse podem ser selecionadas. Partículas de vários diâmetros aerodinâmicos são admitidas para dentro do amostrador. A parte intermediária compreende o corpo amostrador, no qual as partículas maiores que o diâmetro equivalente a fração amostrada, $2,5 \mu\text{m}$, ficam retidas por inércia, ou seja, após serem aceleradas se chocam contra o disco impactador e aderem à superfície deste, porosa e umedecida com óleo mineral. Por fim, as partículas com diâmetro menor ou igual a $2,5 \mu\text{m}$ que conseguem desviar do disco impactador se depositam no filtro localizado na terceira parte do equipamento, o corpo coletor. A vazão utilizada é de 10 L min^{-1} e, tanto os dados de volume de ar amostrado, quanto o tempo de exposição, de $24 \pm 2\text{h}$, ficam registrados. A cada 10 filtros amostrados tem-se um branco do mesmo lote utilizado para referência (BARBOSA, 2014; POLEZER, 2013).

3.1.1 GOAMAZON (T3)

A cidade de Manacapuru está localizada a aproximadamente 80 km, a sudoeste de Manaus (GOVERNO AMAZONAS, 2015). Por não possuir um centro urbano desenvolvido, a poluição atmosférica proveniente de fontes antrópicas, como indústrias e veículos, está relacionada com o transporte destes poluentes por massas de ar (MARTIN, 2013).

Os ventos predominantes de nordeste carregam a massa de ar da cidade de Manaus para a cidade de Manacapuru, escolhida justamente por oscilar entre uma atmosfera quase intocada e outra repleta de poluição. Sendo assim, este local é propício para avaliar a influência das ações antrópicas na concentração de partículas suspensas (MARTIN, 2013).

O sítio de amostragem, T3, alocado em uma propriedade privada, “Fazenda Agropecuária EXATA”, se encontra ao norte da cidade de Manacapuru como mostrado na Figura 3. A estrutura, montada exclusivamente para possibilitar a realização das IOPs, contava com contêineres abrigando todos os equipamentos necessários para a pesquisa. A amostragem foi pontual, ocorrendo em apenas um ponto da propriedade (MARTIN, 2013).

A amostragem neste local ocorreu diariamente durante os dois períodos intensivos de amostragem, especificamente nas datas de 3 de março a 22 de abril e de 4 de setembro a 18 de outubro para as estações chuvosa e seca respectivamente.

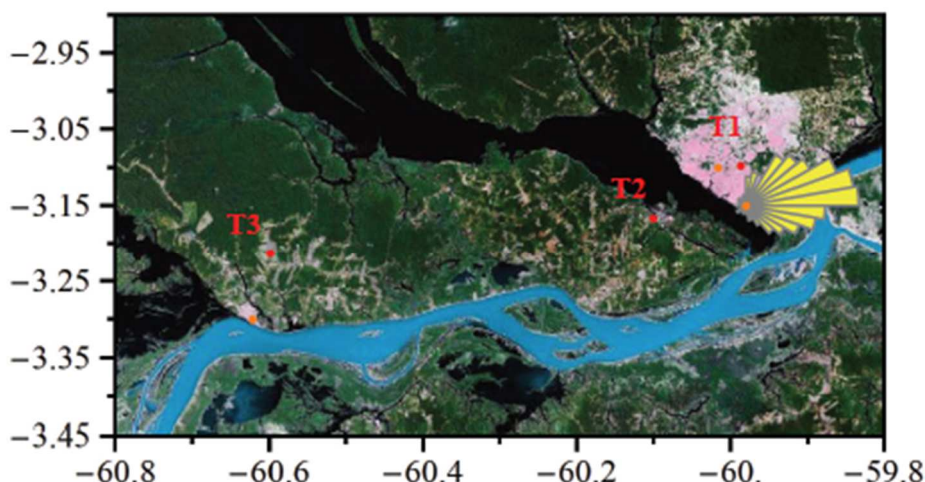


FIGURA 3 - MAPA MOSTRANDO O MUNICÍPIO DE MANAUS EM ROSA E A CIDADE DE MANACAPURU (PONTO ALARANJADO PRÓXIMO AO T3). OS PONTOS EM VERMELHO SÃO OS SÍTIOS DE AMOSTRAGEM E AS BARRAS AMARELAS UMA REPRESENTAÇÃO DOS VENTOS DE NORDESTE PROVENIENTE DE MANAUS. FONTE: MARTIN (2013, P. 3).

3.1.2 Manaus (T1)

A escolha desta segunda cidade foi feita por esta possuir um grande centro industrial, a Zona Franca de Manaus, e uma grande área portuária, que são dois grandes atraentes para a população de fora da cidade. Além disso, faz fronteira com uma floresta de grande porte como a Amazônia. Outro dado importante a ressaltar é sobre a frota automotiva, que contabiliza aproximadamente 1 carro para cada 3 habitantes (DENATRAN, 2015; IBGE, 2016).

Sendo assim, é possível indicar as possíveis fontes do material particulado suspenso proveniente de fonte antropogênica encontrado no T3. Por estes motivos este segundo local de amostragem para este estudo foi escolhido. A sede do LBA (*Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment*), na área do INPA (Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia), como mostrado na Figura 4, atende todas as necessidades para os equipamentos, como energia elétrica, e para o pessoal, como segurança e apoio logístico, além disso é cercado por vias de tráfego intenso, fonte potencial de material particulado suspenso.



FIGURA 4 - LOCALIZAÇÃO DO SÍTIO DE AMOSTRAGEM T1

FONTE: Geo Eye.

A amostragem neste local ocorreu diariamente apenas durante a IOP₂, de 4 de setembro a 18 de outubro, estação seca.

3.2 PARÂMETROS ANALISADOS

A concentração média de $MP_{2,5}$ foi analisada por análise gravimétrica, a concentração de carbono negro por determinada pela técnica de transmitância e a concentração iônica (cátions e ânions) por cromatografia de íons.

3.2.1 Concentração Mássica de MP

A determinação da massa do material particulado é a primeira etapa de análise dos filtros. A pesagem é realizada antes e depois de serem amostrados tornando assim possível a quantificação do material particulado depositado sobre o filtro. Essa técnica é chamada gravimetria e possui uma série de condições em que deve ocorrer.

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 (NIOSH, 1994).

Após o tempo mínimo, os filtros devem ser retirados do dessecador (Figura 5) e, antes da pesagem na microbalança analítica com resolução de 0,1 µg da marca Sartorius (Modelo: MSA2.7S-000-DF), mostrada na Figura 6, deve ser retirada a estática destes utilizando a caneta anti-estática que retira suas cargas superficiais (Figura 7). Só então os filtros são pesados e os resultados automaticamente registrados utilizando o software SartoColect®. A pesagem é feita em triplicata com desvio menor ou igual a 8 µg.



FIGURA 5 - DESSECADOR UTILIZADO PARA AMBIENTAÇÃO DOS FILTROS POR 24 HORAS ANTES DA PESAGEM.
FONTE: POLEZER, 2013.



FIGURA 6 - CANETA ANTI-ESTÁTICA PARA RETIRADA DAS CARGAS SUPERFICIAIS ANTES DA PESAGEM DOS FILTROS.
FONTE: BARBOSA, 2014.



FIGURA 7 - MICROBALANÇA SARTORIUS UTILIZADA PARA A PESAGEM DOS FILTROS ANTES E APÓS A AMOSTRAGEM O CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE MP.
FONTE: BARBOSA, 2014.

Por fim, o cálculo da concentração de material particulado na atmosfera é feito dividindo a massa média obtida pelo método descrito acima pelo volume total de ar registrado nos equipamentos de amostragem.

3.2.2 Determinação de carbono negro

Carbono negro (BC), composto por átomos de carbono, é a fração de material particulado que absorve luz mais facilmente. É por esta propriedade que a quantificação do BC é feita. Sabe-se que o carbono absorve luz com comprimento de onda próximo ao infravermelho, 880 nm, e que a absorção é proporcional à frequência do campo magnético incidente, sendo inversamente proporcional ao comprimento de onda (HANSEN, 2005).

O Transmissômetro Ótico- SootScan (Modelo OT 21- Magee Scientific Company), conforme Figura 8, foi utilizado. Este instrumento mede justamente a absorbância da amostra referente ao comprimento de onda requerido, infravermelho (880 nm). Para a quantificação é levado em conta, além do próprio comprimento de onda, a intensidade da luz transmitida pelo filtro não amostrado, branco, e o coeficiente de absorção do material do filtro, no caso policarbonato. A diferença entre a intensidade da luz transmitida pelo filtro branco e pelo filtro amostrado, ou seja, a atenuação do comprimento de onda de 880 nm, é proporcional a concentração de BC.



FIGURA 8 - TRANSMISSÔMETRO ÓTICO SOOTSCAN UTILIZADO PARA MEDIÇÕES DE BC DOS FILTROS AMOSTRADOS. FONTE: BARBOSA, 2014.

As análises para cada filtro foram realizadas em triplicata, sempre medidas em relação a um filtro branco do equipamento, corrigindo assim o valor da atenuação.

A concentração obtida relaciona a média da triplicata com a área amostrada do filtro, o volume de ar da amostragem e o coeficiente de absorção do filtro. Ou seja, a atenuação da luz transmitida medida pelo equipamento, já corrigida, é multiplicada pela área amostrada do filtro e o resultado dividido pelo volume de ar amostrado multiplicado pelo coeficiente de absorção do filtro, obtendo assim a concentração de BC respectiva.

3.2.3 Determinação das Concentrações de íons solúveis

Para a análise e a quantificação dos ânions e cátions solúveis utilizou-se a cromatografia de íons. Para a detecção dos ânions F^- , Cl^- , NO_3^- , Br^- , NO_2^- e SO_4^{2-} , quanto dos cátions Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} e Ca^{2+} foi utilizado o equipamento da marca Thermo Fisher Dionex - Modelo ICS-5000 como mostrado na Figura 9.



FIGURA 9 - CROMATÓGRAFO DE ÍONS DIONEX UTILIZADO PARA QUANTIFICAÇÃO DE ÍONS NOS FILTROS AMOSTRADOS. FONTE: BARBOSA, 2014.

A técnica analítica de cromatografia de íons operada por eluição utilizada para separação e quantificação dos íons desejados é baseada no preenchimento contínuo de um tubo capilar no qual a amostra é injetada, com um eluente cuja composição e concentração são sabidas. Após a injeção de cada amostra o equilíbrio entre a fase estacionária, coluna, e o eluente, fase móvel, é estabelecido, ou seja, a troca iônica entre a coluna e o eluente, já com a amostra, ocorre. Os analitos então são separados no decorrer da passagem da fase móvel pela coluna de acordo com a afinidade entre esta fase e a estacionária, sendo que quanto maior a afinidade entre as fases maior é a retenção do íon (HADDAD,1990).

Pela propriedade iônica de condutividade elétrica, um sinal é gerado por cada íon no término da passagem pela coluna e é medido pelo equipamento. Este sinal é comparado ao sinal gerado por uma solução padrão e como a concentração dessa é conhecida, é possível calcular a concentração do íon requerido. O intervalo de tempo entre o momento em que ocorre a injeção e o momento de detecção pelo aparelho é chamado tempo de retenção, característico de cada componente. O resultado de cada íon é dado no cromatograma na forma de um pico de concentração, a identificação do íon correspondente a cada um dos picos é possível já que o tempo de retenção de cada um dos compostos de interesse é conhecido (HADDAD,1990).

Foi utilizado um cromatógrafo com sistema de supressão e regeneração de eluente, ou seja, após o carregamento dos íons pela coluna capilar a solução passa pela supressora e os íons presentes no eluente são retirados, suprimindo sua condutividade e o ruído que produz, melhorando assim o ajuste da linha de base e dos picos dos analitos (LUCY e HATSIS, 2004). Para a análise de ânions utilizou-se eluente KOH, pré coluna Dionex IonPac AG-19 e coluna de separação AS-19. Para cátions foi utilizado eluente MSA, pré coluna CG-12 e coluna de separação Dionex IonPac CS-12.

Para identificação e quantificação foi realizada uma curva analítica de calibração para cátions e outra para ânions a partir de soluções de padrão (Dionex) numa faixa de trabalho de 2 a 2000 ppb dividida em intervalos de 2 a 20 ppb, 20 a 200 ppb e 200 a 2000 ppb com injeção de cada amostra em triplicata e quantificação baseada no volume de ar amostrado.

3.2.4 Trajetória reversa das massas de ar

Com o intuito de estudar a influência de fontes presentes em outras localidades sobre o material particulado encontrado na região de amostragem e consequentemente o transporte de particulado, as trajetórias reversas das massas de ar foram traçadas por meio do software Hysplit (disponível online) desenvolvido pela agência americana de administração oceânica e atmosférica (NOAA). Cada linha representa a altura de origem daquela trajetória específica, indicando os diferentes níveis que influenciaram na formação da pluma analisada. O total do retrocesso foi de 10 dias. A modelagem das trajetórias das massas de ar pode, assim como a rosa dos

ventos, acrescentar informações sobre o transporte e a dispersão atmosférica. (STEIN *et. al.*, 2016).

Acessando o site onde o software está disponível, o modelo de trajetória conjunta foi selecionado, possibilitando que várias trajetórias fossem mostradas na mesma imagem a partir da localidade selecionada. O banco meteorológico escolhido foi o REANALYSIS (global, 1948-present), idealizado pelo Centro Nacional de Predição Ambiental e o Centro Nacional de pesquisa atmosférica, ambos dos Estados Unidos, que utiliza dados históricos para modelar novos dados atmosféricos. O software requer ainda a localização (latitude e longitude) do ponto de interesse, o modelo de trajetória de interesse, futura ou reversa, o tempo total de retrocesso e o tempo desejado para cada uma das trajetórias.

3.2.5 Balanço Iônico

O balanço iônico é um parâmetro que tem como função avaliar o balanço ácido-básico do material particulado. Para tanto, a unidade de micro equivalente é utilizada, ou seja, a divisão do peso atômico do íon por sua valência. Dividindo, por sua vez, a concentração média de cada um dos íons pelo seu respectivo valor de micro equivalente, o somatório total de cátions e ânions pode ser feito. A razão entre o somatório de cátions e ânions maior que a unidade indica que há uma deficiência de ânions, enquanto uma razão menor que a unidade indica a situação contrária, ou seja, as cargas negativas dos ânions não foram completamente neutralizadas pelas cargas positivas dos cátions (SHEN, 2009; da ROCHA, 2012).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AMOSTRAS VÁLIDAS

A amostragem nos pontos descritos ocorreu durante o ano de 2014. As amostras foram então enviadas ao laboratório de análises químicas em Curitiba, sendo recebidas em janeiro de 2015. Procedeu-se então a uma seleção, quando filtros considerados não válidos foram descartados, conforme descrito na Tabela 1.

