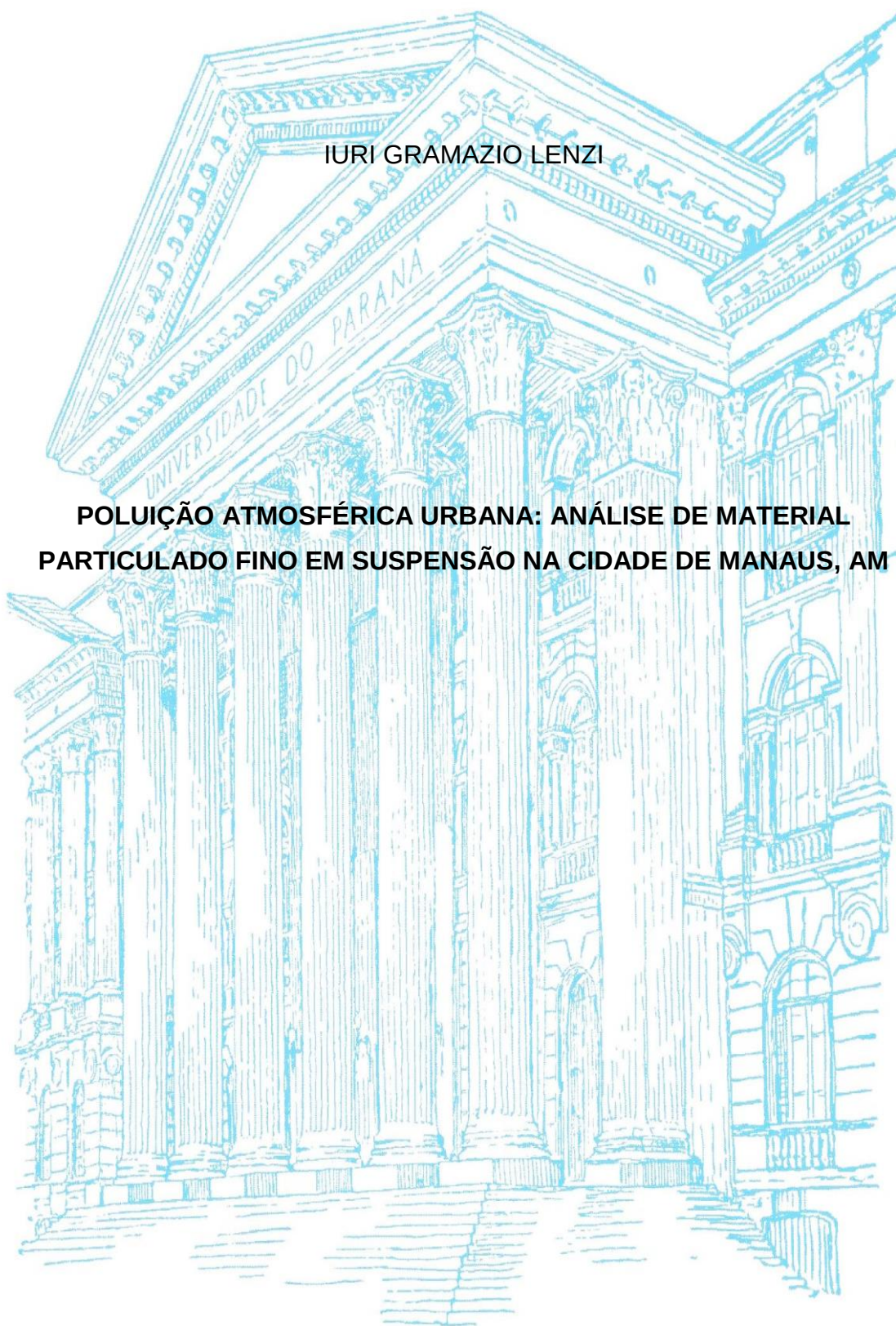


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

IURI GRAMAZIO LENZI

**POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA URBANA: ANÁLISE DE MATERIAL
PARTICULADO FINO EM SUSPENSÃO NA CIDADE DE MANAUS, AM**



CURITIBA

2017

IURI GRAMAZIO LENZI

**POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA URBANA: ANÁLISE DE MATERIAL
PARTICULADO FINO EM SUSPENSÃO NA CIDADE DE MANAUS, AM**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia
Ambiental da Universidade Federal do
Paraná como requisito à obtenção do
título de obtenção do grau de
Engenheiro Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Henrique
Moreton Godoi

CURITIBA

2017

RESUMO

Frequentemente aborda-se o impacto da qualidade do ar em grandes cidades, a qual sabe-se que não se encontra nas melhores condições atmosféricas, visto os seus consequentes efeitos na saúde humana, por exemplo. Dentre os poluentes atmosféricos constantemente avaliados na atmosfera, o material particulado (MP) é estudado visto seu potencial de deposição no sistema respiratório, implicando em riscos à saúde respiratória do ser humano. As fontes desse material particulado variam e sua classificação pode ser feita com base na distribuição do tamanho das partículas: maiores de 2,5 micrômetros ou menores que 2,5 micrômetros (MP_{2,5}). O presente estudo tem como objetivo principal a análise de qualidade do ar na cidade de Manaus, cujo entorno abriga um dos maiores ecossistemas naturais do mundo. Como uma extensão do projeto iniciado em 2007, pelo Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT) de Análise Integrada de Risco Ambiental, estabeleceu-se o estudo dos mesmos parâmetros previamente estabelecidos para a cidade de Manaus, capital em expansão urbana e industrial com clara distinção das outras cidades já avaliadas, uma vez que possui a floresta amazônica como principal fronteira. As amostragens de MP_{2,5} diárias se deram pelo período de um ano, em dois pontos: um dentro da cidade, próximo a Universidade Federal do Amazonas (UFAM), e outro dentro da floresta amazônica, na região do ATTO (na Reserva de Desenvolvimento Sustentável Uatumã). As amostragens na área urbana foram iniciadas em agosto de 2015 e foram finalizadas em agosto de 2016, tempo suficiente para se obter amostragens durante os períodos de chuva e de seca da região. Para a área florestal, as amostragens foram realizadas no mês de outubro de 2015 (estação seca), a fim de se obter amostras sem influência antropogênica. Foram avaliadas, então, a concentração mássica utilizando uma balança micro-analítica, a concentração de carbono negro (CN) e a razão carbono marrom por carbono negro (CM/CN), por meio de transmitância ótica, e a concentração e composição elementar utilizando a técnica de fluorescência de Raios-X. De acordo com os dados de precipitação, foi observado a influência da sazonalidade climática na concentração de MP_{2,5} e que a partir dos dados de direção do vento, dos cálculos de correlação, das trajetórias do material e da razão CM/CN obtidas, mostrou-se que as queimadas demonstram ser um grande potencializador nas concentrações de MP da cidade. Tal efeito potencializador não ocorre com CN, visto que sua fonte é contínua ao longo do tempo. A fração inorgânica do material particulado fino se mostrou similar a outros estudos em relação a caracterização dos elementos de acordo com suas fontes. Em geral, a presente pesquisa gerou resultados que permitiram concluir que a capital amazonense não apresentou estar em estado crítico no âmbito de limites pré-estabelecidos, considerados saudáveis e adequados para o bem-estar da sociedade.

Palavras-Chave: Material particulado fino, qualidade do ar, Amazônia, saúde, Manaus, análises.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Dimensão relativa do MP.	13
Figura 2: Ilustração das fontes primárias e secundárias de MP, assim como a indicação dos possíveis tipos de aerossóis como poeira e fuligem, e as reações químicas que ocorrem com esse material na atmosfera.	14
Figura 3: Sistema respiratório humano.	16
Figura 4: Localização do ponto de amostragem da região urbana e da região do ATTO, cuja distância entre si é de aproximadamente 152 km, à esquerda, bem como a ampliação da localização do ponto amostrado na área da cidade, à direita.	20
Figura 5: Dessecador e filtros.....	22
Figura 6: Alguns dos filtros que foram excluídos das análises em laboratório .	23
Figura 7: Arranjo esquemático do coletor de material particulado (impactador Harvard), à esquerda, bem como as componentes do amostrador, à direita. ...	24
Figura 8: Balança micro-analítica utilizada na pesquisa – Sartorius.	26
Figura 9: Caneta antiestática.....	26
Figura 10: Transmissômetro Ótico – <i>SootScan</i> (OT-21, Magee Scientific).	29
Figura 11: Espectrômetro de Bancada EDXRF MiniPal 4 (PANalytical).	30
Figura 12: Concentrações diárias em massa de material particulado fino (MP _{2,5}) no período de amostragem em Manaus e no ATTO.	36
Figura 13: Concentrações em massa de material particulado fino (MP _{2,5}) em diagrama de caixa mensais, bem como o tamanho das amostras dos respectivos meses (n).	36
Figura 14: Ilustração da variação do erro padrão da concentração mássica ($\mu\text{g m}^{-3}$) de cada mês, ao longo do período amostrado.	37
Figura 15: Relação entre concentração em massa média de MP _{2,5} e precipitação mensal acumulada, assim como a indicação das estações seca (E. SECA) e a estação chuvosa (E. CHUVOSA).	38
Figura 16: Focos de queimadas na região da Amazônia Legal, nos períodos de 01 de setembro a 31 de outubro de 2015, à esquerda, e de 01 de março a 30 de abril de 2016, à direita. O marcador amarelo, em cada mapa, representa a localização do ponto de amostragem.	41

Figura 17: Rosa dos ventos para os períodos de 01 a 17 de setembro de 2015, à esquerda, e de 18 de setembro a 06 de outubro de 2015, à direita.	42
Figura 18: Trajetória reversa das massas de ar para os meses de setembro, à esquerda, e outubro, à direita, de 2015. Cada linha representa uma trajetória calculada pelo software, e as suas posições altimétricas estão ilustradas na parte inferior da figura.	42
Figura 19: Concentração de carbono negro (CN), durante o período de amostragem, em Manaus e na região ATTO.	44
Figura 20: Fração da concentração de carbono marrom com carbono negro nas amostras (CM/CN), amostrados na cidade de Manaus e na região do ATTO.	44
Figura 21: Razão entre concentração média mensal de carbono negro (CN) e material particulado fino ($MP_{2,5}$) presente nas amostras, expresso em porcentagem, durante o período de amostragem em Manaus.	45
Figura 22: Relação entre concentração mássica de $MP_{2,5}$ (Conc_Massica_ug_m3), carbono negro (Conc_BC) e precipitação acumulada (prec_mm_), durante todo o período de amostragem, assim como os coeficientes de correlação de Pearson e seus níveis de significância. Os eixos de cada gráfico correspondem às intersecções de cada nomenclatura, como exemplo, aquele posicionado no canto superior direito representa o gráfico entre concentração mássica e precipitação.	46
Figura 23: Gráfico de <i>box-plots</i> de todos os elementos amostrados.	50
Figura 24: Fator de enriquecimento (FE) e concentração média anual, em $ng\ m^{-3}$, dos elementos analisados em laboratório.	51
Figura 25: Comportamento da concentração do potássio nas amostras em função do tempo, no período amostrado.	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Padrões Nacionais e Internacionais para emissão de MP inalável. .	16
Tabela 2: Classificação da correlação em função do valor do r de Spearman.	33
Tabela 3: Área queimada (em Km ²) por mês na Amazônia, de 2012 a 2016, assim como os totais de cada ano.....	41
Tabela 4: Matriz de correlação de Spearman para os parâmetros de concentração mássica de MP _{2,5} , carbono negro (CN) e precipitação.	47
Tabela 5: Frota veicular, população e razão veículo por habitante em 6 capitais brasileiras.	48
Tabela 6: Valores de concentração média, máxima e desvios padrão de cada elemento, no período seco e chuvoso.....	49
Tabela 7: Classificação dos elementos de acordo com o valor de FE.	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APA	Agência de Proteção Ambiental
ATTO	<i>Amazonian Tall Tower Observation</i> (Torre Alta de Observação da Amazônia)
CN	Carbono Negro
CM	Carbono Marrom
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
EU	<i>European Union</i> (União Europeia – EU)
FBN	Faculdade Boas Novas
FE	Fator de Enriquecimento
GRA	Gerência de Qualidade do Ar
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INCT	Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LBA	<i>Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment</i> (Experimento de Grande-Escala da Biosfera-Atmosfera na Amazônia)
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MP	Material particulado
MP ₁₀	Material particulado com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 10 micrômetros
MP _{2,5}	Material particulado com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 2,5 micrômetros
PNNL	<i>Pacific Northwest National Laboratory</i> (Laboratório Nacional do Pacífico Noroeste)
UEA	Universidade do Estado do Amazonas
UFAM	Universidade Federal do Amazonas
WHO	<i>World Health Organization</i> (Organização Mundial da Saúde – OMS)
ZCIT	Zona de Convergência Intertropical

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS.....	11
2.1 OBJETIVO GERAL	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
3.1 MATERIAL PARTICULADO.....	12
3.1.1 Impactos na saúde humana.....	15
3.2 REGIÃO AMAZÔNICA.....	17
3.2.1 Panorama Local.....	17
4 METODOLOGIA	20
4.1 LOCAIS DE AMOSTRAGEM	20
4.2 INSTRUMENTOS DE AMOSTRAGEM.....	22
4.2.1 Filtros	22
4.2.1.1 Critérios de exclusão	22
4.2.2 Impactador Harvard	23
4.3 PARÂMETROS ANALISADOS	25
4.3.1 Concentração Mássica	25
4.3.1.1 Índice de Mortalidade devido à concentração mássica	27
4.3.2 Determinação de CN e CM	28
4.3.3 Composição e concentração elementar.....	30
4.3.3.1 Fator de Enriquecimento (FE)	31
4.3.4 Cálculos estatísticos	32
4.3.4.1 Coeficiente de Variação (CV)	32
4.3.4.2 Erro padrão médio (Sy)	32
4.3.4.3 Coeficiente de correlação de Spearman (r)	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 CONCENTRAÇÃO MÁSSICA.....	34
5.1.1 Índice de Mortalidade devido à concentração mássica.....	43
5.2 DETERMINAÇÃO DE CN E CM	43
5.3 COMPOSIÇÃO E CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR.....	48
5.3.1 Fator de Enriquecimento (FE).....	51
6 CONCLUSÃO	57

7 REFERÊNCIAS.....	58
APÊNDICE A – COMPOSIÇÃO E CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR	63

1 INTRODUÇÃO

O ar que é respirado ultimamente pereceu no sentido de qualidade, visto a quantidade de fontes poluidoras presente nas grandes cidades. Diversas são as partículas poluidoras que estão contidas nos principais compostos da neblina, fumaça e poeira, os quais prejudicam a qualidade do ar e causam sérios problemas de saúde (EPA, 2003).

Dentre todos os poluentes presentes na atmosfera, destaca-se o material particulado (MP), entendido como uma mistura sólida e microscópica, dispersa no ar, e que não possui uma composição química específica, sendo sua fonte determinante (EPA, 2003). O MP pode ser composto de diferentes componentes, como sulfatos, nitratos, amônia, cloreto de sódio, carbono negro (CN), poeira e vapor d'água, dependendo de suas fontes majoritárias (WHO, 2005).

Os diâmetros aerodinâmicos dessas partículas variam ao longo de quatro ordens de magnitude: de alguns nanômetros à 100 μm . Comparativamente, em relação à equivalência dessas medidas, a massa de uma partícula de diâmetro aerodinâmico de 10 μm equivale a massa de um bilhão de partículas de 10 nm (SINFIELD e PANDIS, 2016).