TABELA 1 - RELAÇÃO ENTRE FILTROS RECEBIDOS E VÁLIDOS. FONTE: A AUTORA.

Período/ Local	Quantidade recebida	Amostras Válidas*
IOP1 (T3)	40	30
IOP2 (T3)	40	39
IOP2 (T1)	44	36

* Amostras válidas se referem às amostras sem contaminação ou sem registro de falha na amostragem na folha de campo.

4.2 CONDIÇÕES METEREOLÓGICAS

Com o intuito de verificar a variação na frequência e quantidade de precipitação durante as IOPs, gráficos de precipitação acumulada para os períodos de interesse (Figura 11) foram exportados do site do departamento americano de medição da energia de radiação atmosférica (*U.S. Department of Energy's Atmospheric Radiation Measurement (ARM)*) e são mostrados a seguir. Os sensores de coleta dos dados estão localizados no sítio amostral do *GoAmazon*, mais especificamente no ponto T3.

Pode-se observar que no período referente à IOP1, março e abril, os eventos de chuva são mais frequentes do que durante o período no qual ocorreu a IOP2, outubro e novembro. Sendo a precipitação mais frequente, a umidade do ar se eleva e assim o já esperado é confirmado, a IOP1 ocorreu em período chuvoso, enquanto a IOP2 ocorreu em período considerado seco. A precipitação, como já citada, é importante na deposição úmida dos poluentes podendo afetar a concentração desses na atmosfera.

Além da precipitação, outros fatores importantes para as análises deste estudo são a intensidade e direção do vento. Para facilitar a visualização destes fatores foram construídas rosas do vento referentes a cada IOP e cidade de interesse, no caso IOP1 no T3, Manacapuru, e IOP2 em Manaus e em Manacapuru, como exposto abaixo (Figura 10). Os dados (disponíveis online) utilizados para a construção das rosas de vento foram obtidos junto ao ARM.

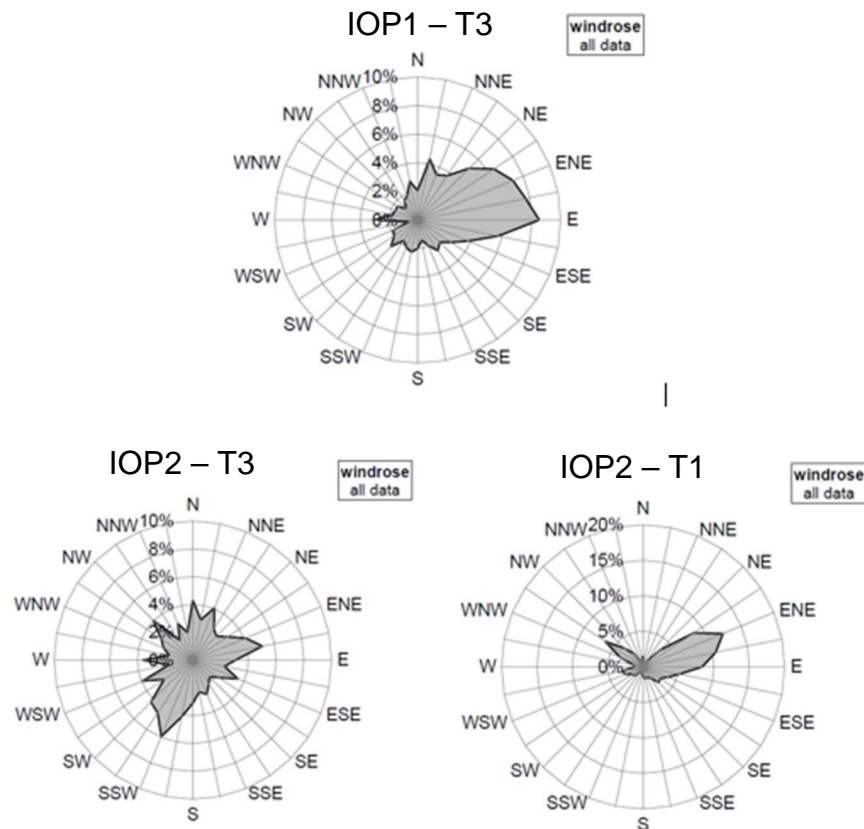


FIGURA 10 - ROSA DOS VENTOS REFERENTES À IOP 1 NO T3 - MANACAPURU (SUPERIOR) E À IOP 2 NO SÍTIO DE AMOSTRAGEM T3 (INFERIOR À ESQUERDA) E MANAUS (INFERIOR À DIREITA). FONTE: A AUTORA.

A rosa do vento indica a direção predominante do vento representando a porcentagem referente a cada uma das coordenadas. Como é possível observar, durante a IOP1 no T3, no município de Manacapuru a direção é proveniente de leste e nordeste, enquanto na IOP2 no mesmo local não pode ser estabelecida uma direção preferencial. Já na cidade de Manaus durante a IOP2 a direção preferencial do vento é de leste-nordeste apesar de ter uma parcela de noroeste.

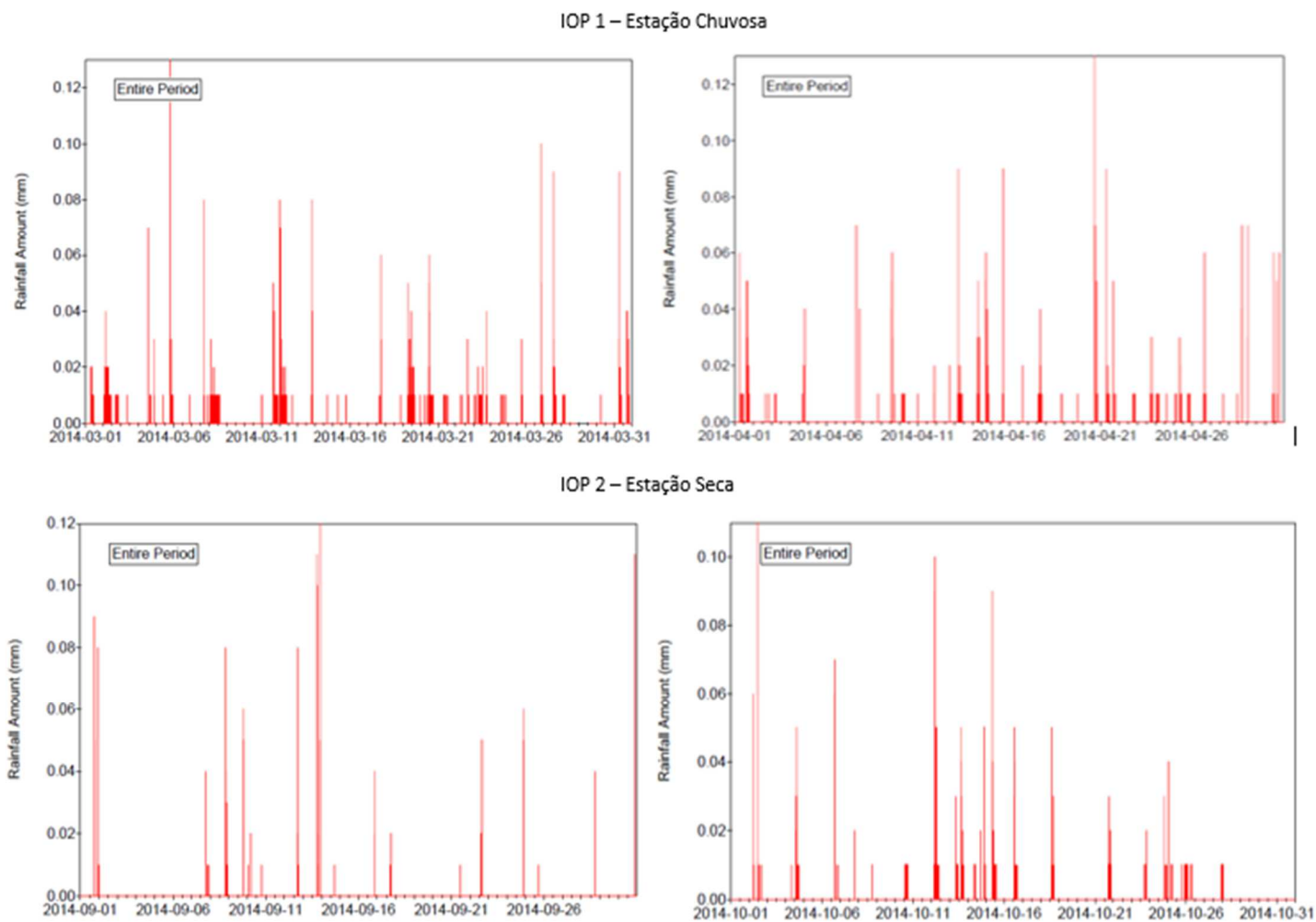


FIGURA 11 - GRÁFICOS DE PRECIPITAÇÃO ACUMULADA EM (MM) EM RELAÇÃO AOS PERÍODOS DE AMOSTRAGEM - MARÇO (SUP. ESQ.), ABRIL (SUP. DIR.), SETEMBRO (INF. ESQ.) E OUTUBRO (INF. DIR.). PERÍODO DE AMOSTRAGEM NO EIXO HORIZONTAL (ANO-MÊS-DIA). FONTE: ARM CLIMATE RESEARCH FACILITY (DISPONÍVEL ONLINE).

Como mostrado na figura 3, a localização da cidade de Manaus está a Leste de Manacapuru, unindo esta informação com a rosa dos ventos é possível prever que Manaus tenha alguma contribuição na composição atmosférica de Manacapuru durante a IOP1 principalmente. Por este período ser o de maior precipitação, essa contribuição pode ser abrandada pela deposição úmida dos poluentes.

A velocidade por sua vez determina a distância com que o particulado pode ser transportado. Quanto maior a velocidade do vento, mais distante pode estar a fonte da poluição já que maiores quantidades de vento passam pelo local e mais diluída se torna a pluma emitida. Ventos fracos são aqueles com velocidade entre 2 e 6 m s⁻¹ enquanto ventos acima disso são considerados fortes. Períodos de calmaria são aqueles em que a velocidade do vento está abaixo de 2 m s⁻¹ (KOURTCHEV *et. al.* 2014). Segundo o ARM, durante as IOPs, tanto em Manacapuru quanto em Manaus, os ventos alternaram entre fracos e períodos de calmaria o que possivelmente indica a proximidade das fontes com relação ao local de amostragem.

Como é possível observar, as trajetórias confirmam a predominância de ventos de nordeste. Durante a IOP1 também há influência de leste em meados de março (Figura 12) enquanto na IOP2, também há influência do interior do continente e do oceano (Figura 13).

Pode haver influência de Manaus na composição atmosférica de Manacapuru em ambas as estações. Apesar de baixas velocidades, as massas de ar atravessam Manaus em direção a Manacapuru podendo carregar consigo alguns poluentes que a princípio não existiriam em Manacapuru por inexistência de fontes geradoras. As massas de ar podem explicar também a existência de partículas provenientes do oceano como os íons Cl⁻ e Na⁺ ou ainda as provenientes do interior do continente, analisadas nas próximas seções.

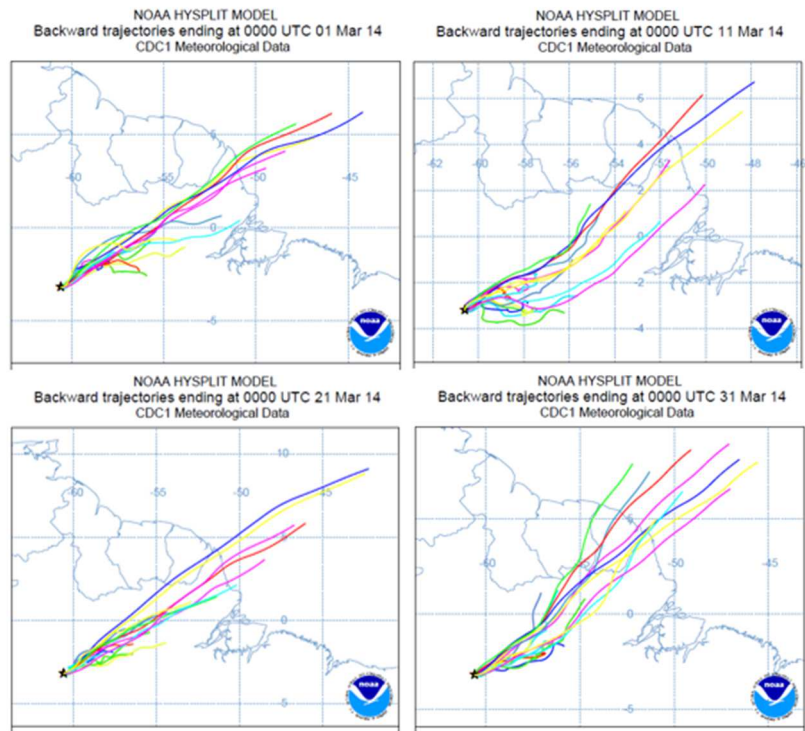


FIGURA 12 - TRAJETÓRIAS TRAÇADAS PELO MODELO HYSPLIT DESENVOLVIDO PELA NOAA PARA A IOP 1 NO SITIO DE AMOSTRAGEM T3. CADA LINHA REPRESENTA A ALTURA DE ORIGEM DAQUELA TRAJETÓRIA ESPECÍFICA. AUTOR: PRISCILA KURZLOP.

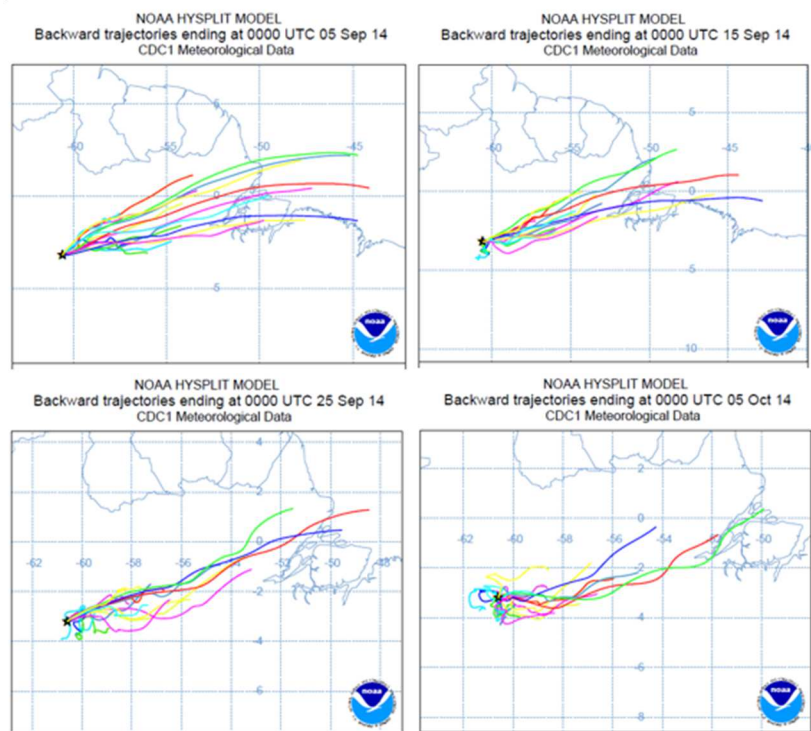


FIGURA 13 - TRAJETÓRIAS TRAÇADAS PELO MODELO HYSPLIT DESENVOLVIDO PELA NOAA PARA A IOP 2 NO SITIO DE AMOSTRAGEM T3. CADA LINHA REPRESENTA A ALTURA DE ORIGEM DAQUELA TRAJETÓRIA ESPECÍFICA. AUTOR: PRISCILA KURZLOP.