As partículas finas ($\text{MP}_{2,5}$), são, muitas vezes, de origem secundária na natureza, ou seja, que são formadas no ambiente por reações químicas de precursores gasosos através da nucleação, condensação e a coagulação. Essas partículas podem ainda conter na sua composição compostos orgânicos voláteis (COV's), metais volatilizados e produtos de combustão incompleta (GRANTZ, GARNER e JOHNSON, 2003).

Em contraste, as partículas grossas (MP_{10}), são, em sua maioria, de origem primária na natureza, isto é, que são produzidas e emitidas diretamente no ambiente de algum ponto ou fonte. São formadas por processos de abrasão e esmagamentos, perturbações no solo e dessecação dos aerossóis marinhos (GRANTZ, GARNER e JOHNSON, 2003).

Quanto maior o tamanho da partícula, menor o tempo de residência, pois tende a depositar rapidamente através da gravidade e/ou pela ação do vento. Já partículas menores, como $\text{MP}_{2,5}$, podem permanecer suspensas no ar, por um período de até semanas, e serem transportadas por quilômetros de distância (EPA, 2003; WHO, 2005).

Devido, então, a importância do estudo desse tipo de material, um programa de avaliação contínua de $MP_{2,5}$ foi desenvolvido no Brasil, com base nos potenciais riscos da exposição humana ao material particulado fino, pelo INCT (Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia) de Análise Integrada do Risco Ambiental, nas regiões metropolitanas de Recife/PE, Belo Horizonte/MG, Rio de Janeiro/RJ, São Paulo/SP, Curitiba/PR e Porto Alegre/RS, iniciado em 2007. Com foco em pesquisa, educação e políticas públicas, o programa visou monitorar os riscos das emissões oriundas da frota veicular e da atividade industrial na saúde da população (LPAE/LAPAt, 2009).

Um desdobramento deste projeto foi a subsequente avaliação do material particulado $MP_{2,5}$ na cidade de Manaus/AM, onde algumas características são similares com as capitais estudadas anteriormente, tais como o tamanho da população e do seu território (IBGE, 2010), assim como haver um pólo industrial – Zona Franca de Manaus.

Outro motivo pela escolha da cidade de Manaus se deve, fundamentalmente, pelo seu cenário diferenciado em relação aos demais já avaliados pelo INCT, isto é, a existência de uma floresta ao seu redor, de uma área portuária, de uma infraestrutura que atrai muitos imigrantes e por grande parte da energia elétrica gerada na cidade ser oriunda da queima de combustíveis fósseis.

O presente trabalho está estruturado da seguinte forma: primeiramente é apresentado uma breve revisão da literatura sobre material particulado, assim como suas características, classificações, impactos à saúde e sobre a região de estudo. Em seguida a metodologia, bem como os resultados e discussão, e, por fim, as considerações finais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

A presente pesquisa possui como principal objetivo caracterizar e comparar o material particulado presente na cidade de Manaus, em diferentes paisagens.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

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

- Amostragens de material particulado na cidade de Manaus, bem como na área de pesquisa do projeto multinacional e multidisciplinar LBA (*Large-scale Biosphere-Atmosphere Experiment* – Experimento de Grande-Escala da Biosfera-Atmosfera na Amazônia), de monitoramento contínuo, situado no ATTO (na Reserva de Desenvolvimento Sustentável Uatumã);
- Avaliar a concentração mássica (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de $\text{MP}_{2,5}$ presente nas amostras da cidade de Manaus e na região do ATTO;
- Quantificar a concentração de carbono negro (CN) contida nas amostras, assim como analisar qualitativamente a concentração de carbono marrom (CM);
- Determinar a composição e a concentração elementar das amostras;
- Analisar a influência das queimadas, direção do vento da estação meteorológica da UEA e trajetórias reversas;
- Verificar se há alteração no índice de mortalidade da cidade;
- Determinar as possíveis fontes dos elementos presentes no $\text{MP}_{2,5}$.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATERIAL PARTICULADO

De acordo com o art. 1º da resolução nº03/1990 do CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, poluente atmosférico é entendido como qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem o ar impróprio à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos matérias, fauna e flora e/ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

No Brasil, a gestão da qualidade do ar é administrada pelo Gerência de Qualidade do Ar (GRA), do Ministério do Meio Ambiente (MMA), cujo objetivo é de formular políticas e executar quaisquer ações necessárias, no âmbito do Governo Federal, à preservação e a melhoria da qualidade do ar.

O aerossol é compreendido como material na fase sólida ou líquida suspensa na atmosfera. Tais aerossóis, partículas, podem ser originados tanto de fontes primárias como secundárias e, por conseguinte, possuem diferentes distribuições de tamanhos (WHO, 2005). Essas partículas variam de tamanho, desde a ordem submicrométrica, com diâmetro aerodinâmico entre 10-100 nm, partículas micrométricas, da ordem de 100 nm até 2,5 µm, ou maiores, com diâmetro aerodinâmico maior que 2,5 µm (SEINFELD e PANDIS, 2016; MARQUES e SANTOS, 2012; EPA, 2003). Na prática o tamanho das partículas mais estudadas varia de 2,5 µm a 10 µm, dependendo do objeto de estudo, sendo conhecidos pelo acrônimo de MP_{2,5} e MP₁₀, respectivamente (WHO, 2005; EPA, 2003).

É possível classificar o MP como segue (EPA, 2003; WHO 2005):

- Partículas grossas: partículas que contém diâmetro aerodinâmico maior que 10 µm, oriunda majoritariamente de ressuspensão do solo;
- Partículas inaláveis (MP₁₀): partículas que contém diâmetro menor ou igual a 10 µm, encontradas normalmente na fumaça, poeira, fungos, esporos;

- Partículas inaláveis finas (MP_{2,5}): partículas com diâmetro menor ou igual a 2,5 µm, formadas prioritariamente por compostos orgânicos, metais e fuligem.

De acordo com a APA – Agência de Proteção Ambiental, dos Estados Unidos (2003), o tamanho das partículas está diretamente ligado com o seu potencial de causar problemas de saúde. Partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 10 µm intensificam os problemas de saúde por terem a capacidade de penetrar mais profundamente nos pulmões (Figura 1).

As partículas inaláveis finas possuem um tempo de residência na atmosfera muito maior que as grossas, por serem menores e mais leves (SINFEILD e PANDIS, 2016). As partículas grossas permanecem na atmosfera por um período pequeno, da ordem de segundos a minutos, diferentemente das inaláveis que podem ficar de minutos a horas, e das inaláveis finas que podem ficar de dias a semanas e serem transportadas por milhares de quilômetros facilmente (WHO, 2005).

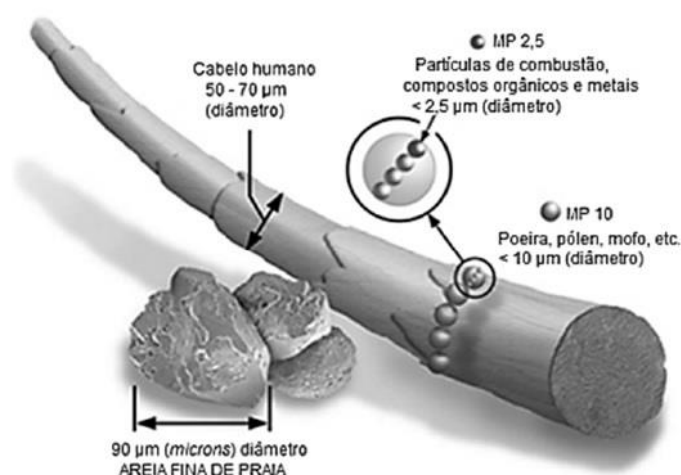


Figura 1: Dimensão relativa do MP.

Fonte: *Environmental Protection Agency* - EPA. Disponível em: <<https://www.epa.gov/pm-pollution>>, (adaptado).

A concentração e a composição de MP é função da concentração de diversos gases na atmosfera como o dióxido de enxofre (SO₂), os óxidos de nitrogênio (NO_x), amônia (NH₃) e os compostos orgânicos voláteis (COV's) (WHO, 2005; BUSECK, ADACHI, 2008). Esses gases tem o potencial de formar

partículas, através de um mecanismo conhecido como gás-partícula heterogêneo ou recobrir uma partícula, transformando suas características físico-químicas (EPA, 2007).

A razão pela qual esses gases também são a causa do aumento da concentração de MP é dada pela condensação dos mesmos que são convertidos, por reações químicas atmosféricas, em substâncias de baixa pressão. Como exemplo o dióxido de enxofre (SO_2) é oxidado na atmosfera para o ácido sulfúrico (H_2SO_4), ou a oxidação do dióxido de nitrogênio para ácido nítrico (HNO_3), o qual é transformado em amônia para formar nitrato de amônia (NH_4NO_3) (WHO, 2005).

Distinções são comumente feitas entre micropartículas antropogênicas e naturais (BUSECK e ADACHI, 2008). Principais fontes primárias de MP incluem automóveis, incineradores, fundições e usinas nucleares (BISWAS e WU, 2005), assim como as principais fontes secundárias estão incluídas as tempestades de poeira e as quebras de ondas de mar (SENFELD e PANDIS, 2006), como ilustrado na Figura 2.

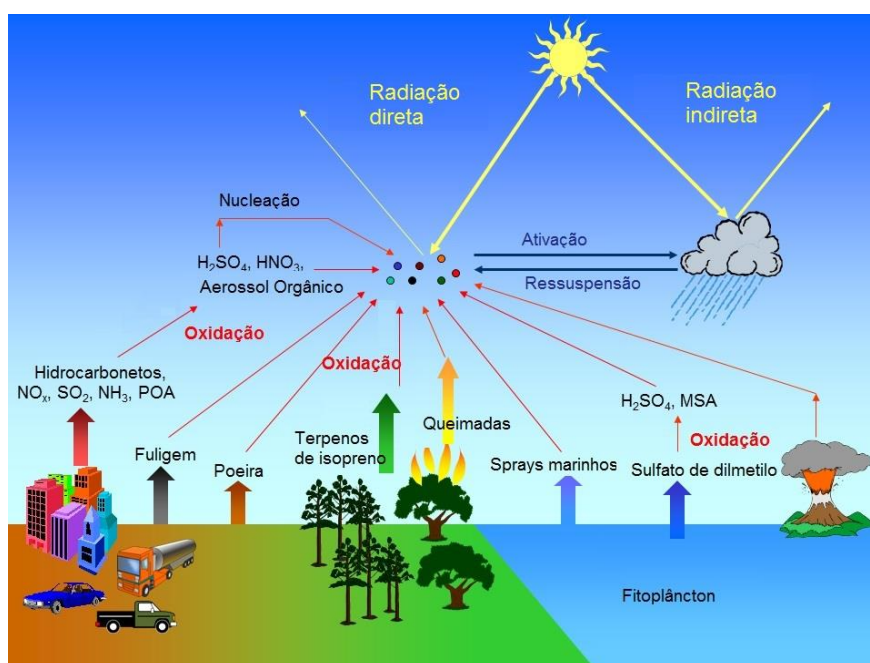


Figura 2: Ilustração das fontes primárias e secundárias de MP, assim como a indicação dos possíveis tipos de aerossóis como poeira e fuligem, e as reações químicas que ocorrem com esse material na atmosfera.

Fonte: Pacific Northwest National Laboratory – PNNL. Disponível em: <<https://www.bnl.gov/newsroom/news.php?a=26257>>, (adaptado pelo autor)

Muitos estudos são desenvolvidos a fim de obter mais informações sobre a relação entre a poluição atmosférica e a saúde humana, assim como acerca dos índices de morbidade e mortalidade da população mundial (NAWROT et al., 2006; POPE, DOCKERY, 1996; ZANOBETTI e SCHAWARTZ, 2005). Majoritariamente os campos que mais evidenciam problemas relacionados a essa questão vem de clinicas epidemiológicas e toxicológicas (WHO, 2005). A fim de esclarecer melhor sobre os impactos da poluição do ar na saúde humana será mostrado no próximo tópico.

3.1.1 Impactos na saúde humana

Pessoas com doenças cardiorrespiratórias, idosos e crianças são considerados os que mais correm o risco de ter problemas com material particulado presente no ar, especialmente quando esses praticam atividade física ao ar livre (EPA, 2003). Essa prática faz com que esses indivíduos respirem mais rápido e mais profundamente e que, conseqüentemente, inspirem um maior volume de ar e assim uma maior quantidade de partículas (WHO, 2005; EPA, 2003).

Os efeitos causados nesse grupo de pessoas podem ser severos, tanto em termos de efeitos agudos quanto crônicos, e dependendo da exposição que esses estão ao material particulado. Ott (1982) descreve alguns modelos matemáticos para esse tipo de exposição, e muitos deles são desenvolvidos considerando não apenas as concentrações dos poluentes, mas também o tempo de exposição aos mesmos.

Dessa maneira, a APA (2003) considera que a exposição ao MP pode estar associada a graves impactos à saúde, subdividindo-a em dois grupos: a exposição a longo prazo, a qual considera pessoas que vivenciam por meses ou até anos em ambientes com concentrações elevadas de poluentes, causando assim redução da função pulmonar, desenvolvimento de bronquite crônica e morte prematura; e a curto prazo, o qual se reduz a horas ou dias e que pode provocar e intensificar crises de asma e bronquite aguda, doenças pulmonares, além de baixar a imunidade para infecções respiratórias, causando até ataques cardíacos mais frequentes a cardíacos.

Os efeitos de mortalidade ligados a exposição repetitiva e a longo prazo, à poluição, são mais considerativos, do que em relação a exposição a curto prazo, por ser mais prejudicial à saúde (POPE III e DOCKERY, 2006).

Outra questão que deve ser abordada é quanto ao tamanho de cada partícula, visto que quanto menor ela for maior é o seu potencial de risco a saúde (WHO, 2005). Como observa-se na Figura 3, as partículas maiores que $5\ \mu\text{m}$ não passam das vias respiratórias superiores (a), as de $1\ \mu\text{m}$ a $5\ \mu\text{m}$ sofrem um processo de sedimentação ao longo das vias aéreas inferiores chegando aos bronquíolos (b), e aquelas menores que $1\ \mu\text{m}$ podem atingir os alvéolos (c), ou seja, quanto mais fina a partícula, maior seu potencial de penetração (MARQUES e SANTOS, 2012; STRANGER, 2005).

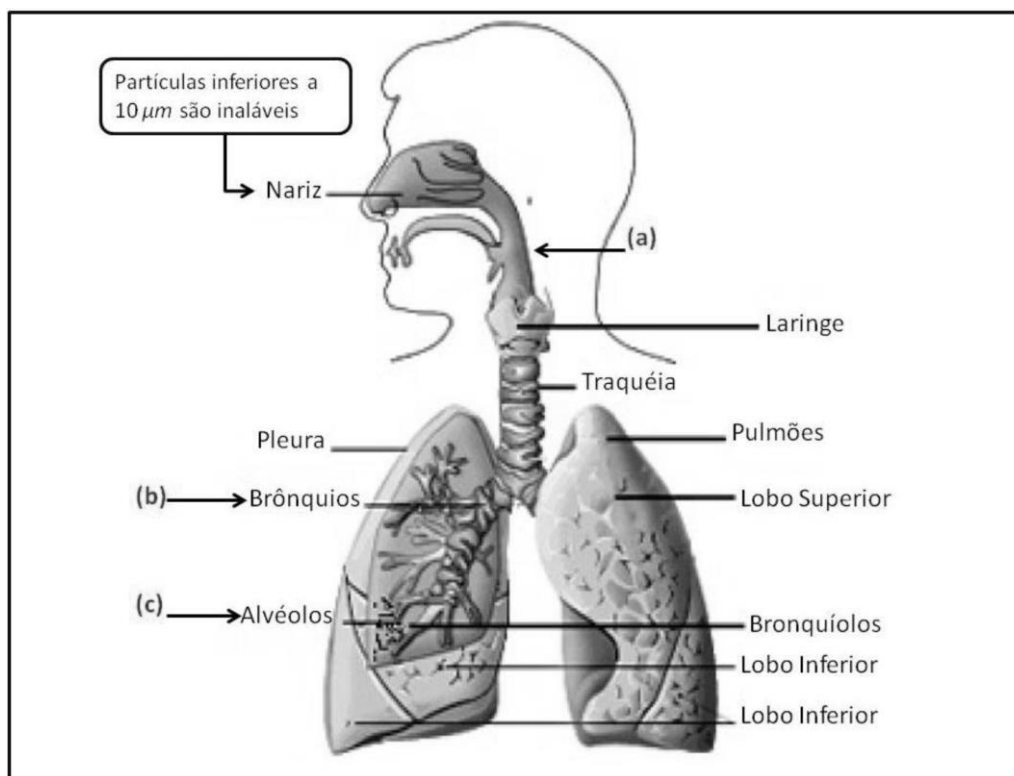


Figura 3: Sistema respiratório humano.