4.3 CONCENTRAÇÃO MÁSSICA E BC

Devido a problemas com a pesagem inicial dos filtros da IOP 2 no sítio T3, um método alternativo teve que ser utilizado para o cálculo da concentração mássica de $MP_{2,5}$ neste período. A média dos brancos foi utilizada como peso inicial, já que os seis brancos pertenciam ao mesmo lote, tendo características semelhantes, e a análise estatística ANOVA comprovou com 95% de confiança que a diferença entre a média dos pesos iniciais da IOP 1 ($9g \pm 0,2$) e a média dos brancos da mesma IOP ($9g \pm 0,1$) não é significativa ($p\text{-valor} = 0,1083$), validando assim o uso da média dos brancos como peso inicial na IOP 2.

Para facilitar a análise da diferença entre as concentrações mássica de $MP_{2,5}$ e de BC encontradas no T3 durante a IOP 1, chuvosa, e a IOP 2, seca, gráficos *boxplot* foram plotados como mostrados na Figura 14. Tais gráficos representam, além do maior e menor valor encontrado nas análises, a mediana representada pela barra central.

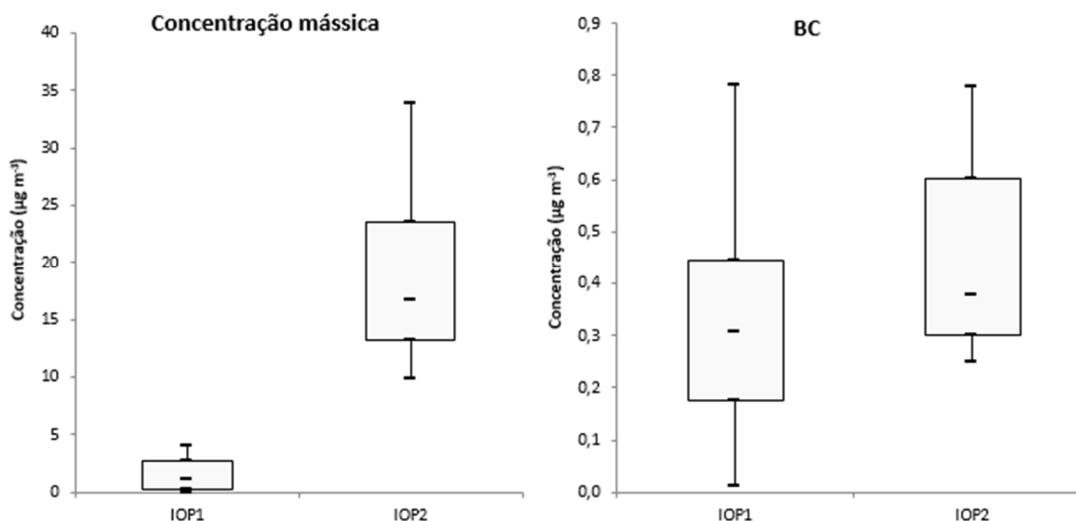


FIGURA 14 – GRÁFICOS BOXPLOT DE COMPARAÇÃO ENTRE IOP 1 E 2 COM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE $MP_{2,5}$ E DE BC ENCONTRADAS NO SÍTIO DE AMOSTRAGEM T3 - MANACAPURU (REPRESENTAÇÃO DOS VALORES MÁXIMOS, MÍNIMOS, 1º E 3º QUARTIS E MEDIANA). FONTE: A AUTORA.

Observando a Figura 14 nota-se que a concentração mássica apresenta maior variação entre as duas IOPs. Considerando que a IOP 1 ocorreu durante a estação chuvosa e que a IOP 2 ocorreu na seca o fato mostrado no boxplot pode ser justificado

pela remoção úmida de material particulado suspenso na atmosfera durante a estação chuvosa, IOP 1. Como já esclarecido, este processo ocorre devido ao impacto das gotas contra as partículas grossas ou da difusão na gota de chuva de partículas pequenas o suficiente acarretando no seu carregamento e remoção (YING, 2014; EPA, 2004).

A concentração mássica média de $MP_{2,5}$ encontrada durante a IOP 1 no sítio T3 foi de $1,6 \pm 2,0 \mu\text{g m}^{-3}$ sendo o valor máximo encontrado de $10,4 \pm 0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ e o valor mínimo de $0,003 \pm 0,01 \mu\text{g m}^{-3}$ enquanto na IOP 2 a concentração média foi de $22 \pm 15 \mu\text{g m}^{-3}$, a máxima de $68,8 \pm 0,01 \mu\text{g m}^{-3}$ e a mínima de $9,8 \pm 0,02 \mu\text{g m}^{-3}$. Comparando estes valores encontrados com outros estudos já feitos também em áreas de floresta, observados na Tabela 2, percebe-se em ambos valores similares para a estação chuvosa, porém menores para a estação seca.

TABELA 2 - RELAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE $MP_{2,5}$ ENCONTRADA EM OUTROS ESTUDOS FEITOS NA REGIÃO AMAZÔNICA. FONTE: AUTORA.

Pesquisa	Local	Concentração mássica de $MP_{2,5}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$)
ARTAXO et. al. (2013)	Amazônia central	$1,3 \pm 0,7$ (chuvosa) / $3,4 \pm 2,0$ (seca)
BARBOSA (2014)	Amazônia central	$1,6 \pm 1,0$ (chuvosa) / $2,4 \pm 1,3$ (seca)

Com relação ao BC, pode-se perceber que a concentração entre as duas IOPs praticamente não varia, enquanto a média da concentração encontrada durante o período chuvoso é de $0,3 \pm 0,2 \mu\text{g m}^{-3}$ a média para o período seco é de $0,5 \pm 0,3 \mu\text{g m}^{-3}$. Essa pequena diferença de concentração entre as estações pode ser também acarretada pela deposição úmida. Comparando estes valores com os mesmos estudos usados anteriormente, relacionados na Tabela 3, percebe-se a manutenção da mesma escala de grandeza.

TABELA 3 - RELAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BC ENCONTRADA EM OUTROS ESTUDOS FEITOS NA REGIÃO AMAZÔNICA. FONTE: AUTORA.

Pesquisa	Local	Concentração de BC ($\mu\text{g m}^{-3}$)
ARTAXO et. al. (2013)	Amazônia central	$0,1 \pm 0,08$ (chuvosa) / $0,23 \pm 0,15$ (seca)
BARBOSA (2014)	Amazônia central	$0,25 \pm 0,10$ (chuvosa) / $0,08 \pm 0,03$ (seca)

Os dados aqui quantificados estão de acordo com Martim (2010), a atmosfera amazônica em estação chuvosa se assimila a de oceanos remotos enquanto na estação seca é considerada muito poluída pelo aumento dos focos de queimada.

Além da comparação entre as IOPs no sítio de amostragem T3, a amostragem também aconteceu na cidade de Manaus durante a estação seca. Para a capital os valores médios encontrados para a concentração mássica e BC foram de $9 \pm 4 \mu\text{g m}^{-3}$ e $1,6 \pm 0,6 \mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente, sendo a concentração mássica máxima encontrada de $19,1 \pm 0,04 \mu\text{g m}^{-3}$ e a mínima de $1,8 \pm 0,01 \mu\text{g m}^{-3}$. Comparando estes valores com os encontrados no T3 durante o mesmo período, percebe-se que apesar da concentração mássica média em Manacapuru ser maior do que em Manaus a concentração média de BC encontrada é menor.

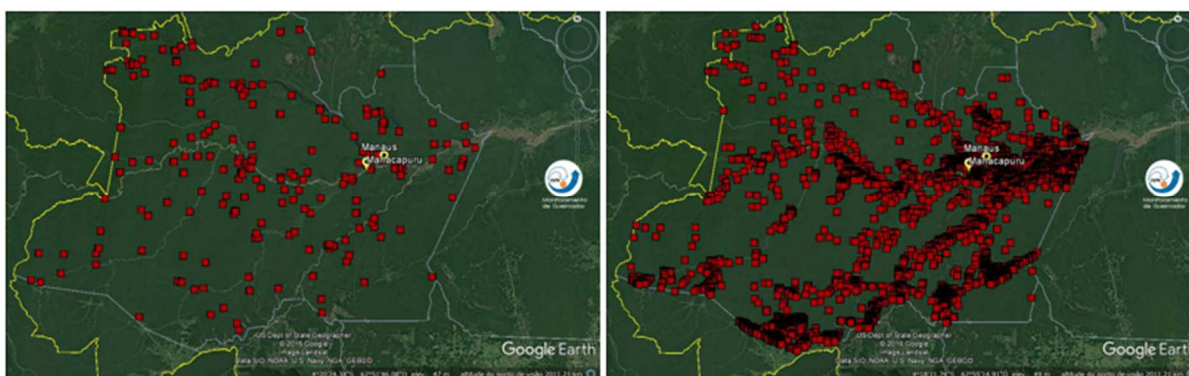


FIGURA 15 - COMPARAÇÃO DA QUANTIDADE DE FOCOS DE QUEIMADA ENTRE A IOP 1 (ESQUERDA) E A IOP 2 (DIREITA) NA AMAZÔNIA. FONTE: INPE.

Manaus e Manacapuru são representados na Figura 15 pelos pontos amarelos, sendo Manaus o ponto mais a leste. Ambas têm suas composições atmosféricas muito influenciadas pelas queimadas do entorno. O fato da concentração média de $\text{MP}_{2,5}$ encontrada ser maior em Manacapuru do que em Manaus possivelmente se dá pelo fato da primeira estar situada em uma fazenda próxima a região de floresta, tendo maior influência das queimadas. Mesmo Manacapuru sendo pouco urbanizada as fontes encontradas nas proximidades influenciam a composição atmosférica tanto quanto as fontes de um grande centro urbano. Já para a concentração média de BC a situação é a oposta já que a principal fonte desse composto é a queima de combustível fóssil. Como Manaus é um centro urbano com grande frota veicular a situação encontrada é esperada já que Manacapuru não é um centro urbano e possui menor frota veicular. A pequena concentração de BC

encontrada em Manacapuru pode ser relacionada com o ponto de amostragem, como na área há muitos equipamentos ligados e está próximo a uma rodovia como mostrado na figura 16, pode existir queima de combustível fóssil próximo ao ponto de amostragem.



FIGURA 16 - VISTA AÉREA DO PONTO DE AMOSTRAGEM T3. FONTE: STEPHEN SPRINGSTON.

Com o objetivo de verificar proporcionalmente a fração de BC presente na concentração mássica de $MP_{2,5}$ durante as IOPs, os resultados obtidos por transmitância e gravimetria respectivamente estão dispostos nas figuras 17, 18 e 19. A porcentagem indicada acima de cada coluna indica a fração de BC com relação à concentração total de $MP_{2,5}$ encontrada em cada data de amostragem.

Observando os gráficos relativos à IOP 1 e 2 em Manacapuru percebe-se que a porcentagem de concentração de BC encontrada com relação a concentração mássica de $MP_{2,5}$ é consideravelmente menor durante o segundo período de amostragem, ou seja, durante a estação seca a porcentagem de BC encontrado foi menor do que na estação chuvosa. Com o aumento das queimadas e consequente aumento da concentração mássica de $MP_{2,5}$ suspenso na atmosfera, a fração de BC presente no material particulado fica proporcionalmente reduzida. Nas figuras abaixo percebe-se que as concentrações mássicas encontradas durante a IOP1 em Manacapuru (Figura 17) têm o máximo de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ aproximadamente enquanto que durante a IOP2 na mesma cidade (Figura 18) o máximo é de aproximadamente $70 \mu\text{g m}^{-3}$. Como a porcentagem se dá em relação a concentração mássica em cada data, a menor porcentagem encontrada durante a IOP 2 não representa necessariamente uma concentração menor de BC já que a concentração mássica encontrada durante a estação seca é maior.

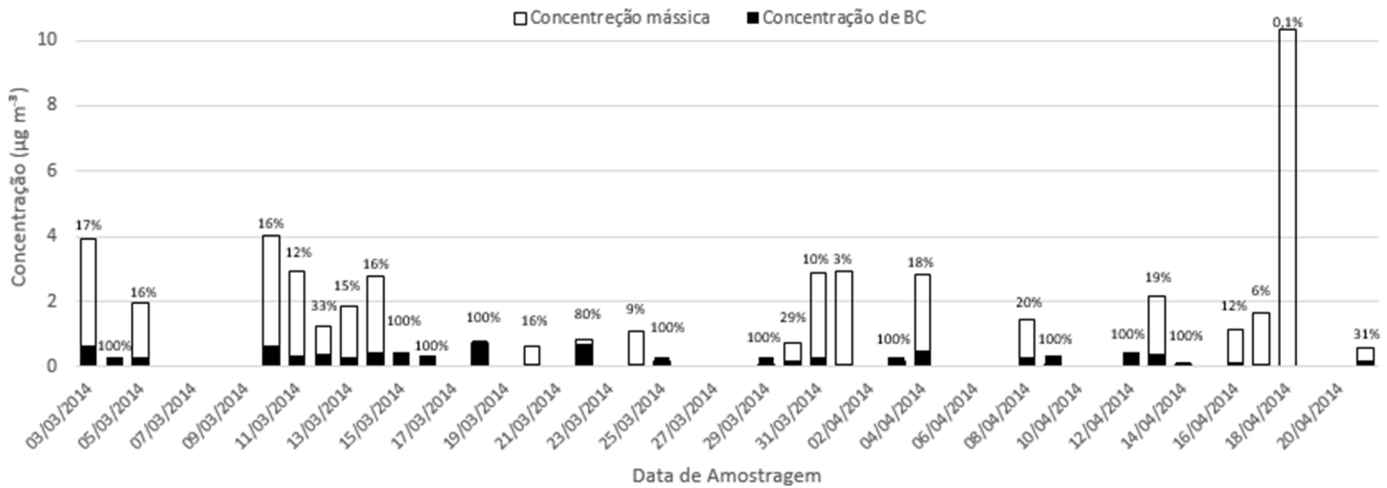


FIGURA 17 - RELAÇÃO PROPORCIONAL ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE BC (EM PRETO) E DA CONCENTRAÇÃO MÁSSICA (EM CINZA) DE MP_{2,5} DURANTE A IOP 1 NO SÍTIO DE AMOSTRAGEM T3 - MANACAPURU. FONTE: AUTORA.

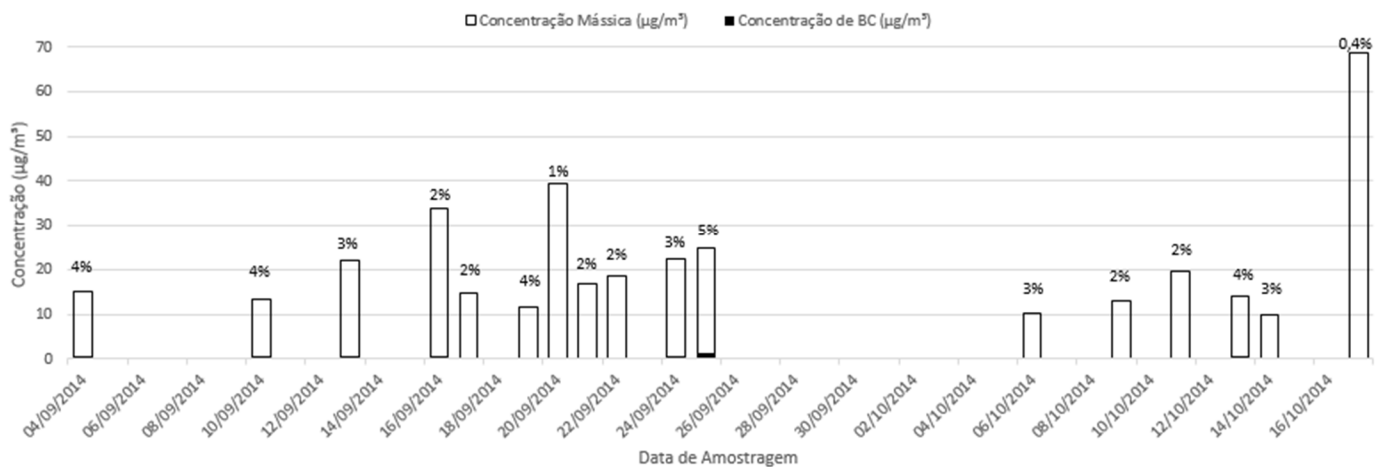


FIGURA 18 - RELAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE BC E DA CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE MP_{2,5} DURANTE A IOP 2 NO SÍTIO DE AMOSTRAGEM T3 - MANACAPURU. FONTE: AUTORA.

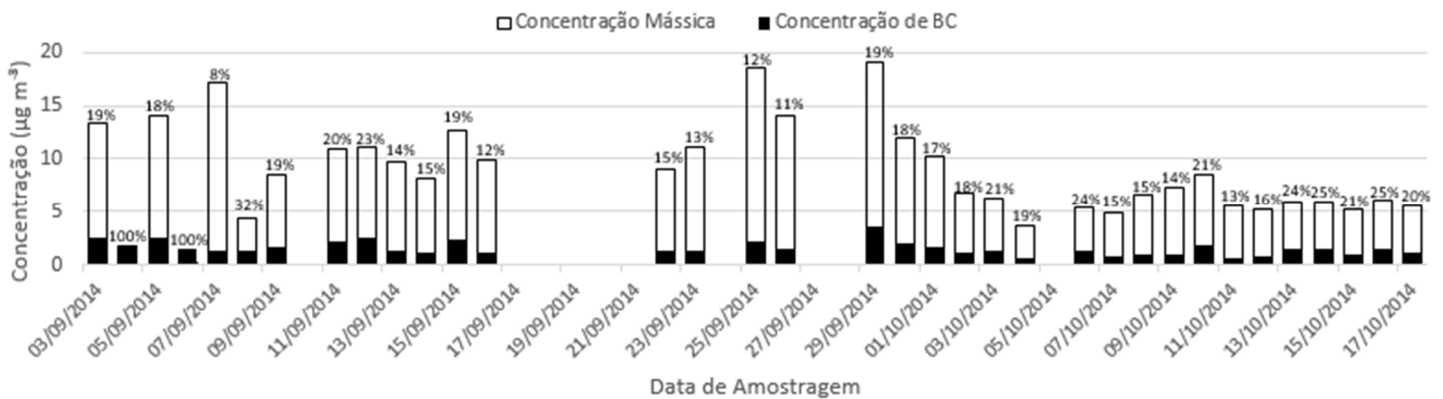


FIGURA 19 - RELAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE BC E DA CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE MP_{2,5} DURANTE A IOP 2 NA CIDADE DE MANAUS. FONTE: AUTORA.

Comparando, no entanto, os dois sítios de amostragem durante a IOP2, Manaus e T3, há uma maior fração de BC em Manaus. Situação esta já esperada considerando que o carbono negro é uma fração proveniente da queima de combustíveis fósseis, e que a frota veicular desta cidade é muito maior do que a de Manacapuru, representando uma maior influência sobre a concentração mássica de $MP_{2.5}$. Os valores de 100% observados nos dias 4 e 6 de setembro podem ter sido registrados por consequência de algum evento específico ocorrido nestes dias, já que haviam geradores de energia próximos aos sítios de amostragens e vias de tráfego, por exemplo.

4.4 ÍONS SOLÚVEIS

Para a determinação da composição solúvel do $MP_{2.5}$ nos locais de amostragem a cromatografia de íons foi utilizada. Os resultados encontrados para cada uma das IOPs e locais de amostragem, separados em ânions e cátions, estão apresentados nas Figuras 20 a 25.

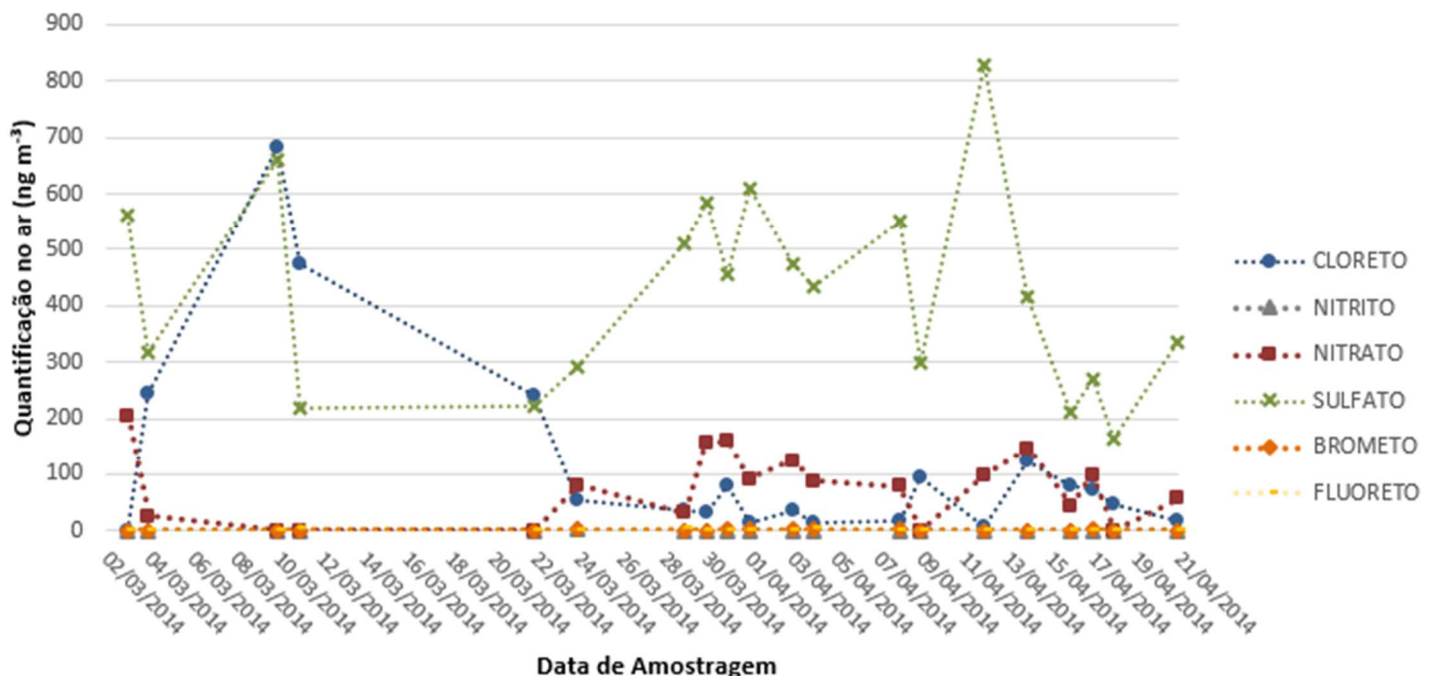


FIGURA 20 - QUANTIFICAÇÃO DE ÂNIONS SOLÚVEIS DURANTE A IOP1 NO T3. FONTE: A AUTORA.

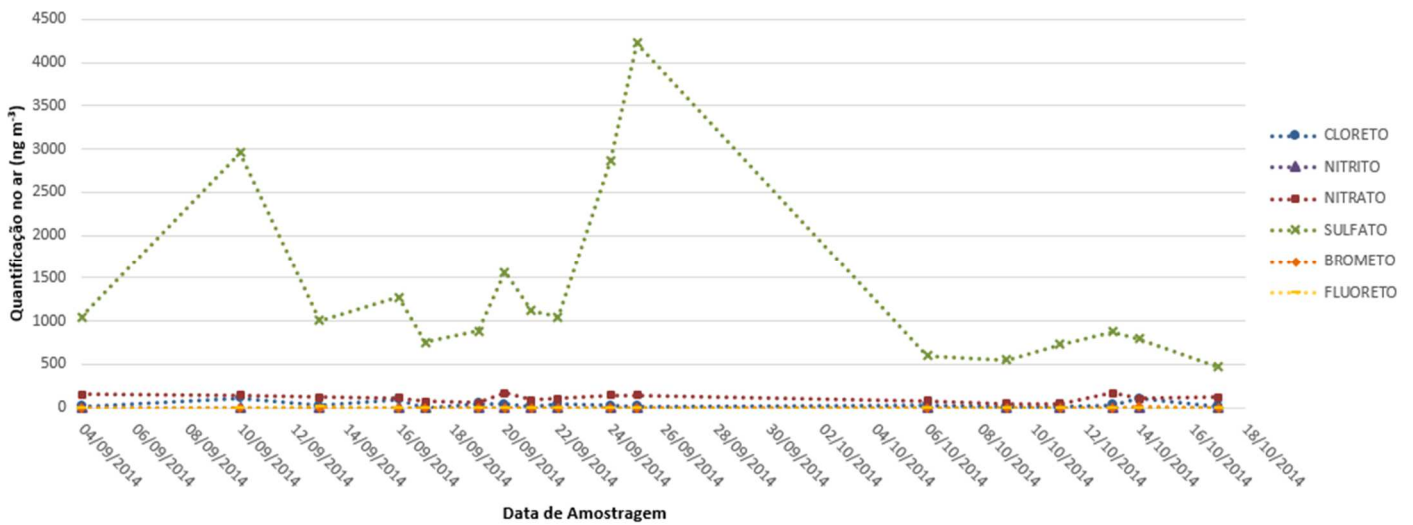


FIGURA 21 - QUANTIFICAÇÃO DE ÂNIONS SOLÚVEIS DURANTE A IOP2 NO T3. FONTE: A AUTORA.

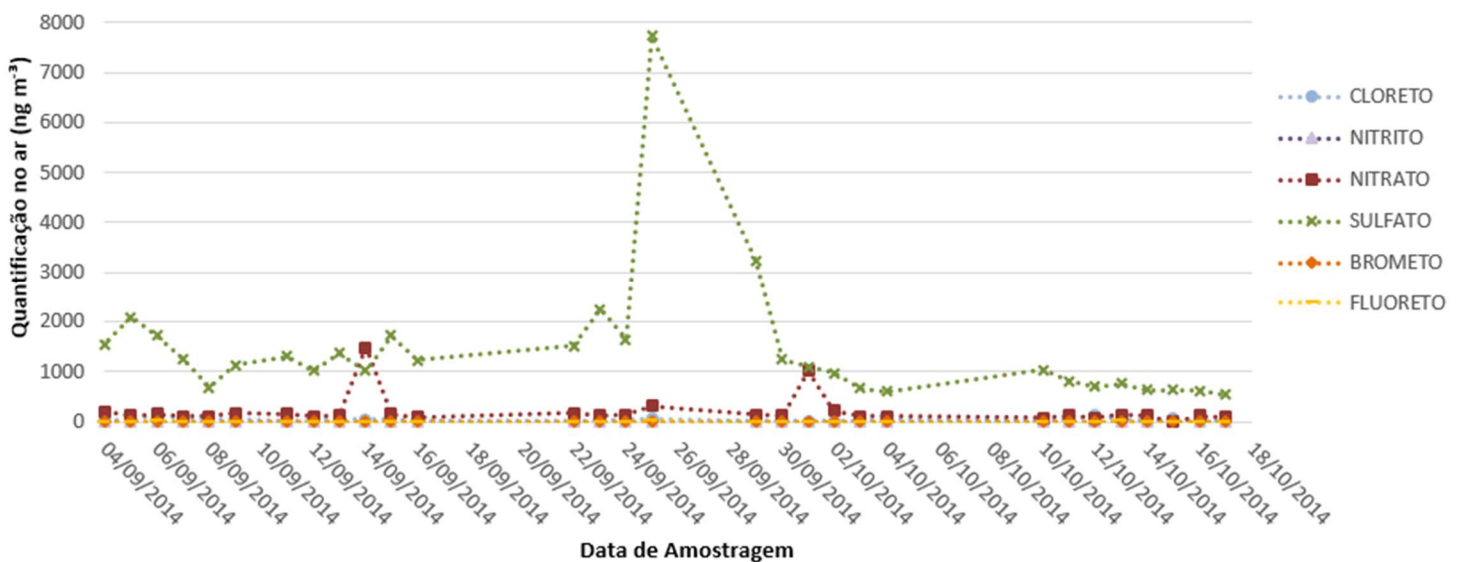


FIGURA 22 - QUANTIFICAÇÃO DE ÂNIONS SOLÚVEIS DURANTE A IOP2 EM MANAUS. FONTE: A AUTORA.