Fonte: MARQUES e SANTOS, 2012.

Como mostra a Tabela 1, a legislação internacional estipula limitações para a emissão de material particulado para o período anual (período de 1 ano) e o valor médio diário tolerável apenas uma vez por ano (período de 24 horas).

Tabela 1: Padrões Nacionais e Internacionais para emissão de MP inalável.

LEGISLAÇÃO	POLUENTE	CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PERÍODO
EPA (2013)	MP _{2,5}	12	1 ano
		35	24 horas
	MP ₁₀	----	1 ano
		150	24 horas
EU (2008)	MP _{2,5}	17	1 ano
		35	24 horas
	MP ₁₀	28	1 ano
		35	24 horas
WHO (2005)	MP _{2,5}	10	1 ano
		25	24 horas
	MP ₁₀	20	1 ano
		50	24 horas
CONAMA (1990)	MP _{2,5}	50	1 ano
		150	24 horas
	MP ₁₀	60	1 ano
		150	24 horas

Fonte: EPA, 2013; EU, 2008; WHO, 2005; CONAMA, 1990 (adaptado por Barbosa, 2014).

Observa-se que as limitações estabelecidas pelo órgão brasileiro são menos restritivas que os limites estabelecidos na legislação internacional. Visto isso, a probabilidade de que os índices de mortalidade e morbidade relacionados às doenças cardiorrespiratórias no Brasil sejam maiores que em outros países.

3.2 REGIÃO AMAZÔNICA

3.2.1 Panorama Local

Com o objetivo de melhor planejar e executar projetos econômicos na região amazônica, o governo de Getúlio Vargas, através da Lei nº 1206, de 06 de janeiro de 1953, decretou a criação da Amazônia Legal, a qual determina uma

certa área da Floresta Amazônica. Hoje essa área corresponde a nove Estados: Acre, Amapá, Amazonas, Pará, Rondônia, Roraima, Tocantins, Mato Grosso e alguns municípios do Maranhão.

A Amazônia Legal, segundo IBGE (2014), possui uma extensão total de aproximadamente 5.020.000 km², que corresponde a 61% do território brasileiro e, além de abrigar todo o bioma amazônico brasileiro, contém ainda 20% do Cerrado e parte do Pantanal matogrossense. Outra grande questão da Amazônia é a sua importância cultural indígena. De acordo com o Censo 2010 do IBGE, vivem cerca de 306 mil indígenas na região, sendo que a maioria vive na zona rural.

Um mecanismo de aquecimento presente na região amazônica é a de convecção, a qual aquece a atmosfera tropical e é de grande importância, em termos de intensidade e posição, visto que influencia na determinação do tempo e clima da própria região (FISCH, MARENGO e NOBRE, 1996). A partir disso, e ainda de acordo com Fisch, Marengo e Nobre (1996), o período de novembro a março da Amazônia central (região situada em torno de Manaus) é chuvoso, já o período de seca fica entre os meses de maio e setembro, sendo os meses de abril e outubro considerados os meses de transição.

A concentração e a composição do material particulado em suspensão presente na Amazônia pode ser proveniente de várias causas e, segundo Martin *et al.* (2010), esses aspectos podem ser influenciados: pela ZCIT (Zona de Convergência Intertropical), o qual permite o transporte da poeira e fuligem da África para a costa nordeste da América do Sul chegando à Amazônia; o transporte vertical, o qual redistribui as partículas; pelas queimadas, as quais aumentam a emissão de MP; pelo gradiente de mistura da camada limite que afeta a distribuição diurna e noturna; e a variabilidade de fontes naturais e não naturais na emissão de partículas primárias.

A concentração mássica de material particulado nessa região varia também dependendo da estação e da localização (MARTIN *et al.*, 2010). Na estação chuvosa é encontrada, nessa área, baixas concentrações de gases traço e MP constituído de potássio, fósforo e zinco em nível traço, caracterizados como biogênicos (ARTAXO *et al.*, 2013). Já na estação seca, com a emissão de fumaça das queimadas e o transporte do nordeste sobre a região, há alta

concentração de particulado orgânico carbonáceo contendo potássio (ANDREAE e CRUTZEN, 1997).

3.2.2 Manaus

Segundo o último censo demográfico do IBGE (2010), a cidade de Manaus possui 1.802.014 habitantes e conta com uma área de 11.401.092 km². Localizada na região amazônica central, hoje é uma das principais capitais da região norte do Brasil no sentido de ser um grande centro financeiro, corporativo e econômico.

Climatologicamente, a capital do Amazonas e sua região registraram, na estação seca, temperaturas com uma média mensal de 27,5°C em setembro, ao passo que a menor temperatura média mensal, encontrada na estação chuvosa, foi de 25,9°C em março (ANDREAE *et al.*, 2015). Mostrando assim que, tipicamente da região central da região amazônica, ela não possui extremas variações de temperatura média do ar durante todo o ano.

Manaus não recebe tanta influência das queimadas como na região sul e sudoeste, e a concentração em massa de MP na área da hidrelétrica de Balbina é menor na estação chuvosa do que na seca, aumentando de 2 para 4 $\mu\text{g m}^{-3}$ (MARTIN *et al.*, 2010).

Apesar de possuir índices de crescimento populacional alto e intensa atividade industrial evidenciada pela Zona 16 Franca, segundo o IBGE (2013), é uma região que apresenta uma densidade demográfica baixa e, de acordo com o Departamento Nacional de Trânsito, DENATRAN (2013), Manaus possui um dos menores índices de frota veicular por habitante.

4 METODOLOGIA

Na presente pesquisa, realizada na cidade de Manaus, foi adotado o protocolo do INCT, de Análise Integrada do Risco Ambiental, com os mesmos procedimentos de amostragens e análises, já realizados nas cidades ditas anteriormente, a fim de podermos comparar a base de dados entre alguns dos estudos.

4.1 LOCAIS DE AMOSTRAGEM

As amostragens foram feitas na área urbana, de modo a representar uma área cercada por vias de tráfego. O local conta com acesso e disponibilidade de energia elétrica. O ponto de amostragem, precisamente, foi localizado na lateral de um dos edifícios da FBN – Faculdade Boas Novas – a qual se encontra próximo a UFAM – Universidade Federal do Amazonas. A Figura 4 mostra a localização exata do ponto dessa amostragem, cuja coordenada é 3°6' 11.5" S; 59°58' 59.3" O.



Figura 4: Localização do ponto de amostragem da região urbana e da região do ATTO, cuja distância entre si é de aproximadamente 152 km, à esquerda, bem como a ampliação da localização do ponto amostrado na área da cidade, à direita.

Fonte: GEO EYE (Google Earth), 2017.

A fim de obter um resultado comparativo, foi realizado amostragens em uma área florestal, mais precisamente na área de pesquisa do projeto multinacional e multidisciplinar LBA (*Large-scale Biosphere-Atmosphere Experiment* – Experimento de Grande-Escala da Biosfera-Atmosfera na Amazônia) de monitoramento contínuo, situado na Reserva de Desenvolvimento Sustentável Uatumã, designado como ATTO (*Amazonian Tall Tower Observatory* – Torre Alta de Observação da Amazônia), ao lado da torre INSTANT - 2°8' 38.8"S; 58°59' 59.5" O – como se observa na Figura 4, identificado como ATTO.

O período de amostragem na área urbana foi de um ano, sendo do início de agosto de 2015 até o final de agosto de 2016, suficiente para amostrar durante os períodos de chuva e seca de Manaus, como ilustrado no Quadro 1.

Quadro 1: Locais de amostragens, assim como suas respectivas datas e estações.

	2015					2016								
	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	
	Estação seca					Estação chuvosa					Estação seca			
Manaus														
ATTO														

Essas amostragens ocorreram no período de um mês, mais precisamente no mês de outubro de 2015, o qual está dentro da estação seca de Manaus, também ilustrado no Quadro 1.

Utilizando as ferramentas do software livre Google Earth, podemos retirar alguns dados que são relevantes para a pesquisa e que podem fornecer mais clareza quanto às circunstâncias em que se encontra o presente projeto. Na Figura 4, por exemplo, a distância, em linha reta, entre um ponto e outro de amostragem é de, aproximadamente, 152 km. Já a Figura 5 exibe a proximidade que há do ponto de amostragem com a mata densa e a área urbana.

4.2 INSTRUMENTOS DE AMOSTRAGEM

4.2.1 Filtros

Os filtros utilizados nesta pesquisa foram de polycarbonato, da marca Nuclepore®, de 37 mm de diâmetro. Cada filtro foi alocado em placas de petri, ordenados de dez em dez unidades e armazenados dentro de pequenos tubetes de plástico.

Para cada um dos tubetes, foi adicionado filtro “branco” de campo, o qual servia para controle das condições de amostragens e análises.

Antes desses filtros serem enviados a campo, os mesmos foram condicionados no dessecador (Figura 5), com controle de umidade (50%) e temperatura (20°C) (NIOSH, 1984), por 24 horas antes de serem pesados em balança micro analítica. Logo após as pesagens, os filtros foram então enviados a campo para amostragens de troca diária.



Figura 5: Dessecador e filtros.

Fonte: Autor, 2016.

4.2.1.1 Critérios de exclusão

A Figura 6 exemplifica alguns dos filtros que foram excluídos das análises, tendo como critério de exclusão filtros que apresentaram, visualmente e de maneira clara, problemas no momento do manuseio na amostragem ou análise, como, amassados (a), retirada de amostra com pinça (b) ou rasgos (c), contato

com água (d), perda de amostra (e), depósito de material biogênico (f), entre outros.

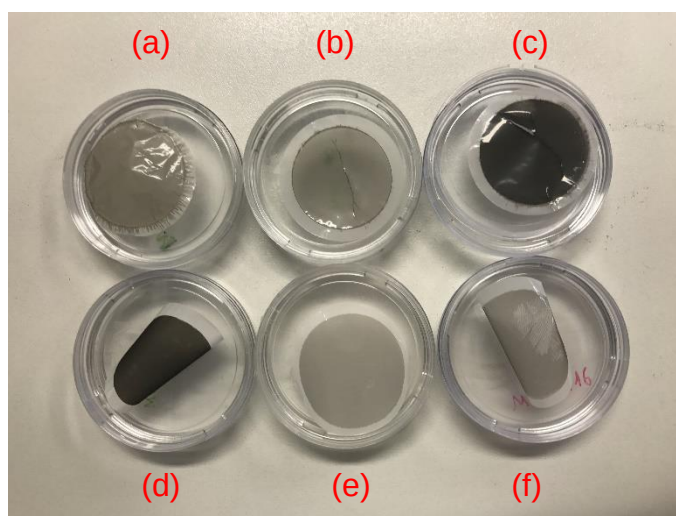


Figura 6: Alguns dos filtros que foram excluídos das análises em laboratório.

Fonte: Autor, 2017.

As medidas de exclusão foram necessárias devido a imprecisão que poderia ocorrer nos resultados posteriores, visto que a não homogeneidade do material amostrado nos filtros poderiam acarretar em subestimação ou superestimação das análises.

4.2.2 Impactador Harvard

Em campo, o equipamento utilizado foi o amostrador de impactação inercial desenvolvido pela Universidade de Harvard, também chamado de impactador Harvard, ilustrado na Figura 7. Este amostrador utiliza uma vazão de 10 L min^{-1} para diâmetros de corte de 2,5 micrômetros (μm).



Figura 7: Arranjo esquemático do coletor de material particulado (impactador Harvard), à esquerda, bem como as componentes do amostrador, à direita.

Fonte: BARBOSA, 2014; ANDRÉ, 2014.

Este equipamento foi projetado para separar o material particulado suspenso no ar nas categorias inalável ($10\ \mu\text{m}$) ou fino ($2,5\ \mu\text{m}$), coletando uma amostra sobre um leito filtrante que poderá ser pesado e analisado em laboratório (ANDRÉ, 2014). Vale ressaltar que apesar deste equipamento ter sido desenvolvido para locais fechados (*indoor*), ele vem sendo utilizado para locais abertos (*outdoor*) (ANDRÉ, 2014), como no caso dessa pesquisa.

Este impactador inercial foi posicionado em pé no local onde se deseja analisar o material particulado presente no local. Cabe salientar que é necessário que este equipamento seja instalado em área aberta, ou seja, onde não haja obstrução do fluxo do ar (ANDRÉ, 2014). Segundo os critérios recomendados pela APA (2003), o amostrador deve ser instalado, também, a no mínimo 2 metros do chão, de modo a evitar influências superestimadas da ressuspensão do solo, e a amostrar próximo a altura média do nariz de um humano.

Assim que instalado, o impactador funciona da seguinte maneira: o filtro fica preso dentro do disco suporte, o qual é posicionado na parte inferior do equipamento, o corpo coletor (Figura 7). O ar é capturado pelo bocal de admissão e então acelerado e direcionado ao disco impactador, um disco poroso. Devido à inércia, as partículas com diâmetro aerodinâmico igual ou superior a $2,5\ \mu\text{m}$ se chocam contra a superfície do disco, a qual é umedecida com óleo mineral para que se fixem as partículas.

Aquelas partículas mais finas ainda em suspensão no ar, que passaram pelo disco impactador, são então depositadas no filtro anteriormente posicionado.

4.3 PARÂMETROS ANALISADOS

Após a coleta dos filtros, foram analisados com os seguintes parâmetros: concentração média diária anual de $MP_{2,5}$, através da determinação de sua massa por técnica gravimétrica de microprecisão; determinação de carbono negro (CN), através de um transmissômetro ótico, e a composição elementar por fluorescência de raio-X. Todo o protocolo de validação e análise seguiu o proposto pelo INCT de Análise Integrada do Risco Ambiental.

4.3.1 Concentração Mássica

A técnica de gravimetria utilizada possibilita a determinação da massa de material particulado amostrado em campo. Para isso, pesa-se o filtro antes e depois da coleta, assumindo-se que a diferença corresponde ao material depositado no período de amostragem. Conhecendo-se o volume de ar amostrado no coletor, é possível calcular a concentração média do material presente no ar.

Para a realização desse parâmetro foi utilizado uma balança micro-analítica com resolução de $0,1 \mu\text{g}$ da marca Sartorius (Modelo: MSA2.7S-000-DF) (Figura 8), em ambiente com controle de umidade (50%) e temperatura (20°C) (NIOSH, 1984).



Figura 8: Balança micro-analítica utilizada na pesquisa – Sartorius.

Fonte: Autor, 2016.

Após o tempo de ambientação dos filtros, o processo segue uma pequena ordem de realização: primeiramente utiliza-se uma caneta antiestática (Figura 9), a qual serve como neutralizador de cargas estáticas superficiais do filtro, e com o auxílio do software SartoColect®, registra-se automaticamente a pesagem após a estabilização da balança.