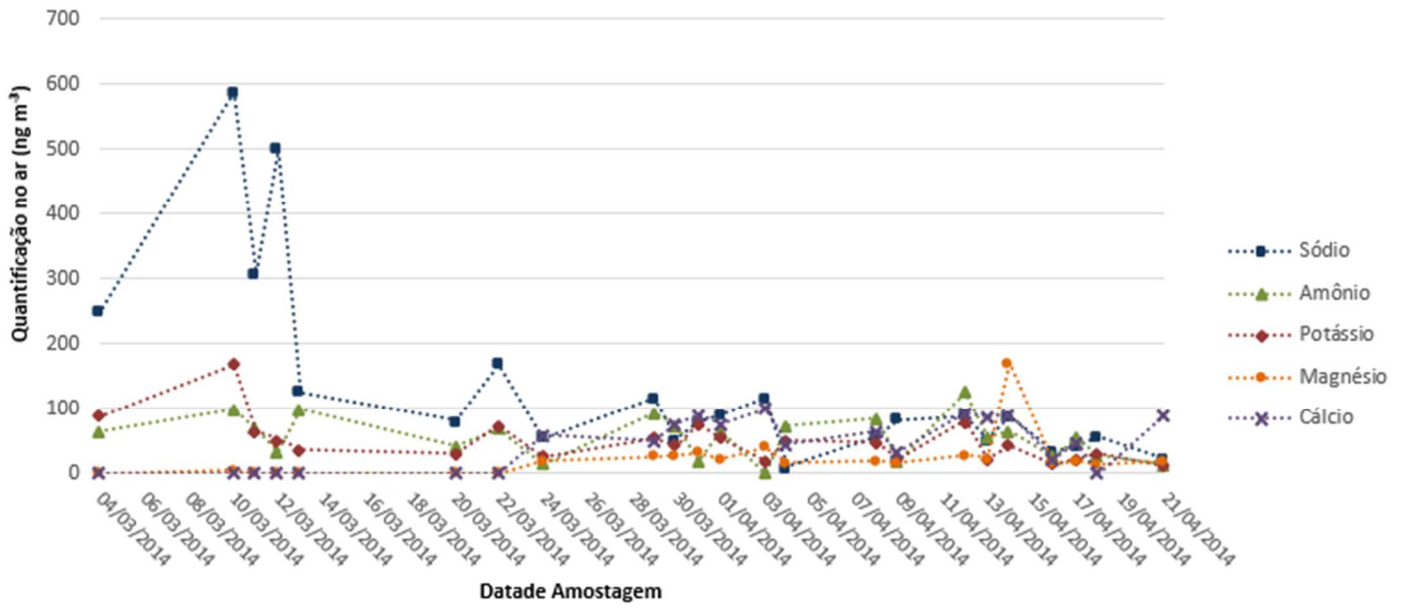


FIGURA 23 - QUANTIFICAÇÃO DE CÁTIONS SOLÚVEIS DURANTE A IOP1 NO T3. FONTE: A AUTORA.

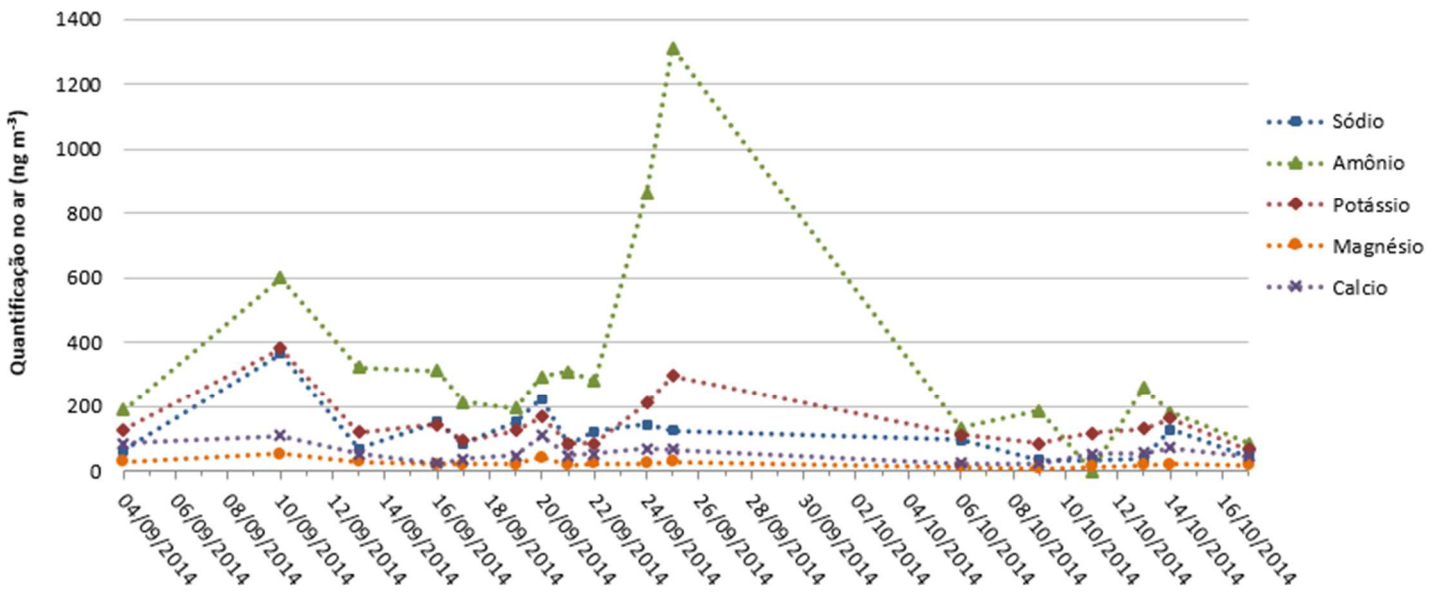


FIGURA 24 - QUANTIFICAÇÃO DE CÁTIONS SOLÚVEIS DURANTE A IOP2 NO T3. FONTE: A AUTORA.

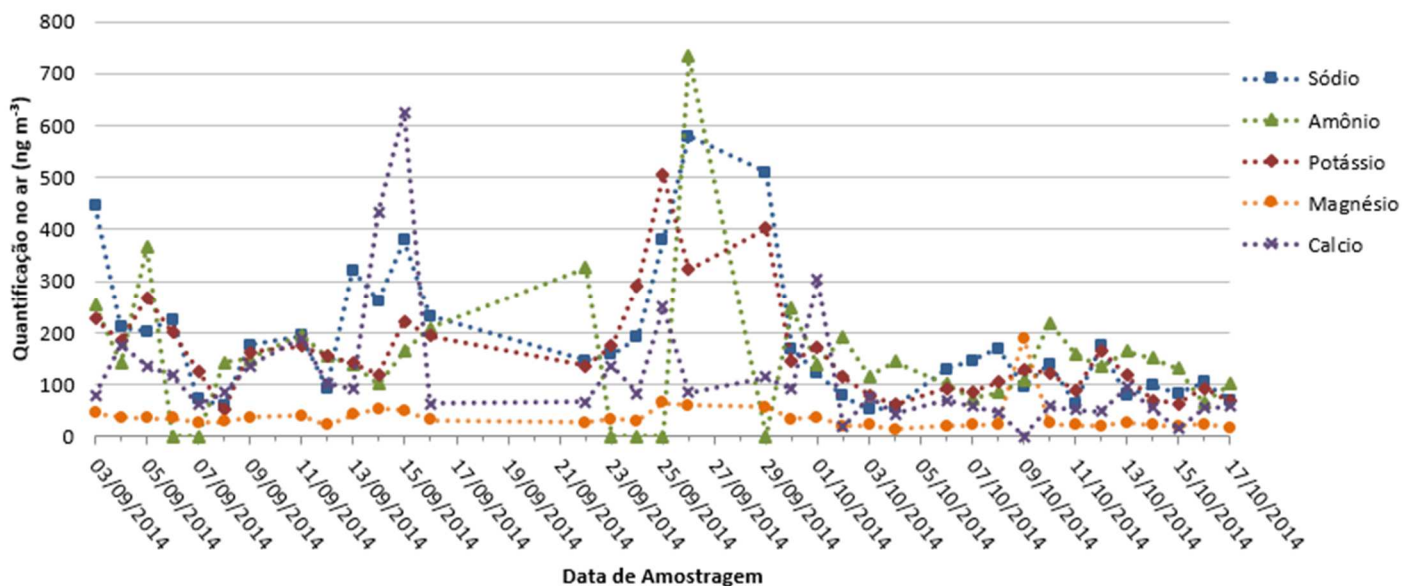


FIGURA 25 - QUANTIFICAÇÃO DE CÁTIONS SOLÚVEIS DURANTE A IOP2 EM MANAUS. FONTE: A AUTORA.

A diferença de comportamento com relação ao sulfato é notada entre as figuras 20, 21 e 22, principalmente nos eventos atípicos do dia 10 e 25 de setembro durante a IOP 2. Para os mesmos dias percebe-se também um pico para o amônio nas duas cidades. Esta correlação é explicada detalhadamente mais para frente, mas possivelmente está relacionada com o aumento do número de queimadas na região amazônica já que os dois compostos são traçadores de queimada (YAMASOE *et. al.*, 2000; FORTI *et. al.*, 1990, da ROCHA *et. al.*, 2012).

Para os ânions, nas três figuras é possível notar que os íons brometo, fluoreto e nitrito tiveram baixas concentrações se comparados aos outros íons enquanto cloreto e nitrato tiveram concentrações intermediárias dentre os íons. Percebe-se também, que durante a IOP 1 no sítio T3, em Manacapuru, as variações das concentrações dos ânions em geral foram mais homogêneas do que na amostragem durante a IOP 2 tanto em Manaus quanto no T3 já que o sulfato se destacou na estação seca.

Com relação aos cátions, a distribuição da concentração se destacou particularmente com relação ao sódio no início da IOP 1 no sítio de amostragem T3 e o amônio durante a IOP 2. A principal fonte de sódio é o transporte de partículas provenientes de regiões oceânicas (SANTOS, 2012). Analisando as trajetórias apresentadas na figura 12 percebe-se que as massas de ar são provenientes de noroeste, podendo carregar partículas do oceano Atlântico para dentro do continente,

o que pode explicar a maior concentração de sódio nessa região no período de amostragem.

Comparando os gráficos referentes às cidades de Manaus e Manacapuru durante a IOP 2 percebe-se que para a cidade de Manaus as concentrações são em geral maiores do que as mesmas na cidade de Manacapuru, em especial para cálcio e sódio. Como a principal fonte de sódio são as partículas marinhas, spray ou sal marinho e de cálcio a ressuspensão de poeira do solo (MARTIN et. al., 2010; FORTI et. al., 1990), analisando a Figura 13, percebe-se que a tendência das massas de ar continua sendo a de trazer partículas do oceano para o continente, contribuindo para o aumento da concentração desses íons nas cidades amostradas. O fato da concentração ser maior em Manaus do que em Manacapuru pode estar relacionada à distância de ambas as cidades do mar. Para o cálcio, estando na estação seca é esperado que haja uma maior ressuspensão de poeira do solo já que este está seco.

Alguns picos de nitrato são observados na cidade de Manaus, o que não ocorre em Manacapuru durante a IOP2. A principal fonte de nitrato é a oxidação de óxidos de nitrogênio, cujas fontes são principalmente a queima de óleo, diesel, gasolina e madeira (EPA, 2004), o que justifica os picos ocorrerem na cidade de Manaus onde a frota veicular é mais expressiva, diferente do que ocorre em Manacapuru.

Os boxplot (Figura 26) para cada analito facilitam a visualização do comportamento para cada estação.

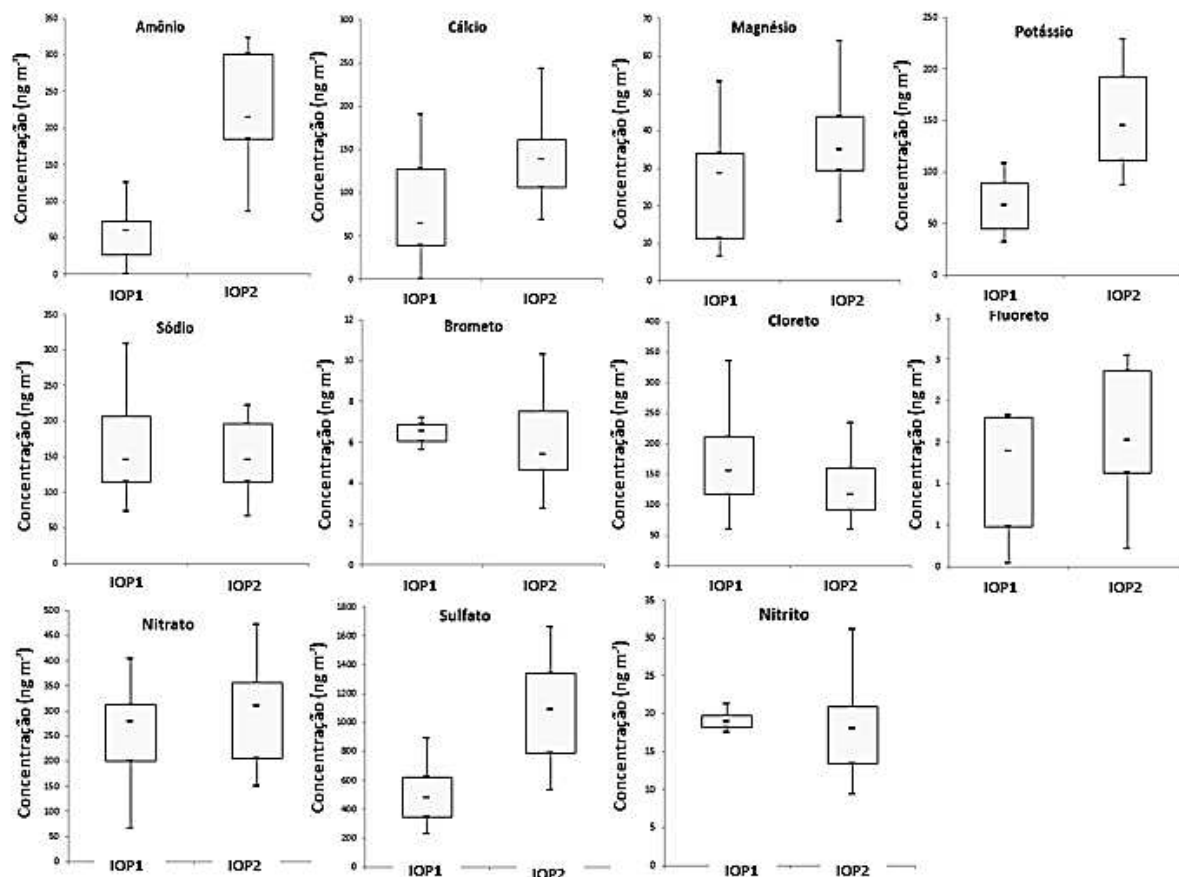


FIGURA 26 - BOXPLOT DE COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ÍONS SOLÚVEIS ENTRE A IOP 1 E 2 NO T3. FONTE: A AUTORA.

Pode-se perceber maior variação nos íons amônio, potássio e sulfato. Em todos os casos havendo um aumento na concentração durante a IOP2, estação seca. A principal fonte destes íons, como já citado, é queima de biomassa e de combustíveis fósseis (SANTOS, 2012; VIEIRA FILHO, 2012; LEAL, 2004). Tratando-se da estação seca, o aumento de amônio e potássio já eram esperados, sendo potássio um traçador de queimadas e o amônio proveniente principalmente da amônia NH_3 que por sua vez tem como principais fontes a queima de biomassa e combustíveis fósseis, o aumento é esperado devido ao aumento também dos focos de queimadas na região (Figura 15). Outro ponto que pode ter contribuído para a redução da concentração do amônio na estação chuvosa é a maior remoção deste por via úmida. A mesma causa pode ser atribuída ao sulfato, sendo também um traçador de queimadas, a maior concentração na estação seca pode estar relacionada com a menor deposição úmida (YAMASOE *et. al.*, 2000; da ROCHA *et. al.*, 2012; FELIX e CARDOSO, 2004).

Para melhor visualização entre esses três íons, potássio, amônio e sulfato entre as cidades de Manacapuru e Manaus durante a IOP 2 o gráfico de colunas foi usado (Figura 27).

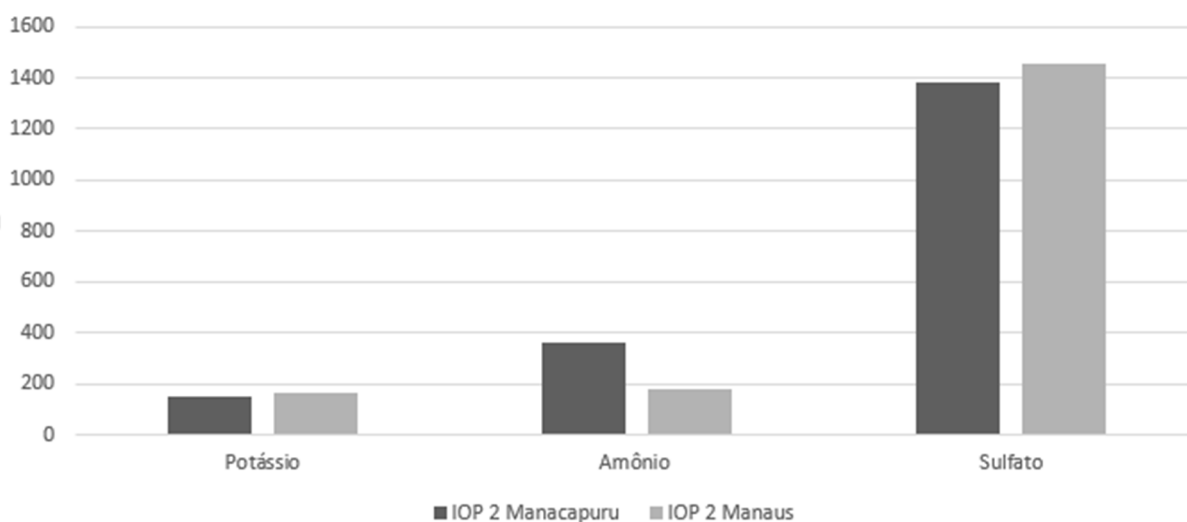


FIGURA 27 - VALORES MÉDIOS DOS ÍONS POTÁSSIO, AMÔNIO E SULFATO ENTRE AS CIDADES DE MANAUS E MANACAPURU DURANTE A IOP2. FONTE: A AUTORA.

Percebe-se que as concentrações de potássio e sulfato foram maiores em Manaus do que em Manacapuru enquanto o oposto ocorreu com a de amônio. As altas concentrações de amônio mostrados nas figuras 24 e 25 influenciaram significativamente para que fossem encontradas concentrações maiores em Manacapuru do que em Manaus devido ao aumento no número de queimadas. Fato esse que pode estar relacionada ao fato de que as principais fontes deste composto podem ser tanto a queima de biomassa, pode-se observar na figura. As concentrações com relação a potássio e sulfato, apesar de maiores em Manaus, não tem grandes diferenças para as duas cidades. A concentração elevada de sulfato com relação aos outros compostos pode estar relacionada com os picos mostrados nas figuras 21 e 22. Tais eventos atípicos são estudados mais detalhadamente na seção 4.5.

As tabelas 4, 5 e 6 apresentam as concentrações médias encontradas neste estudo para cada íon solúvel, IOP e localidade estudada assim como seus respectivos valores de máximo e mínimo.

TABELA 4 - VALORES DE CONCENTRAÇÃO MÉDIA, MÁXIMA E MÍNIMA ENCONTRADOS NESTE ESTUDO COM RELAÇÃO A ESTAÇÃO CHUVOSA EM MANACAPURU. FONTE: A AUTORA.

Íons	Média (ng m ⁻³)	Máxima (ng m ⁻³)	Mínima (ng m ⁻³)
Sódio	135 ± 145	588 ± 27	10 ± 15
Amônio	55 ± 32	125 ± 1	1,0 ± 0,3
Potássio	50 ± 33	168 ± 5	11 ± 0,3
Magnésio	27 ± 36	170 ± 1	0,04 ± 0,2
Cálcio	65 ± 29	100 ± 9	0,4 ± 1,2
Fluoreto	1,6 ± 1,5	5,6 ± 0,1	0,04 ± 0,02
Cloreto	124 ± 177	681 ± 4	6 ± 1
Nitrito	0,5 ± 0,4	1,7 ± 0,1	0,08 ± 0,37
Brometo	0,9 ± 0,4	1,6 ± 0,05	0,2 ± 0,1
Nitrato	99 ± 51	205 ± 5	25 ± 7
Sulfato	420 ± 177	828 ± 18	162 ± 0,6

TABELA 5 - VALORES DE CONCENTRAÇÃO MÉDIA, MÁXIMA E MÍNIMA ENCONTRADOS NESTE ESTUDO COM RELAÇÃO A ESTAÇÃO SECA EM MANACAPURU. FONTE: A AUTORA.

Íons	Média (ng m ⁻³)	Máxima (ng m ⁻³)	Mínima (ng m ⁻³)
Sódio	115 ± 82	364 ± 15	35 ± 3
Amônio	359 ± 317	1312 ± 8	86 ± 3
Potássio	148 ± 81	380 ± 9	67 ± 4
Magnésio	24 ± 11	53 ± 1	9,1 ± 0,4
Cálcio	58 ± 25	109 ± 2	24 ± 3
Fluoreto	1,8 ± 1,1	5,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1
Cloreto	37 ± 36	116 ± 2	2 ± 0,7
Nitrito	0,9 ± 0,8	3,3 ± 0,2	0,2 ± 0,05
Brometo	1,2 ± 1,1	4,6 ± 0,2	0,4 ± 0,01
Nitrato	107 ± 40,6	167 ± 0,5	47 ± 1
Sulfato	1339 ± 1029	4222 ± 116	470 ± 2

TABELA 6 - VALORES DE CONCENTRAÇÃO MÉDIA, MÁXIMA E MÍNIMA ENCONTRADOS NESTE ESTUDO COM RELAÇÃO A ESTAÇÃO SECA EM MANAUS. FONTE: A AUTORA.

Íons	Média (ng m ⁻³)	Máxima (ng m ⁻³)	Mínima (ng m ⁻³)
Sódio	184 ± 131	578 ± 10	50 ± 2
Amônio	179 ± 124	734 ± 10	65 ± 0,7
Potássio	162 ± 97	504 ± 24	51 ± 2
Magnésio	36 ± 29	189 ± 0,1	14 ± 0,4
Cálcio	119 ± 121	626 ± 10	18 ± 5
Fluoreto	3 ± 5	19 ± 0,1	0,3 ± 0,01
Cloreto	41 ± 29	133 ± 1	13 ± 0,9
Nitrito	0,9 ± 1	3,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1
Brometo	1,5 ± 1	4,7 ± 0,2	0,03 ± 0,08
Nitrato	210 ± 294	1488 ± 2	67 ± 2
Sulfato	1452 ± 1315	7728 ± 266	537 ± 3

Comparando as concentrações encontradas neste estudo e no estudo de Barbosa (2014), relacionadas nas tabelas 7 e 8, é possível observar que para a maioria dos íons, em uma ou ambas as estações, houve variação na grandeza das concentrações médias encontradas. Para o sítio de amostragem T3, Manacapuru, os íons amônio, potássio, sulfato, cloreto, cálcio e brometo apresentaram grandeza 10 vezes maior do que no estudo anterior na estação seca, enquanto os íons magnésio, e nitrato apresentaram concentrações médias 100 vezes maiores do que Barbosa (2014) encontrou na amostragem em região de floresta em ambas estações. O fato das concentrações encontradas neste estudo serem maiores do que as encontradas por Barbosa (2014) se dá pelo fato de que a região de amostragem em que o estudo anterior foi conduzido se tratava de um ambiente de floresta com a mínimo influência humana, longe de urbanização, diferente do que ocorreu neste estudo, cujo ponto de amostragem T3 estava próximo à um pequeno centro urbano com vias de tráfego próximas e conseqüente influência humana.

TABELA 7 - COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE CONCENTRAÇÃO MÉDIA DOS ÍONS SOLÚVEIS ENCONTRADOS PARA CADA ESTAÇÃO NO MUNICÍPIO DE MANACAPURU NESTE ESTUDO E EM REGIÃO DE FLORESTA EM ESTUDOS ANTERIORES. FONTE: A AUTORA

Íons	Presente Estudo (ng m ⁻³)		Barbosa (2014) (ng m ⁻³)
	Estação Chuvosa	Estação Seca	Estação Chuvosa e Seca
Sódio	135 ± 145	115 ± 82	166 ± 231
Amônio	55 ± 32	359 ± 317	44 ± 46
Potássio	50 ± 33	148 ± 81	48 ± 60
Magnésio	27 ± 36	24 ± 11	0,8 ± 0,7
Cálcio	65 ± 29	58 ± 25	3,9 ± 3,5
Fluoreto	1,6 ± 1,5	1,8 ± 1,1	4,9 ± 8,3
Cloreto	124 ± 177	37 ± 36	288 ± 584
Nitrito	0,5 ± 0,4	0,9 ± 0,8	0,6 ± 0,5
Brometo	0,9 ± 0,4	1,2 ± 1,1	0,4 ± 0,6
Nitrato	99 ± 51	107 ± 41	1,8 ± 2,7
Sulfato	420 ± 177	1339 ± 1029	165 ± 244

Para a cidade de Manaus, como mostrado na tabela 8, os íons sódio, amônio, potássio e brometo foram encontrados na mesma grandeza pelo presente estudo e por Barbosa (2014), enquanto o íon magnésio, cálcio, nitrato, cloreto e sulfato apresentaram concentrações médias 10 vezes maior e o íon fluoreto e nitrito grandeza 10 vezes menor.

TABELA 8 - COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE CONCENTRAÇÃO MÉDIA DOS ÍONS SOLÚVEIS ENCONTRADOS NA ESTAÇÃO SECA NO MUNICÍPIO DE MANAUS NESTE ESTUDO E EM ESTUDOS ANTERIORES. FONTE: A AUTORA

Íons	Presente Estudo (ng m ⁻³)	Barbosa (2014) (ng m ⁻³)
	Estação Seca	Estação Seca
Sódio	184 ± 131	304 ± 204
Amônio	179 ± 124	288 ± 116
Potássio	162 ± 97	151 ± 97
Magnésio	36 ± 29	3,1 ± 3,0
Cálcio	119 ± 121	20 ± 20
Fluoreto	3 ± 5	22 ± 37
Cloreto	41 ± 29	488 ± 524
Nitrito	0,9 ± 1	2,7 ± 2,8
Brometo	1,5 ± 1	2,9 ± 4,3
Nitrato	210 ± 294	16 ± 70
Sulfato	1452 ± 1315	582 ± 377

Analisando a concentração média relativa dos íons solúveis em cada uma das IOPs e sítios de amostragem, como mostrado na figura 28, percebe-se que em todas as situações o íon predominante é o sulfato. Fato este que pode ser explicado pela queima significativa de biomassa pelas queimadas.

A concentração relativa dos íons entre Manaus e Manacapuru durante a IOP 2 não teve uma variação significativa, enquanto que se compararmos as duas IOPs em Manacapuru pode-se perceber um aumento de 18% na concentração do íon sulfato, uma diminuição de 11% na concentração de cloreto e de 9% na concentração de sódio. O aumento do sulfato pode ser explicado pela diminuição da deposição úmida, já a diminuição do íon cloreto e sódio pode estar relacionada à variação dos ventos predominantes. Durante a IOP1, a contribuição das massas de ar veio principalmente de nordeste, onde se encontra o oceano Atlântico, enquanto na IOP2 houve, além da contribuição de massas de ar do noroeste, a influência de ventos advindos do interior do continente, diminuindo a contribuição de partículas marinhas na concentração média relativa observada nesse período. A proporção entre sódio e cloreto para a IOP1 é de 1,09 enquanto para a IOP2 em Manacapuru é de 3,14 e em Manaus de 4,54. Levando em consideração que quanto mais próxima da unidade essa

proporção for, maior a contribuição marítima na composição atmosférica e observando as rosas do vento e trajetórias já observadas, pode-se notar que durante a IOP1 esta influência foi maior do que durante a IOP2, sendo o sódio e o cloreto presentes na atmosfera durante a estação seca provenientes de outras fontes (da ROCHA, 2012).

É importante também analisar a variação do íon amônio que aumentou em 10% a sua contribuição em Manacapuru durante a IOP2. Tal aumento pode ser um indicativo para o aumento das queimadas como mostrado na figura 15 já que uma das principais fontes desse composto é a queima de biomassa e a deposição é mais eficaz por via úmida. Nitrato e cálcio baixaram sua contribuição em 5% e 3% respectivamente, provavelmente devido ao aumento da deposição úmida.