Figura 9: Caneta antiestática.

Fonte: Autor, 2016.

O procedimento de pesagem corresponde a aferição de massa três vezes, ou seja, em triplicata, sendo o desvio padrão máximo aceitável de 8 μg , assim como realização das pesagens dos filtros “brancos”, os quais não foram amostrados, antes e depois das coletas.

Para o volume registrado (Vol. Reg.), utiliza-se o valor do horímetro (hor.) fornecido pelo instrumento de campo, e multiplica-se por 60, por 10 e dividido por 1000, como forma de conversão de unidades (Equação (1)), dessa maneira, obtém-se o volume total de ar que passou pelo amostrador:

$$Vol. Reg. = \frac{hor. (h) \times 60(min/h) \times 10(L/min)}{1000(L/m^3)} \quad (1)$$

Por fim, para calcular a concentração (em $\mu g/m^3$), divide-se o valor da massa depositada, que é a média da triplicada realizada, pelo valor de volume registrado, e multiplicando-se o resultado por 1000, como forma de transformar de mili (m) para micro (μ), visto que a unidade de saída da balança é miligramas (mg).

4.3.1.1 Índice de Mortalidade devido à concentração mássica

Uma importante característica da análise da concentração mássica de $MP_{2,5}$, em um determinado local, é de ser um bom indicador do risco de mortalidade (OMS, 2005), principalmente devido a doenças respiratórias e cardiovasculares proporcionadas por essas partículas.

Visto isso, distintas concentrações de $MP_{2,5}$ são encontrados em diferentes países. Nos Estados Unidos, por exemplo, a média da concentração de material particulado foi de $12,5 \mu g/m^3$, em 2002 (OMS, 2005). Pesquisas no centro de Pequim mostram concentrações médias acima de $100 \mu g/m^3$, sendo a variação mensal entre $61 \mu g/m^3$ e $139 \mu g/m^3$, e em episódios de ar muito poluído foram encontrados até valores de $300 \mu g/m^3$ (WHO, 2005). A maior concentração de $MP_{2,5}$ já observada em São Paulo foi de $27 \mu g/m^3$, enquanto que no inverno foi de $12 \mu g/m^3$ (OMS, 2005).

Em 2006, a OMS publicou uma recomendação para a estimativa da mortalidade da população baseada na exposição ao $MP_{2,5}$. Para tal, foi considerado, no presente trabalho, o risco relativo, o qual é calculado como sendo um risco de morte para o acréscimo na concentração média diária anual acima de $10 \mu g/m^3$, expresso em percentual, ou seja, o limite de concentração

máximo para a inalação de particulado fino seria de 10 µg/m³. Ultrapassando esse valor, a cada incremento na média diária anual há um risco de mortalidade de 6% da população.

A equação para o monitoramento da qualidade do ar relacionada a MP_{2,5} que calcula o risco relativo, pela OMS (2006), é:

$$Risco\ Relativo = \frac{\Delta conc \times 6}{10} \quad (2)$$

Sendo $\Delta conc$ a concentração encontrada subtraindo o valor limite recomendável de 10 µg/m³.

4.3.2 Determinação de CN e CM

Para determinar as concentrações de carbono elementar ou Carbono Negro (CN) e Carbono Marrom (CM) presentes nas amostras, foi utilizada a técnica ótica não destrutiva, através do Transmissômetro Ótico, o qual mede a absorbância da amostra em dois comprimentos de onda diferentes: ultravioleta (370 nm), o qual avalia qualitativamente certos compostos orgânicos aromáticos, que, neste caso, é o carbono marrom, e infravermelho próximo (880 nm), o qual proporciona a medição quantitativa de carbono negro (MAGEE SCIENTIFIC, 2007).

Como o carbono absorve muito bem a luz na banda do infravermelho, esta medida é feita exclusivamente para análises de CN na amostra, a qual corresponde a uma fração de partículas de aerossóis que são insolúveis em solvente polar e apolar (HANSEN, 2005).

A partir do equipamento Transmissômetro Ótico – *SootScan* (Modelo OT 21) fabricado pela Magee Scientific Company, foi possível determinar as concentrações de CN calculado e de CM estimado nos filtros de polycarbonato.

Esse método é baseado na atenuação do feixe de luz transmitido através da amostra, e utiliza o comprimento de onda incidente e o coeficiente de absorção relativo ao material do filtro para determinar a atenuação ótica da amostra (MAGEE SCIENTIFIC, 2007).

Este equipamento, Figura 10, é de fácil manuseio e requer pouco tempo para análise. Seu procedimento lê um filtro por vez, visto que a cada análise são feitas em triplicatas, todas em relação ao filtro branco. A média dos valores de atenuação da triplicata para os feixes de comprimento de onda de 880 nm é utilizada para calcular a concentração de carbono negro na amostra.



Figura 10: Transmissômetro Ótico – *SootScan* (OT-21, Magee Scientific).

Fonte: Autor, 2016.

O SootScan utiliza das atenuações de raios UV para que assim se possa calcular os valores de CN equivalente, isto é, dessa maneira sabe-se qualitativamente qual seria a proporção média entre CM e CN (CM/CN) (HANSEN, 2005), visto que com esse equipamento não é possível quantificar as concentrações de CM nas amostras.

Por fim, para realizar os cálculos de concentrações para cada amostra, em $\mu\text{g}/\text{m}^3$, multiplica-se a atenuação, dada pelo equipamento, pela área amostrada do filtro e divide-se pelo volume de ar de cada amostra, o qual é registrado em campo pelo impactador Harvard e calculado como na Equação (1). Este procedimento serve tanto para CN quanto para CM.

4.3.3 Composição e concentração elementar

Para as análises de composição e concentração elementar presente nas amostras de MP foi utilizada a espectrometria de fluorescência de raio-X dispersiva, possuindo como principal vantagem a não destruição do filtro.

O equipamento utilizado para tal procedimento foi o Espectrômetro de Bancada EDXRF MiniPal 4 (PANalytical), como mostra a Figura 11, o qual tem a capacidade de detectar os seguintes elementos: sódio (Na), silício (Si), alumínio (Al), enxofre (S), potássio (K), ferro (Fe), cobre (Cu), magnésio (Mg), cálcio (Ca), titânio (Ti), cromo (Cr), manganês (Mn), cobalto (Co), zinco (Zn), chumbo (Pb), estrôncio (Sr), fósforo (P), cloro (Cl), bromo (Br), estanho (Sn), platina (Pt) e selênio (Se).



Figura 11: Espectrômetro de Bancada EDXRF MiniPal 4 (PANalytical).

Fonte: Autor, 2016.

Nesse método a amostra é irradiada por fótons ou por uma fonte primária de radiação suficiente para provocar os elementos presentes a emitir seus espectros de linha característicos, ou seja, para que estes elementos emitam uma radiação com comprimentos de onda característicos de cada um (SILVA, 2014). Dessa maneira, o equipamento possui um detector apropriado que mede estes comprimentos de onda e identifica cada elemento (análise qualitativa). A intensidade dos raios-X fluorescentes é proporcional à concentração de cada um desses elementos, assim podendo quantificá-los (SILVA, 2011).

O equipamento está ligado diretamente a um computador, o qual já possui um software (MiniPal Software). Ao ativar o procedimento, o equipamento já está

programado para realizar as triplicatas para cada amostra, com tempo aproximado de 120 minutos para leitura de todos os elementos.

Após a realização das triplicatas o programa fornece uma planilha com todos os elementos presentes na amostra, e cada número representa a concentração do elemento pela área do filtro ($\mu\text{g cm}^{-3}$). Com estes se calcula a concentração média presente no ar utilizando novamente o volume de ar de cada amostragem realizado em campo e a área amostrada do filtro.

4.3.3.1 Fator de Enriquecimento (FE)

Este fator adimensional foi calculado com os dados obtidos do fluorescência de raio-X e que nos indica, basicamente, se a concentração de um elemento em particular está enriquecida, comparada à concentração que seria esperada se o mesmo elemento fosse originado a partir de fontes naturais (MASON, 1966; HOORNAERT, GODOI, VANGRIEKEN, 2004). Tal fator pode ser calculado com a Equação (3).

$$FE_x = \frac{\frac{C_{x_{experimental}}}{C_{ref_{experimental}}}}{\frac{C_{x_{crustal}}}{C_{ref_{crustal}}}} \quad (3)$$

Um elemento que está enriquecido pode ser indicativo de uma possível relação antropogênica envolvida (GONÇALVES, 2014). A avaliação da contribuição de fontes não naturais relativas à crosta terrestre, a partir de um elemento de referência, é considerado quando suas fontes antropogênicas são desprezíveis para a atmosfera (MASON, 1966). Sendo assim, conforme Maenhaut *et al.* (1989) e Molnar *et al.* (1993) silício, alumínio, ferro e titânio são alguns dos elementos mais utilizados como referência para tal efeito.

Utilizando a equação acima (3) para o cálculo do fator de enriquecimento e, onde C_x é a concentração do elemento no material particulado (experimental) ou na crosta terrestre (crustal), e C_{ref} a concentração de referência no material particulado (experimental) ou na crosta terrestre (crustal) (MASON, 1966). No

presente estudo, o elemento utilizado como referência foi o silício, visto que foi o que obteve concentração acima do limite de quantificação do aparelho em maior parte das amostras analisadas.

O fator 4 é o valor limite para a classificação da amostra, ou seja, acima desse valor significa que o elemento pode estar enriquecido na amostra. Já para valores de FE que estão acima de 10 são considerados oriundos principalmente de fontes antropogênicas (MASON, 1966).

4.3.4 Cálculos estatísticos

4.3.4.1 Coeficiente de Variação (CV)

Uma variável estatística, e adimensional, simples e prática de se calcular é o Coeficiente de Variação (CV). Sua vantagem é caracterizar a dispersão dos dados em termos relativos a seu valor médio (NETO, 2002)

Para calculá-lo, basta dividir o desvio padrão amostral pela média (Equação (4)), e, normalmente, multiplica-se por 100 para resultar em porcentagem (GOTELLI e ELLISON, 2004).

$$CV = \frac{S}{Y_{méd.}} \quad (4)$$

Donde, S é o desvio padrão amostral e $Y_{méd.}$ é o valor médio da amostra. Quanto maior for o valor de CV, maior será a variabilidade dos dados.

4.3.4.2 Erro padrão médio (S_y)

Outra medida estatística básica de se calcular, porém conceituada, é o erro padrão médio. É calculado dividindo o desvio padrão amostral pela raiz quadrada pela quantidade de amostras (GOTELLI e ELLISON, 2004), como se observa na Equação (5).

$$S_y = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (5)$$

Donde, S é o desvio padrão amostral e n a quantidade de amostras.

4.3.4.3 Coeficiente de correlação de Spearman (r)

A correlação entre duas variáveis é calculada com o intuito de verificar se há algum inter-relacionamento entre essas variáveis. Esse coeficiente é o mais antigo e também o mais conhecido para calcular entre variáveis mensuradas em nível ordinal.

Esse coeficiente varia de -1 a 1, sendo que quanto mais próximo de zero, menor será a associação entre as variáveis. Quando $r > 0$, ou seja, a variável nas ordenadas cresce à medida que a das abscissas cresce, a correlação é positiva, e ela será negativa ($r < 0$) quando, no acréscimo da componente em x, a da y decresce, proporcionalmente.

A fim de se obter uma interpretação mais intuitiva dos cálculos de correlação posteriores, foi definido a classificação listada na Tabela 2.

Tabela 2: Classificação da correlação em função do valor do r de Spearman.

r de Spearman (- ou +)	Classificação da correlação
0 a 0,19	Muito Fraca
0,2 a 0,39	Fraca
0,4 a 0,69	Moderada
0,7 a 0,89	Forte
0,9 a 1	Muito Forte

Para tal, foi utilizado um *plug-in* do programa Excel, chamado *Action Stat*, o qual disponibiliza ao usuário de fazer diferentes cálculos estatísticos, seja bivariados ou multivariados, dos quais seriam muito complicados de serem resolvidos manualmente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dos 231 filtros enviados a campo (220 à Manaus e 11 à região do ATTO), foram analisados e utilizados apenas 179, o que resulta em, aproximadamente, 78% do total.

Com a exclusão de certos filtros durante o período amostrado, alguns meses obtiveram mais amostras que em outros e, sabe-se, também, que alguns filtros acabaram ficando expostos mais que um dia no amostrador. Posto isso, foi determinado que seria utilizado a média das concentrações para os dias repetidos. Logo, se um filtro permaneceu 3 dias no impactador, por exemplo, a concentração de cada um desses dias é resultado da concentração média da amostra encontrada na análise.

O mês que obteve menos dias amostrados foi o de novembro de 2015, com 16 dias, e o que obteve mais dias foi junho de 2016, com 31. Em média, foram amostrados 25 dias de cada mês.

5.1 CONCENTRAÇÃO MÁSSICA

As Figuras 12 e 13 apresentam as concentrações mássicas de material particulado fino para as amostras diárias obtidas em Manaus e no sítio amostral ATTO, e o diagrama de caixas (*box-plots*) mensais, respectivamente. Para o período amostrado, a concentração média em Manaus foi de $8,0 \mu\text{g m}^{-3}$ e no ATTO foi de $2,9 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente.

A média calculada para a concentração mássica do presente período de amostragem está abaixo do que relatados em outros estudos científicos realizados em Manaus e em outros lugares. Barbosa (2014) reportou, no ano de 2012, em Manaus, uma média anual de $10,4 \mu\text{g m}^{-3}$ e, para o período de agosto de 2011 a julho de 2012, uma média de $11,1 \mu\text{g m}^{-3}$.

Polezer (2013), em Curitiba/PR, nos anos de 2008, 2009, 2010, 2011 e 2012, encontrou médias de 12,0, 8,5, 12,0, 7,0 e $3,0 \mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente. Geng *et al.* (2013) encontraram uma concentração média de $\text{MP}_{2,5}$, na cidade de Shanghai, na China, entre abril 2007 e dezembro 2008, de $53,9 \mu\text{g m}^{-3}$. Em Pequim, na China, He *et al.* (2001) obtiveram, em dois pontos distintos da cidade,

médias anuais de 115,0 e 127,0 $\mu\text{g m}^{-3}$, no período de julho de 1999 a setembro 2000. Em Barcelona, na Espanha, foi observado uma concentração média anual de 27,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ (QUEROL *et al.*, 2001), de junho 1999 a junho de 2000.

Observa-se desses estudos que as concentrações médias anuais podem variar muito de uma cidade a outra, e que essas distinções podem ocorrer devido às fontes do material particulado serem diferentes, assim como a geomorfologia distinta de cada local, entre outros aspectos.

A inversão térmica é um dos aspectos que influenciam na dispersão dos poluentes de um determinado local (MOLINA e MOLINA, 2002). Tal efeito ocorre quando a temperatura da superfície terrestre é menor que a camada acima dela, e dessa forma, faz com que os poluentes presentes na atmosfera não sejam transportados para outros locais, mantendo-os concentrados no mesmo lugar (MOLINA e MOLINA, 2002).

É esperado, então, que na cidade de Manaus, o processo de inversão térmica não influencie de tal maneira a elevar os valores de concentrações de MP encontradas no local, visto a sua temperatura variar pouco ao longo do ano.