Quanto aos íons brometo, fluoreto e nitrito em ambas as situações, as concentrações relativas encontradas foram muito pequenas, não chegando nem a 0,2%, mostrando que não há fontes significativas. Para a IOP1 em Manacapuru a porcentagem do íon brometo foi de 0,09%, para fluoreto 0,16% e para nitrito de 0,05% enquanto que para o mesmo local na IOP2 as porcentagens foram 0,05%, 0,08% e 0,04% respectivamente. Para Manaus na IOP2 as porcentagens foram 0,06% para íon brometo, 0,13% para íon fluoreto e 0,04% para o íon nitrito.

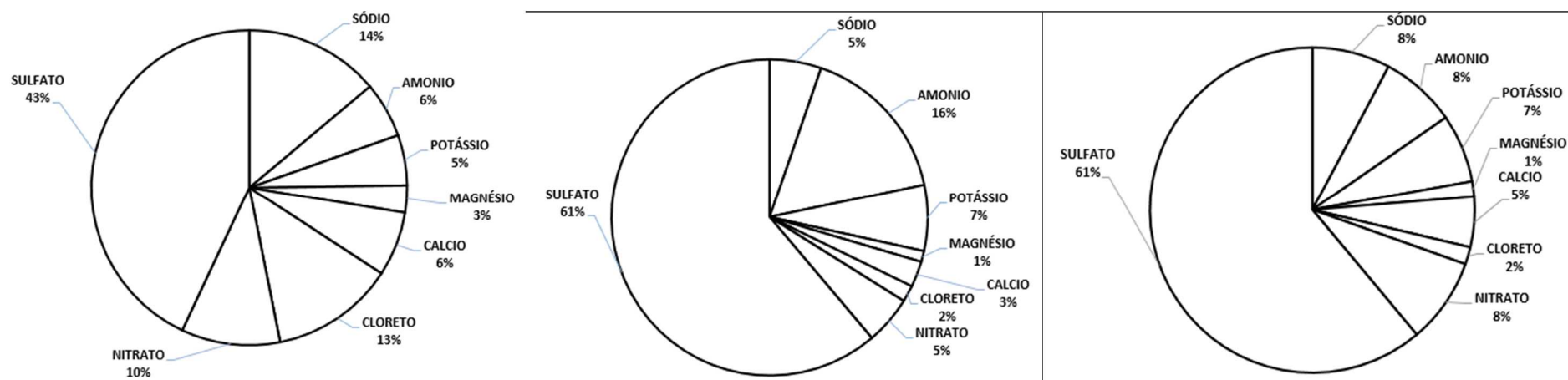


FIGURA 28 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA RELATIVA DE ÍONS SOLÚVEIS IOP 1 MANACAPURU (ESQUERDA), IOP 2 MANACAPURU (MEIO) E IOP 2 MANAUS (DIREITA). FONTE: A AUTORA

A relação entre a concentração média de cátions e ânions também foi realizada para analisar o balanço iônico. O quociente entre o somatório de cátions e ânions encontrados para a IOP1 em Manacapuru foi de 1,13 enquanto para a IOP2 na mesma localidade 1,09 e pra Manaus na IOP2, 0,89. Os três valores encontrados estão próximos da unidade, indicando que não há um grande déficit de cátions ou ânions nas localidades, não estabelecendo uma atmosfera com características muito ácidas ou alcalinas. A diferença entre os somatórios pode estar relacionada com algum íon não mensurado como o carbonato e o bicarbonato, principalmente na situação encontrada em Manacapuru onde há um déficit de ânions. Para Manaus, onde há uma deficiência de cátions, a causa pode ser atribuída ao íon H^+ , também não mensurado neste estudo (da ROCHA, 2012).

4.5 EVENTOS ATÍPICOS

Com o intuito de observar mais detalhadamente os eventos atípicos ocorridos nos dias 10 e 25 de setembro de 2014 mostrados nas Figuras 21 e 22 pelos picos de sulfato e amônio, duas novas figuras foram elaboradas para cada um dos dias (Figuras 29 e 30) com as rosas dos ventos sobrepostas aos mapas de queimadas na região para o mesmo período, levando em consideração o horário de início e término da amostragem. Observa-se que a direção preferencial do vento coincide com locais onde ocorreu grande número de queimadas, corroborando a hipótese de que os picos de sulfato e amônio tem como fonte os focos de queimada na região. Segundo Yamasoe et. al. (2000), o sulfato é um indicador de queimada de biomassa, principalmente na Amazônia. O pico de amônio ocorrido no mesmo período pode ser justificado da mesma forma, já que uma de suas principais fontes é a queima de biomassa (FORTI et. al., 1990, da ROCHA et. al., 2012).

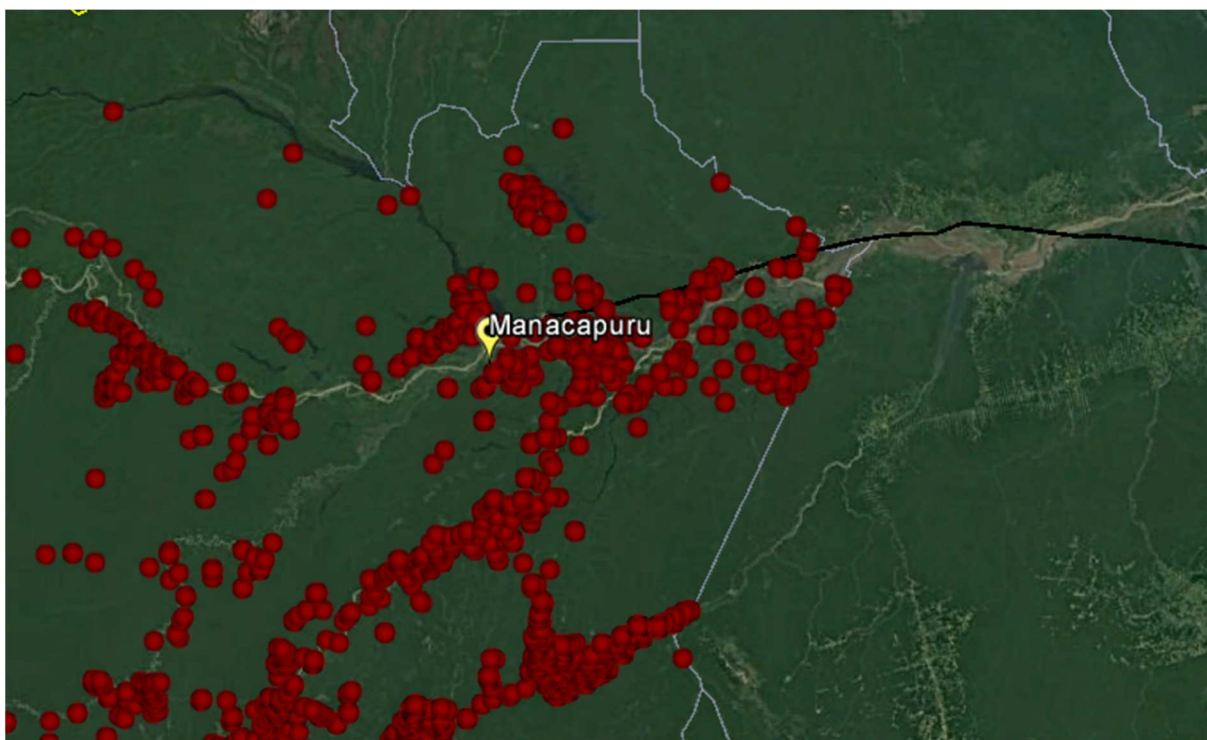


FIGURA 29- SOBREPOSIÇÃO DA ROSA DOS VENTOS EM BRANCO REFERENTE AO DIA 10/09/2014 NO PONTO T3 NO MAPA DE QUEIMADAS PARA O PERÍODO. FONTE: INPE.

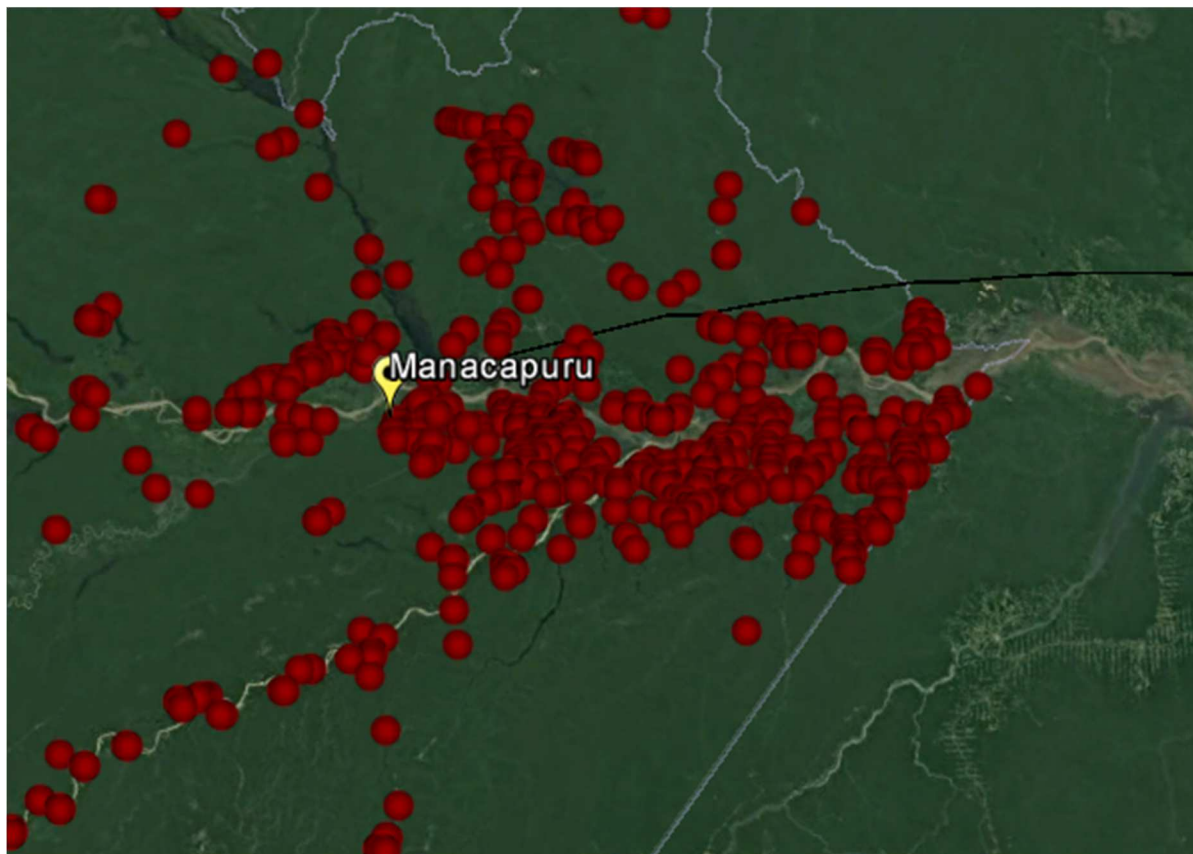


FIGURA 30 - SOBREPOSIÇÃO DA ROSA DOS VENTOS EM BRANÇO REFERENTE AO DIA 25/09/2014 NO PONTO T3 NO MAPA DE QUEIMADAS PARA O PERÍODO. FONTE: INPE.

Analisando, por sua vez, as condições meteorológicas com base na amostragem de água da chuva feita por Kurzlop (2016), percebe-se que choveu nos dois dias, indicando que mesmo com a remoção úmida de particulado da atmosfera, ainda houveram altas concentrações dos compostos em suspensão, o que pode ser explicado pelo fato das queimadas serem contínuas, tornando a taxa de deposição úmida pequena se comparada a taxa de emissão de partículas pelos focos de queimada.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Durante os dois períodos de amostragem, estação seca e chuvosa, filtros de polycarbonato foram amostrados em Manaus e no sítio do projeto GoAmazon, e posteriormente a análise gravimétrica, transmitância e cromatografia iônica foram realizados com o intuito de obter a concentração mássica de $MP_{2,5}$, a concentração de carbono negro e a composição dos íons solúveis presentes em cada um dos filtros, respectivamente. Com isso foi possível caracterizar quimicamente a fração de interesse do material particulado de acordo com a sazonalidade da região.

A concentração mássica média de $MP_{2,5}$ encontrada durante a IOP 1 na cidade de Manacapuru foi de $1,6 \pm 2,0 \mu\text{g m}^{-3}$ enquanto na IOP 2 foi $22 \pm 15 \mu\text{g m}^{-3}$. Para a cidade de Manaus durante a estação seca a concentração mássica de $MP_{2,5}$ encontrada foi de $9 \pm 4 \mu\text{g m}^{-3}$ estando os dados de acordo com estudos anteriores realizados na mesma região.

Quanto à concentração média de carbono negro a variação entre as duas IOPs é sutil, sendo de $0,3 \pm 0,2 \mu\text{g m}^{-3}$ no período chuvoso e de $0,5 \pm 0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ no período de seca. Por sua vez, em Manaus durante a IOP2 a concentração média encontrada foi de $1,6 \pm 0,6 \mu\text{g m}^{-3}$. Os valores aqui encontrados mantêm a mesma escala de valores já encontrados na literatura.

A maior variação entre os íons solúveis analisados para a IOP 1 e 2 em Manacapuru foram amônio, potássio e sulfato. Sendo suas respectivas concentrações de 55 ± 32 , 50 ± 33 e $420 \pm 177 \text{ ng m}^{-3}$ para a estação chuvosa e 359 ± 317 , 148 ± 81 e $1339 \pm 1029 \text{ ng m}^{-3}$ para a estação seca. Comparando, por sua vez, os municípios de Manaus e Manacapuru para estes três íons, percebe-se que a concentração de potássio foi maior na capital enquanto o oposto ocorreu para os íons amônio e sulfato. Analisando os dados encontrados e a literatura é possível perceber que houve uma certa variação entre as escalas de grandeza. A análise do balanço iônico mostrou que não há um déficit significativo de cátions ou ânions nas localidades, havendo um pequeno déficit de ânions para a cidade de Manacapuru e de cátions na cidade de Manaus.

A variação na direção das massas de ar entre as IOPs, sendo a contribuição predominante na IOP1 daquelas provenientes do oceano Atlântico e na IOP2 a contribuição também de massas de ar advindos do interior do continente,

mostrou certa influência na concentração dos íons solúveis encontrados apesar das baixas velocidades do vento. A proporção entre sódio e cloreto para a IOP1 é de 1,09 enquanto para a IOP2 em Manacapuru é de 3,14 e em Manaus de 4,54. Quanto ao transporte de particulado de Manaus para Manacapuru não foi possível estabelecer uma relação segura, necessitando de estudos futuros.

REFERÊNCIAS

ALVEZ, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 5, p. 859-870, 2005.