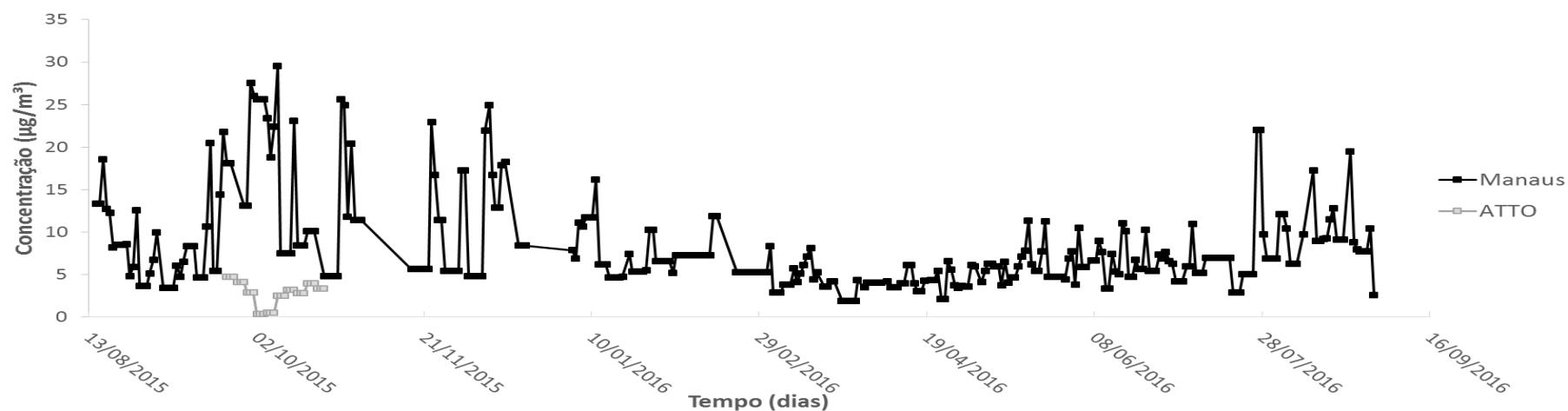
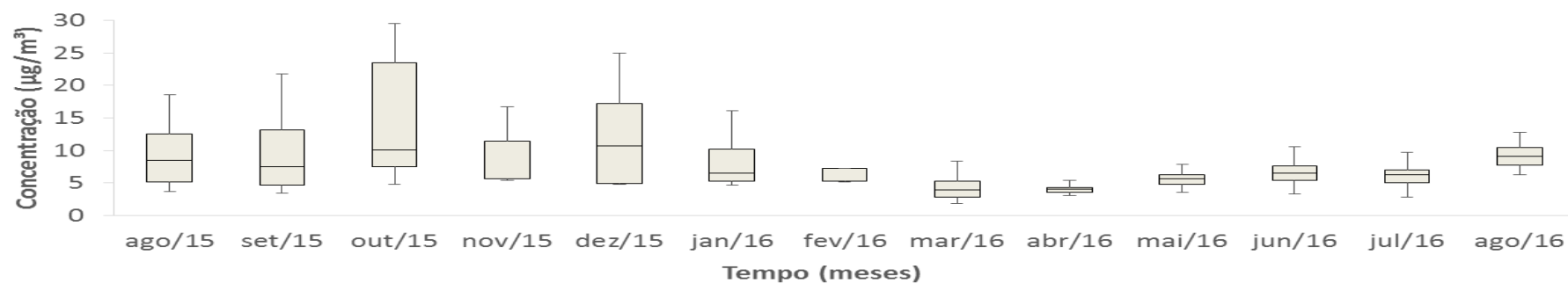


Figura 12: Concentrações diárias em massa de material particulado fino ($MP_{2,5}$) no período de amostragem em Manaus e no ATTO.



n	17	26	29	16	18	27	23	28	28	30	29	31	26
---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Figura 13: Concentrações em massa de material particulado fino ($MP_{2,5}$) em diagrama de caixa mensais, bem como o tamanho das amostras dos respectivos meses (n).

Visto isso, e sabendo que a média encontrada no presente trabalho também está abaixo da concentração média aceitável do CONAMA (1990), de $50 \mu\text{g m}^{-3}$, e da OMS (2005), de $10 \mu\text{g m}^{-3}$, pode-se afirmar que as massas encontradas estão dentro dos padrões considerados aceitáveis por ambas as agências.

A OMS (2005) estabelece diretrizes específicas diárias de $25 \mu\text{g m}^{-3}$ de $\text{MP}_{2,5}$ em relação a qualidade do ar. Neste estudo, foram detectados 6 dias em que esses valores foram ultrapassados, são eles: 30 de setembro ($27,6 \mu\text{g m}^{-3}$), 1 ($26,0 \mu\text{g m}^{-3}$), 2 ($25,6 \mu\text{g m}^{-3}$), 3 ($25,6 \mu\text{g m}^{-3}$), 4 ($25,6 \mu\text{g m}^{-3}$), 8 ($29,5 \mu\text{g m}^{-3}$) e 27 de outubro ($25,6 \mu\text{g m}^{-3}$).

A Figura 13 ilustra o gráfico de caixas (*boxplots*). Observa-se que a concentração média do ano está relativamente baixa. Todavia, as médias mensais se mostram variáveis. Entre os meses de agosto e dezembro de 2015, os *boxplots* estão indicando uma alta dispersão dos dados, dado o maior espaçamento e assimetria dos quartis, ampliação dos máximos e deslocamento das medianas em relação à média. Já nos meses posteriores (janeiro a agosto de 2016), as caixas apresentam um perfil mais homogêneo dos dados, visto seus estreitamentos.

Ao calcular o coeficiente de variação (CV), para todo o período de amostragem, obteve-se o valor de 0,656, que, em porcentagem, é igual a 65,6%. Tal resultado nos mostra que a variabilidade dos dados obtidos estão, em média, relativamente altos. A fim de verificar o quanto os mesmos dados estão coerentes com as médias mensais encontradas, foram calculados os erros padrões (S_y), ilustrados na Figura 14.

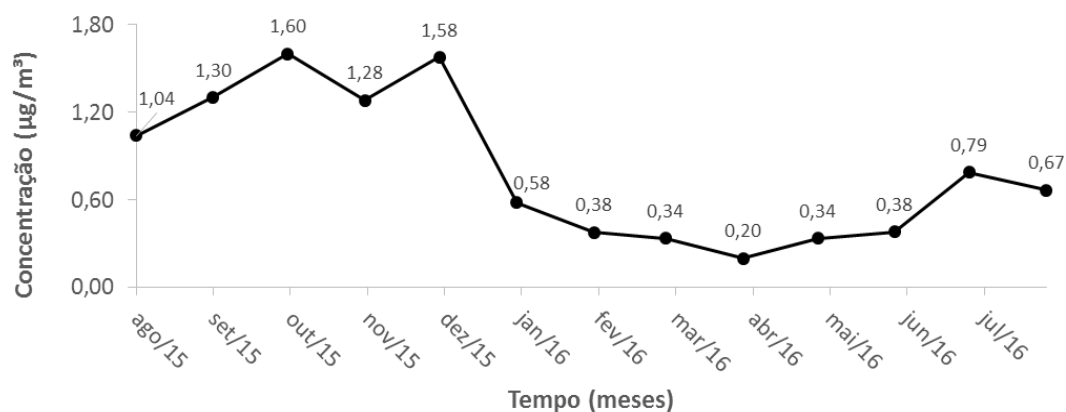


Figura 14: Ilustração da variação do erro padrão da concentração mássica ($\mu\text{g m}^{-3}$) de cada mês, ao longo do período amostrado.

Observa-se através da Figura 14, que há uma diferença entre intervalos de tempo, no sentido de variação dos dados, isto é, de agosto a dezembro de 2015, os valores de S_y aparentam ser maiores em relação aos meses adiante.

Utilizando-se dos dados meteorológicos da estação UEA, assim como os dados de concentração mássica média mensal, gerou-se o gráfico da Figura 15. Como em períodos de chuva (alta precipitação) ocorrem as deposições úmidas em maior quantidade, as concentrações de $MP_{2,5}$ esperadas para o período chuvoso em Manaus são de valores baixos, já para o período seco, esses valores devem, em média, serem mais altos.

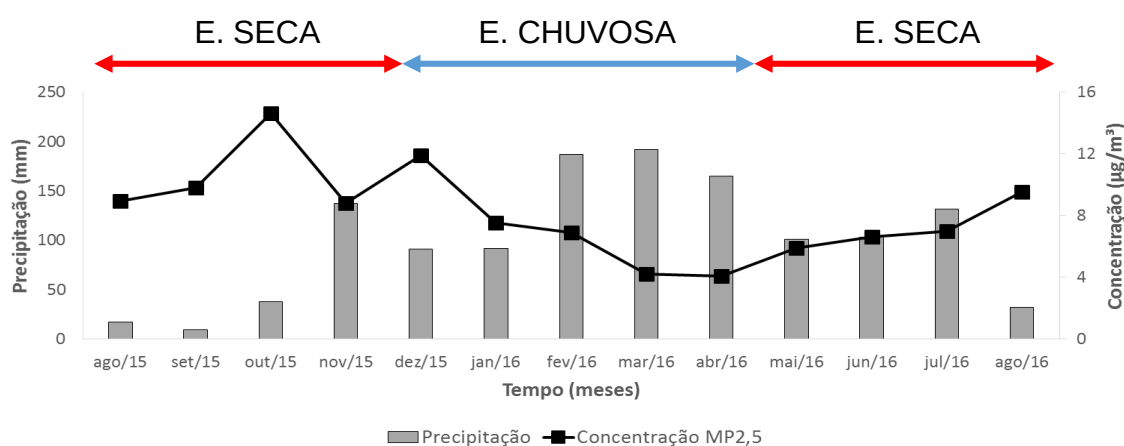


Figura 15: Relação entre concentração em massa média de $MP_{2,5}$ e precipitação mensal acumulada, assim como a indicação das estações seca (E. SECA) e a estação chuvosa (E. CHUVOSA).

Observa-se, da Figura 15, que há uma diferença determinante nas concentrações do material entre o período de menor e maior precipitação, e que, nesse caso, foram de 9,3 e 6,4 $\mu g m^{-3}$, respectivamente. Só no período de agosto a novembro de 2015 (seca), a média foi de 11,4 $\mu g m^{-3}$. Em 2011 e 2012 foram registrados concentrações médias de 11,6 $\mu g m^{-3}$, para a seca, e 8,8 $\mu g m^{-3}$ na chuvosa (BARBOSA, 2014).

Além das médias obtidas nos períodos de seca e chuva, vê-se nas Figuras 12 e 13, que os maiores números de picos de máximos se encontram no período de baixa precipitação, como já dito anteriormente. Nota-se que há também um período crítico, onde as concentrações chegam próximas a 30 $\mu g m^{-3}$.

Partículas finas são oriundas, em sua grande maioria, de emissões diretas de processo de combustão, como a de gasolina e diesel, queima de madeira e carvão, entre outras fontes desse material (POPE III e DOCKERY, 2006).

Dessa maneira, uma justificativa plausível para os máximos de concentração de material particulado no período seco, é o número de queimadas ocorridas próximo ao local de amostragem. De acordo com os dados do INPE (2017), das áreas de queimadas na região amazônica para os anos de 2012 a 2016, o mês que mais registrou essas ocorrências, nesse período, foi setembro de 2015, como visto na Tabela 3.

Ainda de acordo com o INPE (2017), os meses de agosto e setembro de 2015 foram os que obtiveram os maiores focos de queimadas desde 1998 do seu respectivo mês, isto é, desde 1998 nunca houve tanta ocorrência de queimadas nos meses de agosto e setembro, até o ano de 2015.

O INPE utiliza de imagens de diversos satélites, dentre estes, os desenvolvidos e operados pela NASA estão: NOAA-15, NOAA-18, NOAA-19, NASA TERRA, AQUA, NPP-Suomi e GOES-13; e os operados pela EUMETSAT são: METOP-B e MSG-3.

Alguns trabalhos de campo mostram que para que o foco de incêndio seja detectada, é necessário que ela possua uma frente de fogo com cerca de 30 m de extensão por 1 m de largura, ou maior. Para os satélites geoestacionários, que estão a 25.000 km de distância, a frente precisa ter o dobro de tamanho para ser observada.

A Figura 16 indica a discrepância entre a quantidade de focos de queimadas do período de 1º de setembro a 31 de outubro de 2015, e de 1º de março de 2016 a 30 de abril do mesmo ano. Nota-se também que, apesar dos focos ocorridos no período chuvoso serem menores que no período de seca, há ainda uma quantidade razoável de ocorrências de queimadas, o que pode ser um dos indicativos da presença de material particulado nesse período, nas amostras.

Para o presente trabalho, os dados de direção do vento utilizados foram disponibilizados pela Estação Meteorológica da UEA, os quais possuem uma resolução temporal de 10 minutos. Assim, foram construídas as rosas dos ventos para o período de alta de ocorrência de queimadas (Figura 17).

Como se observa na Figura 17, os ventos são, majoritariamente, oriundos do leste e lés-nordeste, e apesar da maior parte das queimadas estarem presentes abaixo do ponto de amostragem, isso não exclui a influência das plumas de fumaça vindas do leste.

Contudo, o fato da cidade de Manaus estar rodeada de floresta faz com que ocorra uma filtração de particulado pela mata, já que esses ficam retidos nas folhas das árvores, resultando na diminuição da velocidade do vento, e dessa forma, reduzindo a capacidade de transporte do material (BERNATZKY, 1978). Bernatzky (1978) ainda afirma que, uma floresta pode reter uma massa de material particulado o equivalente a várias vezes o seu peso total.

Por conseguinte, fazendo com que as concentrações máximas do período seco não sejam tão altas, quando comparadas com outros lugares, como em Cuiabá/MT, por exemplo, em que foram obtidos máximos de até $91,4 \mu\text{g m}^{-3}$ (SILVA *et al.*, 2013).

Tabela 3: Área queimada (em Km²) por mês na Amazônia, de 2012 a 2016, assim como os totais de cada ano.

Ano/Mês	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Total
2012	956	110	209	400	1132	2727	2894	19629	22928*	9245	11141	2446	73817
2013	1968	146	482	125	1420	2455	2306	7179	9793*	7053	3306	4377	40610
2014	1881	939	976	466	1365	3480	4232	29079*	25852	18298	17196	6095	109859
2015	2687	2205	542	1189	813	2406	5288	35907	58268*	54713	43739	37795	245552
2016	9448	2586	5254	1820	2287	4258	13005	41374*	40213	34091	30376	11064	195776

Fonte: INPE (disponível online em <http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas/>).

*Mês com maior foco de queimadas do respectivo ano.

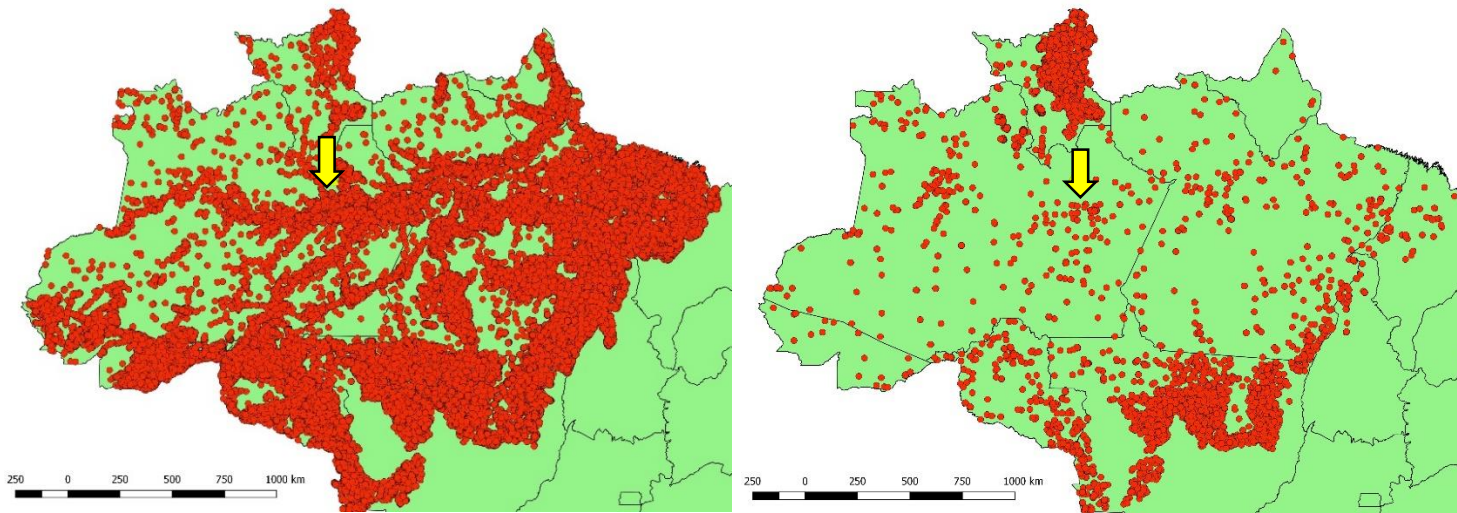


Figura 16: Focos de queimadas na região da Amazônia Legal, nos períodos de 01 de setembro a 31 de outubro de 2015, à esquerda, e de 01 de março a 30 de abril de 2016, à direita. O marcador amarelo, em cada mapa, representa a localização do ponto de amostragem.

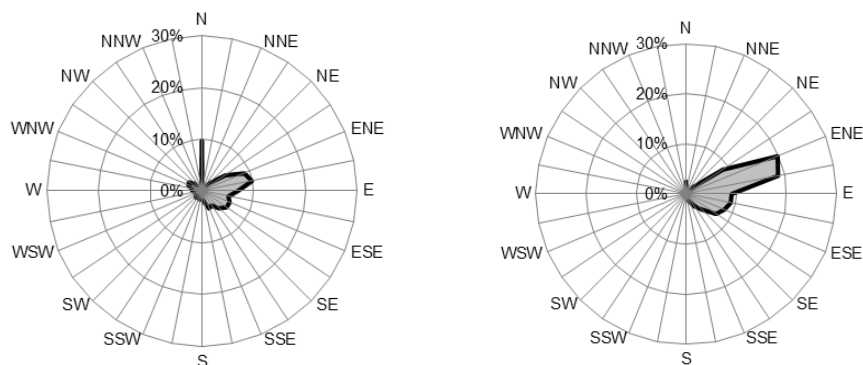


Figura 17: Rosa dos ventos para os períodos de 01 a 17 de setembro de 2015, à esquerda, e de 18 de setembro a 06 de outubro de 2015, à direita.

Fonte: Estação Meteorológica da UEA.

A partir de modelos de trajetória on-line do Hysplit NOAA geraram-se as imagens da Figura 18, onde pode-se analisar, com clareza, a possível trajetória do material particulado nos meses de setembro e outubro de 2015.

Essas trajetórias mostram que há uma interligação com os resultados da direção do vento da Estação Meteorológica da UEA (Figura 17), ou seja, os aerossóis estão provindo, majoritariamente, do leste de Manaus, de ventos oriundos do oceano, mas que ainda há pequenas influências da direção sul e sudeste.

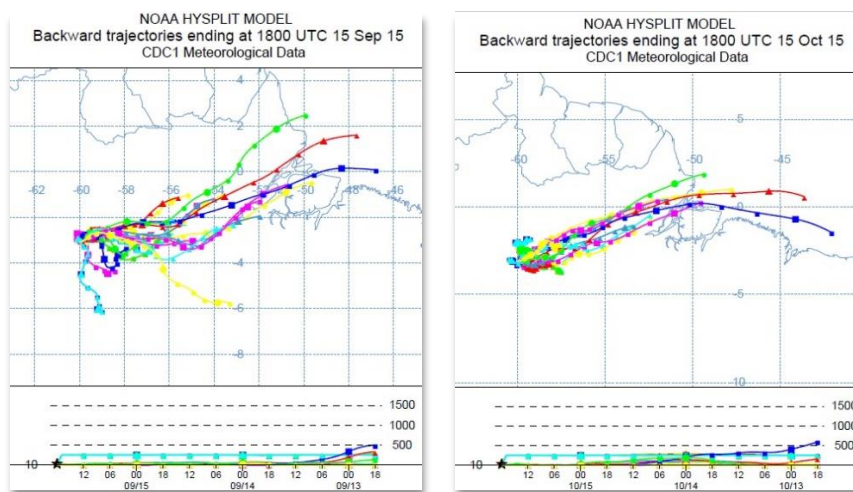


Figura 18: Trajetória reversa das massas de ar para os meses de setembro, à esquerda, e outubro, à direita, de 2015. Cada linha representa uma trajetória calculada pelo software, e as suas posições altimétricas estão ilustradas na parte inferior da figura.

Fonte: NOAA (disponível online em <http://ready.arl.noaa.gov/>).

5.1.1 Índice de Mortalidade devido à concentração mássica

Devido ao fato da concentração média anual de material particulado fino na cidade de Manaus, no período amostrado, não ter extrapolado os $10 \mu\text{g m}^{-3}$, não houve incremento no índice de mortalidade para a capital amazonense.

5.2 DETERMINAÇÃO DE CN E CM

A partir dos dados obtidos através do Transmissômetro Ótico, para se obter as concentrações, em $\mu\text{g m}^{-3}$, de carbono negro (CN), gerou-se o gráfico da Figura 19, e de carbono marrom (CM), a Figura 20. Observa-se, que estão ilustradas as medidas tanto do ponto de amostragem de Manaus, como da região ATTO.

No período amostrado, as médias de CN encontradas, em Manaus, para todo o período de estudo foi de $1,5 \mu\text{g m}^{-3}$, para o período de seca foi de $1,6 \mu\text{g m}^{-3}$ e para o chuvoso foi de $1,4 \mu\text{g m}^{-3}$. Para a região do ATTO, a média anual da concentração de CN foi de $0,2 \mu\text{g m}^{-3}$.

Tais dados indicam que não há uma significativa influência da sazonalidade climática do local, visto que as médias praticamente não variam ao longo do ano, indicando, dessa maneira, que as fontes de emissão antropogênicas são contínuas.

Em Dacar, no Senegal, foi encontrado uma média anual da concentração de carbono negro, no período de junho de 2008 a julho de 2009, igual a $10,5 \mu\text{g m}^{-3}$ (DOUMBIA *et al.*, 2012). Jing *et al.* (2015), encontraram, no período de 2009 a 2010, uma média de $7,7 \mu\text{g m}^{-3}$, em Pequim, na China. Em Curitiba/PR, foi obtido o valor de $3,6 \mu\text{g m}^{-3}$ para o ano de 2008 (POLEZER, 2014). Dessa maneira, vê-se que os dados de CN obtidos neste estudo estão relativamente baixas.

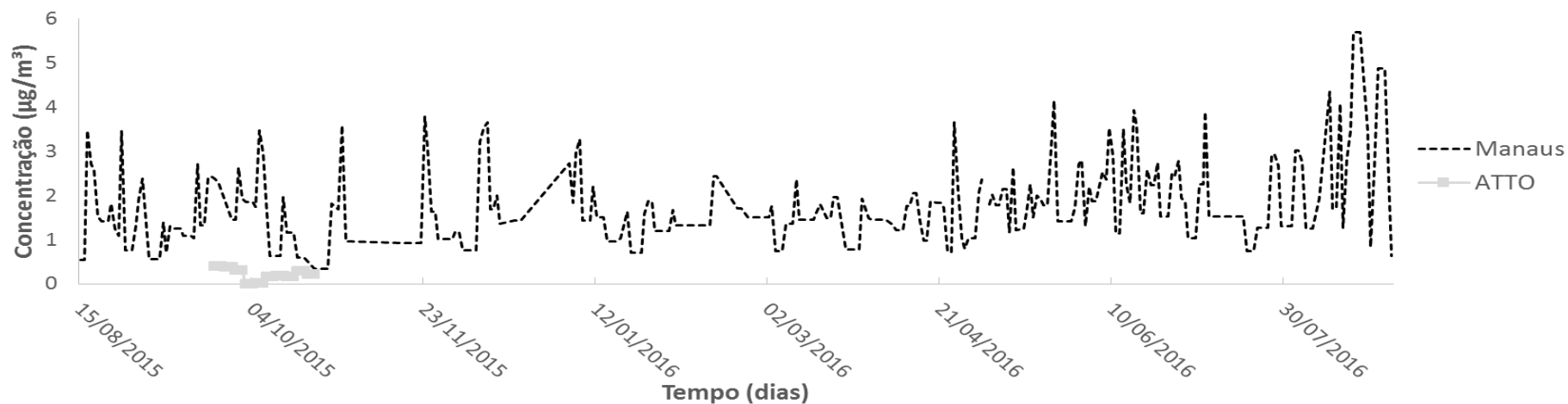


Figura 19: Concentração de carbono negro (CN), durante o período de amostragem, em Manaus e na região ATTO.

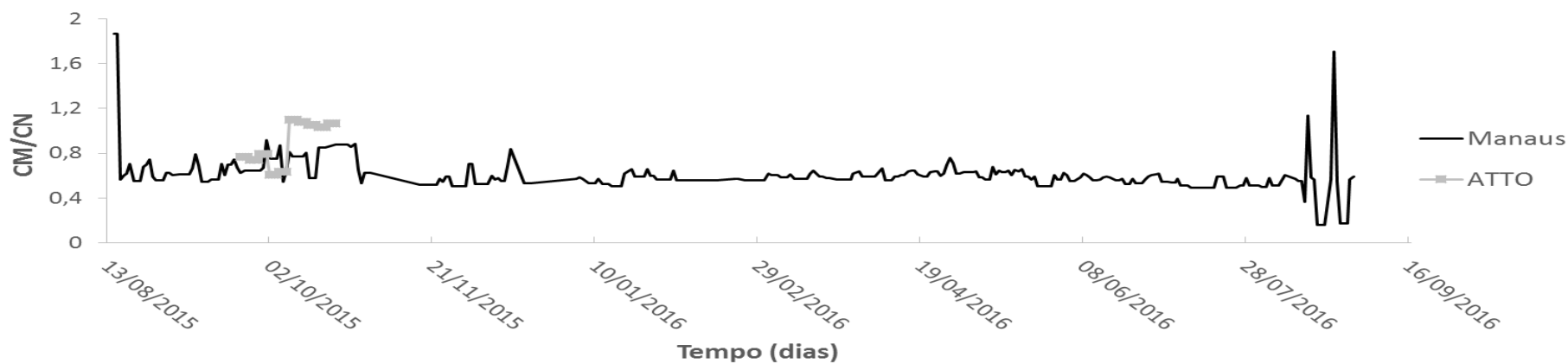


Figura 20: Fração da concentração de carbono marrom com carbono negro nas amostras (CM/CN), amostrados na cidade de Manaus e na região do ATTO.

A fim de se obter uma relação entre a quantidade de CN encontrada com o material particulado total da amostra, dividiu-se a concentração de carbono negro pela concentração de material particulado presente nas amostras e, então, multiplicou-se por 100, obtendo-se assim o resultado em porcentagem. Com isso, gerou-se a Figura 21.

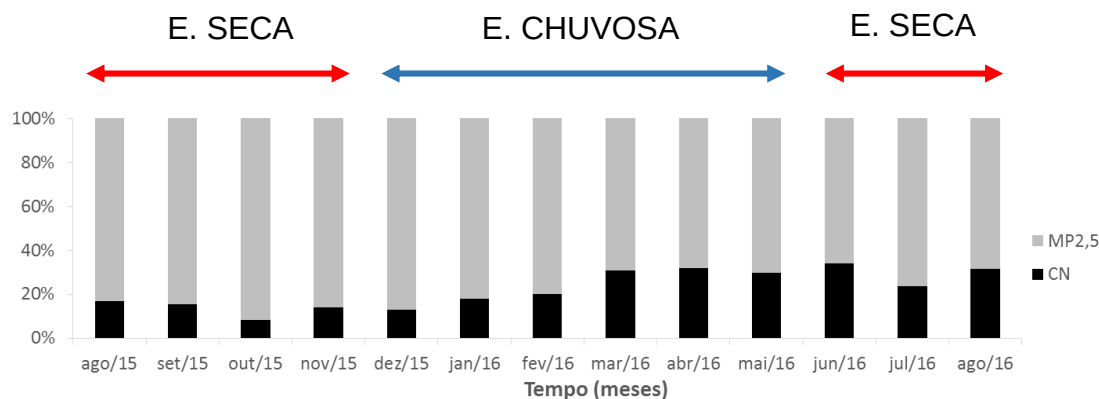


Figura 21: Razão entre concentração média mensal de carbono negro (CN) e material particulado fino (MP_{2,5}) presente nas amostras, expresso em porcentagem, durante o período de amostragem em Manaus.

É importante frisar que, o gráfico da Figura 21 apresenta apenas a proporção de CN com MP_{2,5}, e não a quantidade existente de cada um.

Verifica-se que no período chuvoso, a porcentagem de carbono negro na amostra foi maior em relação ao seco. Na Figura 13 observa-se que a concentração mássica média desse período foi baixa, o que nos deixa inferir que, para o período chuvoso, existe uma maior abundância de material proveniente de queima de combustível fóssil, do que de fuligem, poeira e queimadas.

Barmpadimos *et al.* (2012) calcularam, a partir de um modelo estatístico chamado Modelo Aditivo Generalizado (MAG), que existe influência entre material particulado e precipitação. Dessa forma, foram determinados os coeficientes de correlação de Spearman, para as possíveis relações entre MP_{2,5}, CN e precipitação acumulada, com um intervalo de confiança de 95%, ilustradas por gráficos da Figura 22, e listados na matriz de correlação (Tabela 4).