ANDREAE, M. O. Aerosols before pollution. **Science**, v. 315, n. 5808, p. 50-51, 2007.

ANDREAE M. O.; ARTAXO P.; FISCHER J.; FREITAS S. R.; GREGOIRE J. M.; HANSEL A.; HOOR P.; KORMANN R.; KREJCI R.; LANGE.; LELIEVELD J.; LINDINGER W.; LONGO K.; PETERS W.; RÉUS M.; SCHEEREN B.; DIAS MAFS.; STROM J.; VAN VELTHOVEN P. F. J.; WILLIAMS J. Transport of biomass burning smoke to the upper troposphere by deep convection in the equatorial region. **Geophysical Research Letter**, v. 28, p. 951-954, 2001.

ANDREAE M. O. Correlation between cloud condensation nuclei concentration and aerosol optical thickness in remote and polluted regions. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, p. 543–556, 2009.

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: 01/11/2016.

ARTAXO P.; MARTINS J. V.; YAMASOE M. A.; PROCOPIO A. S.; PAULIQUEVIS T. M.; ANDREAE M. O.; GUYON P.; GATTI L. V.; LEAL A. M. C. Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry seasons in Rondônia, Amazonia. **Geophysical Research Letter**, v. 107, n.49, p.1-14, 2002.

ARTAXO P.; RIZZO L. V.; BRITO J. F.; BARBOSA H. M. J.; ARANA A.; SENA E. T.; CIRINO G. G.; BASTOS W.; MARTIN S. T.; ANDREAE M. O. Atmospheric aerosols in Amazonia and land use change: from natural biogenic to biomass burning conditions. **Faraday Discuss**, v.35, p.165-203, 2013.

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** (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Setor de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

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.

BURSECK P. R.; ADACHI K.; GELENCSEK A.; TOMPA E.; PORFAI M. Are black carbon and soot the same? **Atmos. Chem. Phys. Discuss**, p. 24821-24826, 2012.

BURSEY J. T.; DAYTON D. P. Source Sampling Fine Particulate Matter. **Eastern Research Group**, Morrisville, 2007.

BROOK R. D.; RAJAGOPALAN C. S.; POPE III C. A.; BROOK J. R.; BHATNAGAR A.; DIEZ-ROUX A. V.; HOLGUIN F.; HONG Y.; LUEPKER R. V.; MITTLEMAN M. A.; PETERS A.; SISCOVICK D.; SMITH S. C.; WHITSEL L.; KAUFMAN J. D. on behalf of the American Heart Association Council on Epidemiology and Prevention, Council on the Kidney in Cardiovascular Disease, and Council on Nutrition, Physical Activity and Metabolism. Particulate Matter Air Pollution and Cardiovascular Disease: an update to the scientific statement from the American Heart Association. **Circulation**, v. 121, p. 2331-2378, 2010

BROWN D. R.; LEWIS C.; WEINBERGER B. I. Human exposure to unconventional natural gas development: A public health demonstration of periodic high exposure to chemical mixtures in ambient air. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 50, n. 5, p. 460-472, 2015.

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.

CETESB. Companhia ambiental do estado de São Paulo – ano 2015. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/anexo/inversao.htm>>. Acesso em: 10/06/2015.

CONAMA. Resolução CONAMA nº 03, de 28 de Junho de 1990 – Dispõe sobre a Qualidade do Ar, definições e padrões. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>>. Acesso em: 10/06/2015.

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.

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.

DENATRAN. Departamento Nacional de Trânsito. Estatística da frota veicular por município – ano 2014. Disponível em: <<http://www.denatran.gov.br/frota.htm>>. Acesso em 16/11/2016.

SANTOS M.; DAWIDOWSKI L.; SMICHOWSKI P.; ULKE A. G.; GÓMEZ D. Factors controlling sea salt abundances in the urban atmosphere of a coastal South American megacity. **Atmospheric Environment**, v. 59, p. 483-491, 2012.

EPA. **Air Quality Criteria for Particulate Matter**, v. I, 2004.

EPA. Particle Pollution and your health. Unites States: Environmental Protection Agency, 2003. Disponível em: <<http://www.epa.gov/airnow/particle/pm-color.pdf>>. Acesso em: 15/05/2015.

EPA. Black Carbon Research. United States: Environmental Protection Agency, 2016. Disponível em: <<https://www.epa.gov/air-research/black-carbon-research#pane-3>>. Acesso em: 04/12/2016.

FISCH G.; MARENGO J. A.; NOBRE C. A. Clima da Amazônia. **Climanálise**, edição comemorativa de 10 anos, seção 3, 1996.

FORTI M. C.; MELFI A. J.; ASTOLFO R.; FOSTIER A. Rainfall chemistry composition in two ecosystems in the northeastern Brazilian Amazon (Amapá state). **Journal of Geophysical Research**, v.105, p. 28895-28905, 2000.

FORTI, M. C.; MOREIRA-NORDEMANN, L. M.; ANDRADE, M. F.; ORSINI, C. Q. **Elements in the precipitation of S. Paulo city (Brazil)**. Atmospheric Environment, 24B. 1990.

GODOI R. H. M.; GODOI A. F. L.; GONÇALVES JUNIOR S. J.; PARALOVO S. L.; BORILLO G. C.; BARBOSA C. G. G.; ARANTES M. G.; CHARELLO R. C.; ROSÁRIO FILHO N. A.; GRASSI M. T.; YAMAMOTO C. I.; POTGIETER – VERMAAK S.; ROTONDO G. G.; DE Wael K.; VAN GRIEKEN R. Healthy environment – indoor air quality of Brazilian elementary schools nearby petrochemical industry. **Science of the Total Environment**, v. 463, p. 639-646, 2013.

GOVERNO DO AMAZÔNAS – ano 2015. Disponível em: <<http://www.visitamazonas.am.gov.br/site/191077-manacapuru->>. Acesso em 20/02/2014.

Griffin D. W. Atmospheric Movement of Microorganisms in Clouds of Desert Dust and Implications for Human Health. **Clinical Microbiology Reviews**, v. 20, p. 459-477, 2007.

HADDAD P. R. Ion chromatography: Principles and Applications. **Journal of Chromatography Library**, v.46, 1990.

HANSEN A. D. A. The Aethalometer Manual. Magee Scientific Company – Berkeley, Califórnia, USA, 2005.

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. 40, p. 301 – 315, 2004.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo e Cidades – ano 2014. Disponível em: <<http://cidades.ibge.gov.br>>. Acesso em: 16/11/2016.

IGNOTTI E.; VALENTE J.G.; LONGO K. M.; FREITAS S. R.; HACON S. S.; NETTO P. A. Impact on human health of particulate matter emitted from burning in the Brazilian Amazon region. **Rev Saude Publica**, 44 (1): 121-30, 2010.

INPE. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. 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: 01/09/2016.

INPE. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Projeto PRODES - Monitoramento da floresta amazônica brasileira por satélite. 2014. Disponível em: < <http://www.obt.inpe.br/prodes/index.php>>. Acesso em: 03/05/2015.

JÚNIOR T. M. P. **Os efeitos de aerossóis emitidos por queimadas na formação de gotas de nuvens e na composição da precipitação na Amazônia**. 222 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

KIRKHORN S. R.; GARRY V. F. Agricultural lung diseases. **Environ health perspect**, v.108, p. 705-712, 2000.

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.

KURZLOP, P. Composição química da precipitação em área semiurbana da bacia amazônica. Trabalho de Graduação (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

LANGRISH J. P.; LI X.; WANG S.; LEE M. M.; BARNES G. D.; MILLER M. R.; CASSEE F. R.; BOON N. A.; DONALDSON K.; LI J.; LI L.; MILLS N. L.; NEWBY D. E.; JIANG L. Reducing personal exposure to particulate air pollution improves cardiovascular health in patients with coronary heart disease. **Environmental Health Perspectives**, v. 120, p. 367-372, 2011.

LEAL, T. F. M.; FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J.; **Composição iônica majoritária da águas de chuva no centro da cidade de São Paulo**. *Quimica Nova*, v. 27. 2004.

LOVETT G. M.; TEAR T. H.; EVERS D. C.; FINDLAY S. E. G.; COSBY B. J.; DUNSCOMB J. K.; DRISCOLL C. T.; WEATHERS K. C. 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.

LUCY C. A.; HATSIS, P. **Ion Chromatography in Chromatography**. *Journal of Chromatography Library* 69A, 2004.

MAENHAUT W.; CORNILLE P.; PACYNA J. M.; VITOLS V. Trace element composition and origin of atmospheric aerosol in the Norwegian Arctic. **Atmospheric Environment**, v. 23, p. 2551-2569, 1989.

MAGARI S. R.; SCHWARTZ J.; WILLIAMS P. L.; HAUSER R.; SMITH T. J.; CHRISTIANI D. C. The association of particulate air metal concentrations with heart rate variability. **Environmental Health Perspectives**, v. 110, p. 875-880, 2002

MALLONE S.; STAFOGGIA M.; FAUSTINI A.; GOBBI G. P.; MARCONI A.; FORASTIERE F. SAHARAN Dust and Associations between Particulate Matter and Daily Mortality in Rome, Italy. **Environmental Health Perspect**, v. 119, p. 1409–1414, 2011.

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.

MARTIN S. T.; ANDREAE M. O.; ARTAXO P.; BAUMGARDNER D.; CHEN Q.; GOLDSTEIN A. H.; GUENTHER A.; HEALD C. L.; MAYOL-BRACERO O. L.; MCMURRY P. H.; PAULIQUEVIS T.; PÖSCHL U.; PRATHER K. A.; ROBERTS G. C.; SALESKA S. R.; SILVA-DIAS M. A.; SPRACKLEN D. V.; SWIETLICKI E.; TREBS I. Sources and Properties of Amazonian Aerosol Particles, **Reviews of Geophysics**, 48, 2010.

MORMAN S. A.; PLUMLEE G. S. The role of air borne mineral dusts in human disease. **Aeolian research**, v. 9, p. 203-212, 2013.

NAEHER L. P.; BRAUER M.; LIPSETT M.; ZELIKOFF J. T.; SIMPSON C. D.; KOENIG J. Q.; AMITH K. R. Woodsmoke health effects: a review. **Inhalation Toxicology**. v. 19, p. 67-106, 2007.

NAS. **Health effects of alpha-emitting particles in the respiratory tract**. Apêndice A, Washington, 1976

NIOSH. Manual of Analytical Methods, 4th ed., NMAM 5000, DHHS (NIOSH) Issue 2, 1994.

PEREZ L.; TOBIAS A. A.; QUEROL X. B.; KUNZLI N. C.; PEY J. A.; ALASTUEY A. C.; VIANA C.; VALERO N. C.; GONZALEZ-CABRE M. E.; SUNYERA J. Coarse particles from saharan dust and daily mortality. **Epidemiology**, v. 19, p. 800–807, 2008.

PLUMLEE G. S.; MORMAN S. A.; ZIEGLER T. L. The toxicological geochemistry of earth materials: an overview of processes and the interdisciplinary methods used to understand them. **Reviews in mineralogy & geochemistry**, v. 64, p. 5-57, 2006.

POLEZER G. **Avaliação da participação das fontes automotivas na emissão de material particulado fino e os riscos à saúde associados**. 94 f. Trabalho de Graduação (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

RAIS. The Risk Assessment Information System – Main Tutorial, 2013. Disponível em: <<http://rais.ornl.gov>>. Acesso em: 30/10/2014.

SANDRADEWI J.; PREVOT A. S. H.; SZIDAT S.; PERRON N.; ALFARRA M. R.; LANZ V. A.; WEINGARTNER E.; BALTENSBERGER U. Using Aerosol Light Absorption

Measurements for the Quantitative Determination of Wood Burning and Traffic Emission Contributions to Particulate Matter. **Environm. Sci. Technol**, v.42, p. 3316-3323, 2008.

SCOT M. 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)**. Massachusetts: Harvard University – 01 jan. 2013. (Office of Biological and Environmental Research – DF-FOA-0000919). Projeto em andamento.

Shen, Z.; Cao, J.; Arimoto, R.; Han, Z.; Zhang, R.; Han, Y.; Liu, S.; Okuda, T.; Nakao, S.; Tanaka, S. **Ionic composition of TSP and PM 2.5 during dust storms and air pollution episodes at Xi'an, China**. *Atmospheric Environment*, 43(18), 2911-2918. 2009.

SHI G.; CHEN Z.; BI C.; LI W.; TENG J.; LI Y.; XU S. A Comparative Study of Health Risk of Potentially Toxic Metals in Urban and Suburban Road Dust in the Most Populated City of China. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 764-771, 2011.

SISENANDO H. A.; BATISTIZZO S. R.; SALDIVA P. H. N.; ARTAXO P.; HACON S. S. Genotoxic potential generated by biomass burning in the Brazilian Legal Amazon by *Tradescantia* micronucleus bioassay: a toxicity assessment study. **Environmental Health**, v. 10, p. 41, 2011.

STEIN, A. F.; DRAXLER, R. R.; ROLPH, G. D.; STUNDER, B. J. B.; COHEN, M. D.; NGAN, F. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, **96**, 2059-2077, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>>. Acesso: 10/11/2016.

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.

SUDAM. Legislação sobre a criação da Amazônia Legal. Disponível em: <<http://www.sudam.gov.br/amazonia-legal>>. Acesso: 13/01/2015.

TANNER P. A.; MA H. L.; YU P. K. N. Fingerprinting metals in urban street dust of Beijing, Shanghai and Hong Kong. **Environmental Science and Technology**, v. 42, p. 7111-7117, 2008.

VAN MEEL K. **Application of high- energy polarized-beam energy-dispersive X-ray fluorescence for industrial and environmental purposes**. Faculteit Wetenschappen. Antwerpen, 2009.

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

WHO. Air quality guidelines global update, Reporting on a working group meeting, World Health Organization, Bonn, Germany 2005.

WHO. Global Health Risks. Mortality and burden of disease attributable to selected major risks, World Health Organization, Geneva, 2009.

WHO. Air quality and health. World Health Organization Media Center – Fact Sheet nº 313, September 2016. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/>>. Acessado em: 04/12/2016.

YING T. A. I.; KUO S. B.; YOUNG L. C.; HSIEH L. D.; CHEN P. Atmospheric dry plus wet deposition and wet-only deposition of dicarboxylic acids and inorganic compounds in a coastal suburban environment. **Atmospheric environment**, v. 89, p. 696-706, 2014.

ZHAO L.; CHEN C.; WANG P.; CHEN Z.; CAO S.; WANG Q.; XIE G.; WAN Y.; WANG Y.; LU B. Influence of atmospheric fine particulate matter (PM_{2.5}) pollution on indoor environment during winter in Beijing. **Building and Environment**, v. 87, p. 283-291, 2015.