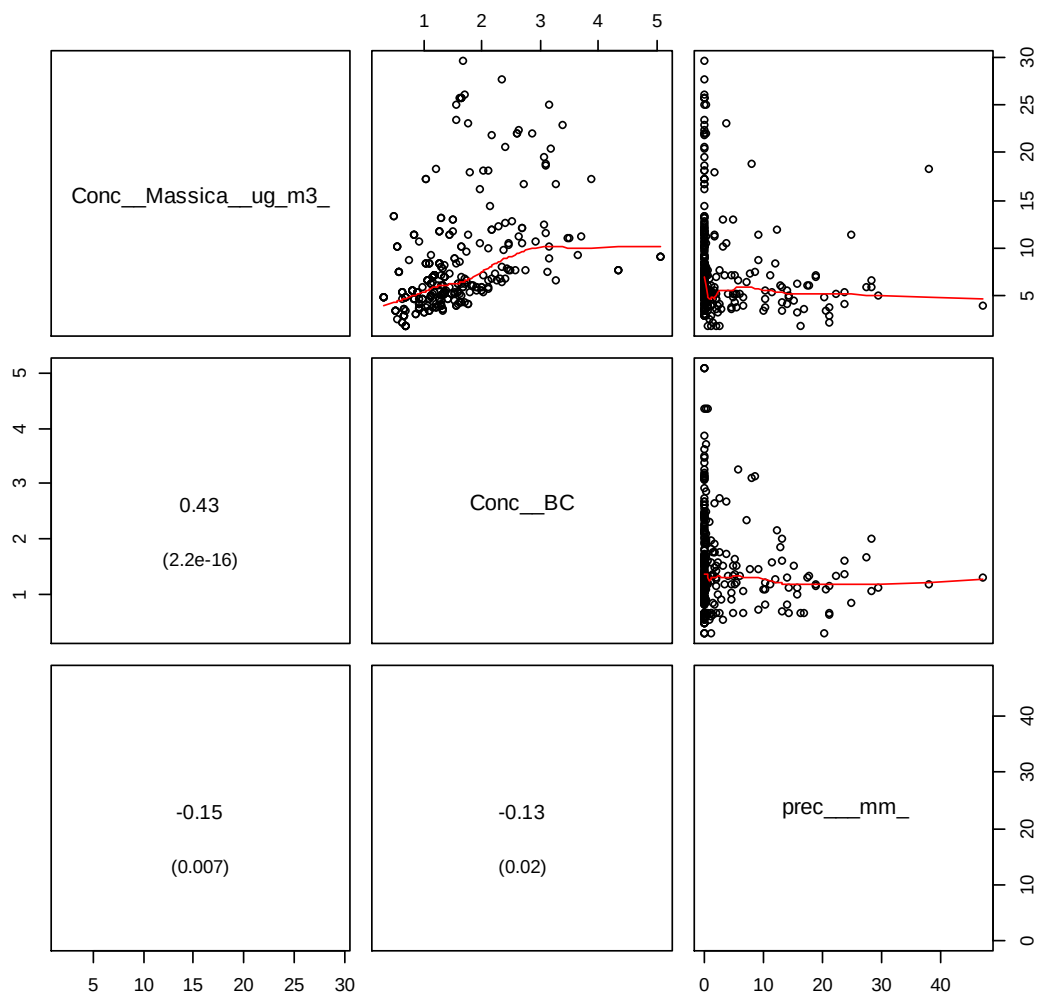


Figura 22: Relação entre concentração mássica de $MP_{2,5}$ ($Conc_Massica_ug_m3$), carbono negro ($Conc_BC$) e precipitação acumulada ($prec_mm$), durante todo o período de amostragem, assim como os coeficientes de correlação de Pearson e seus níveis de significância. Os eixos de cada gráfico correspondem às intersecções de cada nomenclatura, como exemplo, aquele posicionado no canto superior direito representa o gráfico entre concentração mássica e precipitação.

Tabela 4: Matriz de correlação de Spearman para os parâmetros de concentração mássica de $MP_{2,5}$, carbono negro (CN) e precipitação.

MATRIZ DE CORRELAÇÃO			
	Concentração mássica	Concentração de CN	Precipitação
Concentração mássica	1		
Concentração de CN	0,535	1	
Precipitação	-0,325	-0,078	1

Nenhum dos gráficos da Figura 22 foi observado uma estrutura linear. Então, ao se deparar com os valores da Tabela 4, podemos retirar algumas informações. O coeficiente obtido para a relação entre $MP_{2,5}$ e CN, igual a 0,535, é considerada uma correlação moderada, porém não conseguimos extrair uma discussão conclusiva quanto a isso, apenas nos mostra que há uma interação mediana entre as duas concentrações.

Já para o resultado obtido para particulado e precipitação, de -0,325, nos diz, primeiramente, ser uma correlação negativa, ou seja, em altas precipitações, as concentrações mássicas tendem a baixar. Ser correlação fraca, isto é, a representatividade relativa entre os dois não é forte, porém ela existe, e isso mostra, também, que chuva não é o único parâmetro que influencia nas concentrações de material particulado na atmosfera. Para ambos os resultados ditos até agora, o p-valor foi abaixo de 0,01 (não mostrado), denotando ser um valor significativo.

Por fim, a correlação entre CN e precipitação, igual a -0,078, mostrou haver uma inexistência relação entre esses dois parâmetros, como já comentado anteriormente, demonstrando que, por mais que chova durante o dia, as principais fontes emissoras de carbono negro, ou seja, a frota veicular, as indústrias e as fábricas, são mantidas contínuas no ano inteiro. É importante salientar que o p-valor, dessa correlação, foi igual a 0,16.

Dessa maneira, buscou-se os dados da frota veicular registrada de Manaus em 2016, assim como das principais capitais brasileiras (DENATRAN, 2016), as populações estimadas do mesmo ano (IBGE) e a razão veículo por habitante, os quais estão dispostas na Tabela 5. Manaus se encontrava na 11ª posição de número de veículos presentes na cidade, em relação às outras cidades brasileiras, com um total de 668.749, enquanto que São Paulo se

encontrava na 1ª posição, com um total de 7.805.127 automóveis, dos mais diversos tipos.

Tabela 5: Frota veicular, população e razão veículo por habitante em 6 capitais brasileiras.

Cidade	Frota veicular	População	Veículo/habitante
São Paulo	7.805.127	12.038.175	0,6
Rio de Janeiro	2.730.992	6.498.837	0,4
Belo Horizonte	1.783.961	2.513.451	0,7
Brasília	1.699.682	2.977.216	0,6
Curitiba	1.516.468	1.893.997	0,8
Manaus	668.749	2.094.391	0,3

Fonte: Denatran (disponível on-line em <http://www.denatran.gov.br/index.php>) e IBGE (disponível on-line <http://cidades.ibge.gov.br>)

5.3 COMPOSIÇÃO E CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR

A Tabela 6 foi gerada, utilizando-se as concentrações elementares obtidas, mostrando os dados de concentração média, máxima e desvio padrão (σ), em ng m^{-3} , por elemento, das amostras, divididos em estação seca e chuvosa.

De maneira a não subestimar as concentração médias de cada elemento, foram excluídos todas os valores menores que o limite de quantificação (LQ), ou seja, que não foram possíveis de serem quantificados pelo equipamento.

Tabela 6: Valores de concentração média, máxima e desvios padrão de cada elemento, no período seco e chuvoso.

ESTAÇÃO CHUVOSA				ESTAÇÃO SECA			
Elementos	MÉDIA	MÁXIMO	σ	Elementos	MÉDIA	MÁXIMO	σ
Si	207	1019	234	Na	331	1356	288
S	199	721	119	S	305	880	162
Na	194	752	194	Mg	100	304	70
Al	99	480	110	Si	85	330	64
Fe	90	316	69	K	84	257	59
Mg	73	246	53	Al	48	182	39
K	58	261	52	Fe	47	165	35
Ca	35	367	38	P	33	69	20
P	34	158	23	Ca	23	331	36
Ti	7,8	31	7,6	Cl	10	10	-
Zn	4,4	24	4,0	Pb	9,3	88	21
Mn	4,1	21	3,4	Zn	4,7	34	5,6
Pb	3,2	22	4,8	Br	4,5	13	3,1
Br	3,0	11	2,2	Ti	4,3	19	3,7
Cu	2,3	19	3,6	Cu	4,1	34	5,1
Cl	1,8	1,8	0,0	Mn	3,7	13	2,9
Cr	1,1	5,1	1,0	Cr	1,2	12	2,0
Sr	1,1	3,7	0,9	Sr	1,1	4,3	1,1
Se	1,0	3,7	0,8	Se	0,9	2,7	0,7
Co	0,5	1,4	0,3	Co	0,4	0,8	0,3
Pt	<LQ	<LQ	-	Pt	<LQ	<LQ	-
Sn	<LQ	<LQ	-	Sn	<LQ	<LQ	-

A Tabela 6 está distribuída de tal maneira que os elementos com as maiores concentrações médias se encontram no começo da lista, e os menores, no final. Dessa forma, observa-se que em ambas as estações, o enxofre e o sódio estiveram no topo da lista. Em contraste, os elementos, platina e estanho, se mantiveram na última posição, com médias abaixo do limite de quantificação.

Em Manaus, as maiores médias obtidas por Barbosa (2014) foram para o Na (734 ng m^{-3}), K (1496 ng m^{-3}) e S (218 ng m^{-3}), na estação chuvosa, e na estação seca foram para o S (186 ng m^{-3}), Ca (149 ng m^{-3}) e Mg (132 ng m^{-3}). Visto isso, os dados da presente pesquisa revelam que houve uma pequena diferença entre os elementos que obtiveram maiores concentrações. Na estação chuvosa, o Si foi o elemento que obteve maior concentração média (207 ng m^{-3}) e o K não apresentou valores médios altos (58 ng m^{-3}), e na estação seca, o Na se manteve com concentração média alta (331 ng m^{-3}).

A partir dos dados de concentração dos elementos para o período todo, foram feitos os gráficos de *box-plots* de cada um de forma a visualizar como

foram as distribuições dos elementos em relação às suas médias (Figura 23). Na presente pesquisa, aqueles que obtiveram as maiores médias foram o sódio, o enxofre, o silício e o magnésio, com concentrações iguais a 283, 251, 164, 87 ng m⁻³, respectivamente.

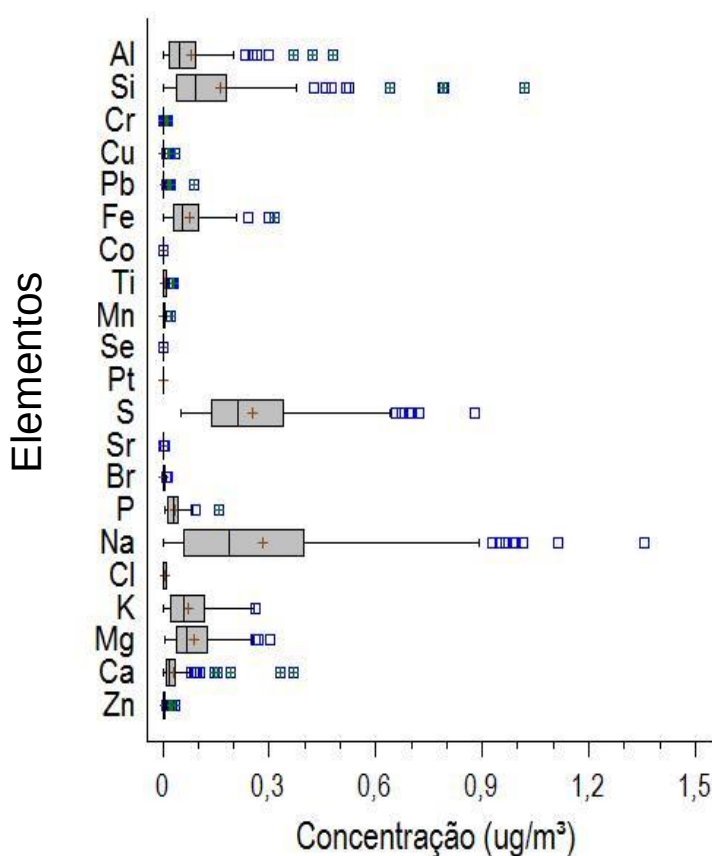


Figura 23: Gráfico de *box-plots* de todos os elementos amostrados.

Em comparação com outros estudos, as concentrações médias obtidas na presente pesquisa se mostram estar abaixo das outras médias. Laden *et al.* (2000) realizaram um estudo de material particulado em 6 cidades diferentes dos Estados Unidos, sendo elas: *Watertown*, *St. Louis*, *Kingston-Harriman*, *Portage*, *Steubenville* e *Topeka*, e então foram verificados que em todas elas, o elemento de maior concentração foi o enxofre, com médias entre 1.300 e 4.300 ng m⁻³, aproximadamente. Mazzei *et al.* (2008) obtiveram as concentrações na ordem de 10³, para as cidades de Brignole, Florença, Multedo e Cornigliano, na Itália, para S, Ca, Si, e Fe.

Em análise à Figura 23, vê-se que em muitos elementos, houve vários dados de concentração em que, estatisticamente, estão acima do limite máximo calculado, também chamados de *outliers*. Desses, destacam-se os elementos Na, Si, S, Na, e Ca, visto que claramente são os que mais obtiveram valores extrapolados e que possuem a maior variabilidade dos dados, de acordo com a extensão dos máximos e dos quartis.

Em relação aos elementos destacados, uma possível sugestão a tais variabilidades são as suas fontes, visto que podem gerar eventos extremos em períodos curtos, e que serão discutidos no tópico seguinte.

5.3.1 Fator de Enriquecimento (FE)

A partir dos cálculos mencionados na metodologia, foram calculados os fatores de enriquecimento para os elementos amostrados na presente pesquisa, utilizando como referência o Si por estar presente na grande maioria das amostras. Estão ilustrados, na Figura 24, a concentração média anual e o fator de enriquecimento (FE) de cada elemento. O gráfico está disposto em ordem decrescente em relação ao FE. Nota-se que, os elementos que possuem maiores fatores tendem a ter baixas concentrações médias.

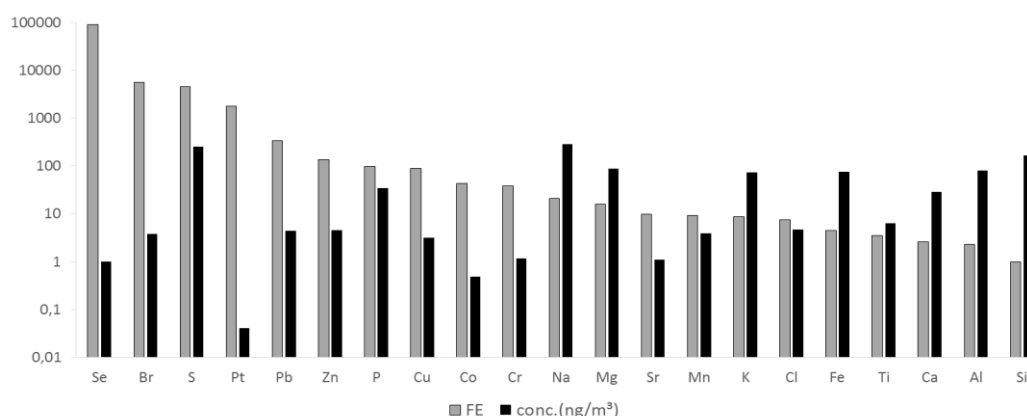


Figura 24: Fator de enriquecimento (FE) e concentração média anual, em ng m^{-3} , dos elementos analisados em laboratório.

Os coeficientes de correlação de Spearman foram calculados para cada possível relação, e estão todos compilados no Quadro 2, juntamente com os p-

valores correspondentes. Aqueles que possuem coeficiente entre 0,40 e 0,69 estão com preenchimento cinza claro; aqueles que obtiveram entre 0,70 e 0,89 estão com um cinza um pouco mais escuro; e aqueles com valores maiores que 0,90 estão pintados com cinza escuro. Os p-valores que estão preenchidos de vermelhos indicam aqueles que extrapolaram o valor de 0,05.

Cabe salientar que, para calcular os coeficientes de correlação de Spearman, foram utilizados os valores de limite de detecção (LD) de cada elementos para as amostras que obtiveram concentrações menores que o LQ. Essa decisão foi tomada devido ao fato de que são necessários pares de valores para poder calcular os coeficientes.

Como já dito anteriormente, os elementos são classificados de acordo com o valor do FE. De forma a sistematizar a classificação, foi determinado os seguintes grupos: (a) para FE entre 0 e 4, os elementos não estão enriquecidos; (b) entre 4 e 10, eles podem estar enriquecidos nas amostras; e (c) para valores maiores que 10 são dados por enriquecidos (Tabela 7). Cabe salientar que o estanho possui concentração abaixo do limite de quantificação em todas as amostras e, por essa razão, não foi possível calcular os seus coeficientes.

Tabela 7: Classificação dos elementos de acordo com o valor de FE.

(a)	(b)	(c)
Si*	Fe	Cr
Al	Sr	Pb
Ti	Mn	Se
Ca	K	Pt
-	Cl	S
-	-	P
-	-	Mg
-	-	Zn
-	-	Cu
-	-	Co
-	-	Br
-	-	Na

* Elemento de referência.

		p-valor																							
r de Spearman	Al		0,00	0,22	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			0,79	0,00	0,02	0,00	0,00	0,29	0,00	0,00	0,00	0,22		
	Si	0,98		0,05	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			0,94	0,00	0,01	0,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,08		
	Cr	0,07	0,11		0,00	0,00	0,02	0,00	0,05	0,00	0,09			0,00	0,06	0,00	0,02	0,01	0,45	0,24	0,00	0,00	0,00		
	Cu	0,08	0,13	0,28		0,00	0,05	0,00	0,02	0,00	0,58			0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,46	0,00	0,00	0,00	0,00		
	Pb	0,44	0,45	0,21	0,41		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			0,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,59	0,00	0,01	0,00	0,00		
	Fe	0,97	0,95	0,13	0,11	0,45		0,00	0,00	0,00	0,00			0,63	0,00	0,04	0,00	0,00	0,29	0,00	0,00	0,00	0,03		
	Co	0,30	0,31	0,28	0,26	0,29	0,31		0,00	0,00	0,04			0,96	0,00	0,42	0,00	0,02	0,82	0,00	0,33	0,00	0,08		
	Ti	0,95	0,93	0,11	0,13	0,53	0,95	0,28		0,00	0,00			0,43	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	0,00	0,00	0,00	0,01		
	Mn	0,48	0,54	0,31	0,61	0,52	0,52	0,36	0,52		0,00			0,18	0,00	0,00	0,00	0,21	0,44	0,00	0,81	0,00	0,00		
	Se	0,66	0,66	0,10	0,03	0,26	0,71	0,12	0,66	0,42				0,32	0,00	0,08	0,00	0,00	0,43	0,39	0,41	0,00	0,95		
	Pt																								
	Sn																								
	S	0,02	0,00	0,19	0,29	0,02	-0,03	0,00	0,04	0,07	-0,06				0,84	0,00	0,97	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00		
	Sr	0,36	0,33	0,11	0,16	0,25	0,43	0,41	0,38	0,29	0,29			-0,01		0,17	0,00	0,00	0,72	0,26	0,50	0,00	0,07		
	Br	0,13	0,15	0,19	0,46	0,20	0,11	0,05	0,17	0,29	0,10			0,58	0,08		0,00	0,00	0,24	0,00	0,00	0,00	0,00		
	P	0,77	0,80	0,13	0,31	0,49	0,79	0,32	0,77	0,68	0,64			0,00	0,35	0,17		0,00	0,42	0,00	0,98	0,00	0,00		
Na	-0,51	-0,48	0,14	0,25	-0,19	-0,51	-0,13	-0,48	-0,07	-0,30			0,50	-0,21	0,29	-0,24		0,09	0,00	0,00	0,49	0,05			
Cl	-0,06	-0,06	-0,04	-0,04	-0,03	-0,06	-0,01	-0,06	-0,04	-0,04			-0,09	-0,02	-0,07	-0,05	0,09		0,09	0,09	0,23	0,61			
K	0,29	0,27	0,07	0,25	0,26	0,21	0,17	0,32	0,24	0,05			0,55	0,06	0,49	0,21	0,18	0,09		0,85	0,00	0,00			
Mg	-0,21	-0,19	0,21	0,21	-0,15	-0,16	-0,05	-0,20	-0,01	0,05			0,51	0,04	0,28	0,00	0,73	0,10	0,01		0,00	0,56			
Ca	0,33	0,36	0,33	0,46	0,51	0,35	0,20	0,37	0,43	0,25			0,35	0,26	0,34	0,43	0,04	0,07	0,31	0,21		0,00			
Zn	0,07	0,10	0,33	0,49	0,48	0,12	0,10	0,16	0,40	0,00			0,29	0,10	0,31	0,27	0,11	0,03	0,34	0,03	0,64				

Entre os elementos do grupo (a), e que possuem fortes correlações entre si, são: Si, Al e Ti (com r de Spearman entre 0,94 e 1,00; $p < 0,05$). Tais componentes sugerem que estes provêm da mesma fonte poluidora. HACISALIHOGU *et al.* (1992), ARTAXO *et al.* (2013), HOSIOKANGAS *et al.* (1999) e MAZZEI *et al.* (2008), associam os elementos Si, Al, Ti e Fe a fontes naturais, obtidas pela ressuspensão do solo.

O elemento Fe possui fortes correlações com os elementos Si, Al e Ti ($r > 0,94$; $p < 0,05$), e apesar do mesmo estar incluso no grupo (b), tais dados sugerem que este seja oriundo da mesma fonte desses elementos. Mazzei *et al.* (2008) consideraram, também, Sr e Fe como elementos provindos do solo.

Observa-se na literatura que o cálcio também pode estar relacionado à ressuspensão do solo, devido ao seu valor de fator de enriquecimento baixo (CYRYS *et al.*, 2003). Na presente pesquisa, este foi considerado como sendo possível oriundo de fonte natural, por conta do valor de FE ser baixo e igual a 2,6.

Os elementos Sr, Mn, K e Cl, obtiveram valores para o fator de enriquecimento entre 4 e 10, o que pode indicar um certo enriquecimento dos mesmos.

O cloro está, geralmente, associado aos sprays marinhos, junto com o sódio (MARTIN *et al.*, 2010). Visto isso, observa-se que o coeficiente de correlação entre esses elementos é muito baixa ($r = 0,09$; $p = 0,09$). Outros dados interessantes são seus valores de concentrações médias anuais, visto que o cloro possui média da ordem de grandeza de $4,7 \text{ ng m}^{-3}$, enquanto que o sódio obteve valor médio na ordem de 283 ng m^{-3} .

Essa não equivalência entre as concentrações do Cl e do Na, assim como o valor do r , podem indicar que não há uma influência significativa, dos sprays marinhos, nas amostras. Outro fator que faz com que cheguemos a mesma conclusão é o FE do sódio (≈ 21), o que indica do mesmo ser oriunda de fonte não natural.

Há estudos também que indicam o Mg como um elemento traçador de sprays marinhos (SANTOS *et al.*, 2017), contudo, visto o valor do fator (≈ 16) obtido para o magnésio vê-se que ele está enriquecido, ou seja, possivelmente não provém de fontes naturais.

Cabe salientar que a conclusão para o elemento cálcio pode ser bem variável, visto que nas proximidades do local de amostragem houveram períodos em que houve construções civis, e de acordo com Ho *et al.* (2003), as concentrações de Ca podem ser enriquecidas dessa maneira.

O elemento potássio é um traçador plausível para queima de biomassa (POHLKER *et al.*, 2012). Uma observação interessante desse elemento, levando em conta os resultados prévios da presente pesquisa, é observar o comportamento da concentração dele na amostra ao longo do tempo (Figura 25).

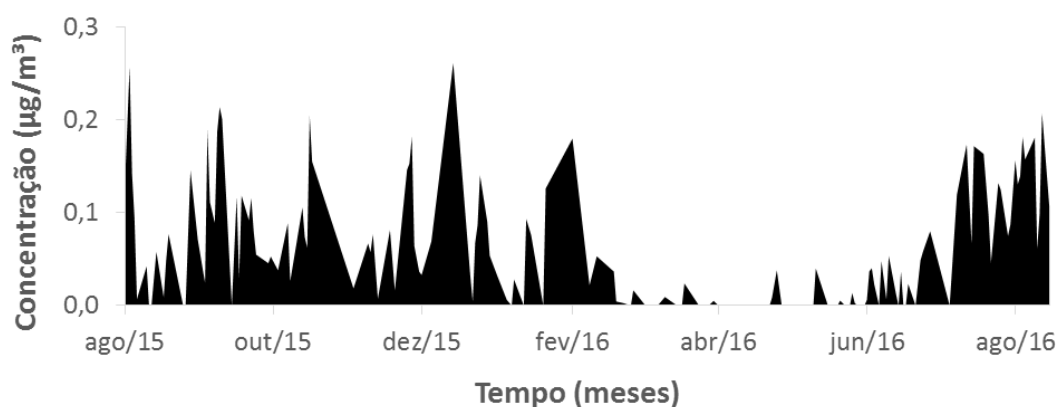


Figura 25: Comportamento da concentração do potássio nas amostras em função do tempo, no período amostrado.

Observa-se, na Figura 25, que o potássio se comporta com influência da sazonalidade climática do local. Sabendo que a partir do mês de janeiro de 2016 a precipitação acumulada do mês começa a aumentar (Figura 15), vê-se que as concentrações de potássio começam a decair, e a medida que vai se aproximando do mês de julho, esses valores voltam a subir. É importante pontuar que os vazios em alguns momentos do gráfico não representam uma concentração igual a 0 ng m^{-3} , mas que ela se apresentava abaixo do limite de quantificação.

Devido ao fato do complexo industrial de Manaus possuir, aproximadamente, 600 indústrias de alta tecnologia, principalmente nos setores de eletroeletrônicos, duas rodas e químico (SUFRAMA, 2014), conclui-se que a cidade sofre a influência tanto dessas fontes pontuais antropogênicas, como dos veículos automotores.

Em consideração aos elementos com fatores de enriquecimento acima de 10, os estudos que indicam quais são os possíveis traçadores de fontes pontuais não são ainda totalmente conclusivos, porém há algumas similaridades. Cyrus *et al.* (2008), por exemplo, calcularam os coeficiente de correlação de Spearman para cada par de elemento e obtiveram correlações moderadas e fortes entre os elementos Zn, Cu e Pb ($r > 0,64$), e assim sugeriu que esses poderiam ser oriundos de uma fonte antropogênica comum.

Encontra-se na literatura estudos dizendo que a variabilidade dos possíveis traçadores da combustão de óleo e carvão é grande, porém alguns deles são comuns como o Pb, Zn, Cr, Se, V, Ni, Sb, Mn, Cu, Be, As, Cd (CYRYS *et al.*, 2008; WONGPHATARAKIL *et al.*; 1998; HUNG *et al.*, 1994; MIGUEL *et al.*, 1997; KOWALCZYK *et al.*, 1982; HACISALIHOGU *et al.*, 1992; ARTAXO *et al.*, 2013; HOSIOKANGAS *et al.*; PACYNA *et al.* 1983).

Como as concentrações médias dos elementos, com FE > 10, Cu, Cr, Pb, Co, Pt, Se, Br e Zn foram baixas, a influência sobre o material particulado foi provavelmente insignificante. Já aqueles que apresentaram médias maiores: P, Mg, S, Na e K, possuem uma tendência a ter influenciado mais as amostras, e cabe salientar também que, o comportamento delas ao longo do tempo se mostrou presente durante todo o período (não mostrado), deixando a concluir que a fonte desses elementos era contínua.

O tráfico veicular e as indústrias, que exercem combustão de combustíveis fósseis, demonstram ser as principais fontes desses constituintes, como já dito anteriormente, bem como as termelétricas presentes na cidade.

6 CONCLUSÃO

De acordo com os objetivos contemplados no início do presente trabalho, todos eles foram concluídos. O material particulado fino na cidade de Manaus no período de agosto de 2015 a agosto de 2016 foi quali-quantificado, analisado e discutido.

Os dados obtidos para a concentração mássica de $MP_{2,5}$ demonstraram estar abaixo dos limites estabelecidos pela OMS, apesar de alguns dias terem extrapolado os valores máximos permitidos.

Devido ao fato da disponibilidade de poder relacionar a concentração de aerossóis presentes na atmosfera com a precipitação da cidade, mostrou que a capital amazonense possui uma sazonalidade climática, pela qual o material particulado está influenciado. Contudo, viu-se, a partir dos cálculos estatísticos, que a chuva não é o único parâmetro que influencia a concentração de $MP_{2,5}$ no ambiente.

Além das deposições úmidas, as fontes de emissões poluidoras também estão vinculados a presença do material, como a frota veicular, por exemplo. A quantificação de CN mostrou essa questão, visto que o carbono negro, oriundo principalmente de combustão de combustíveis fósseis, apresentou baixa variabilidade de concentração ao longo do período amostrado.

A partir da qualificação da concentração de CM, assim como as trajetórias reversas feita computacionalmente e direções de vento, mostraram a possível influência das queimadas do período seco nas amostras.

Os elementos demonstraram concentrações médias anuais bem distintas, e se dispostas na ordem decrescente seria: Na, S, Si, Mg, Al, Fe, K, P, Ca, Ti, Cl, Zn, Pb, Mn, Br, Cu, Cr, Sr, Se, Co e Pt, e a partir dos cálculos para o fator de enriquecimento para os elementos analisados, foi possível classificar os componentes em fontes naturais e antropogênicas. O elemento Sn obteve, em todas as amostras, concentrações abaixo do LQ.

Os elementos que demonstraram ser possivelmente oriundos de fontes naturais foram: Ti, Si, Al, Fe, Cl, Ca, K e Sr. Aqueles que demonstraram prover de fontes antropogênicas estão: S, Cr, Cu, Pb, P, Mn, Mg, Pt, Zn, Se, Br e Co.

7 REFERÊNCIAS

ANDRÉ, P. A. **Coletor de Material Particulado “Harvard” PM₁₀/PM_{2,5}: Manual de instalação, operação e manutenção**. São Paulo: LPAE/FMUSP, 19 p., 2014.

ANDREAE, M. O. e CRUTZEN, P. J. **Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry**. Science, p. 1052-1058, 1997.

ANDREAE, M. O., *et al.*, **The Amazon Tall Tower Observatory (ATTO): overview of pilot measurements on ecosystem ecology, meteorology, trace gases, and aerosols**. Atmospheric Chemistry and Physics, v. 15, p. 10723-10776, 2015.

ARTAXO, P., *et al.*, **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**. Dissertação de Mestrado: Curitiba, 2014.

BARMPADIMOS, I. *et al.* **One decade of parallel fine (PM_{2.5}) and coarse (PM₁₀-PM_{2.5}) particulate matter measurements in Europe: trends and variability**. Atmospheric Chemistry and Physics, v. 12, n. 7, p. 3189-3203, 2012.

BERNATZKY, A., **Tree ecology and preservation**. New York: Elsevier Scientific, 357 p., 1978.

BISWAS, P., WU, C. Y. **Critical review: Nanoparticles and the environment**. Journal of the Air & Waste Management Association, v. 55, p. 708-746, 2005.

BUSECK, P. R., ADACHI, K. **Nanoparticles in the atmosphere**. v. 4, p. 389-394, 2008.

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: 06/2016.

CYRYS, J., *et al.* **Elemental composition and sources of fine and ultrafine ambiente particles in Erfurt, Germany**. The Science of the Total Environment, v. 305, p. 143-156, 2003.

DENATRAN. Departamento Nacional de Trânsito. **Estatística da frota veicular por município – ano 2013**. Disponível em: <<http://www.denatran.gov.br/frota.htm>>. Acesso em: 05/2017.

DOUMBIA, E. H. T., *et al.* **Real time black carbon measurements in West and Central Africa urban sites.** *Atmospheric Environment*, v. 54, p. 529-537, 2012.

EPA (APA). **Particle pollution and your health.** United States: Environmental Protection Agency, 2003. Disponível online: <<http://www.epa.gov/airnow/particle/pm-color.pdf>>. Acesso em: 09/2016.

EPA (APA). **Sources and Atmospheric Formation of Organic Particulate Matter.** United States: Environmental Protection Agency, 2007.

FISCH, G., MARENGO, J. A. e NOBRE, C. A. **Clima da Amazônia.** *Climanálise*, 1996. Disponível em: <<http://climanalise.cptec.inpe.br/~rclimanl/boletim/cliesp10a/fish.html>>. Acesso em: 07/2016.

GENG, F., *et al.* **Differentiating the associations of black carbon and fine particle with daily mortality in a Chinese city.** *Environmental Research*, Shanghai, v. 120, p. 27-32, 2013.

GOTELLI, N. J. e ELLISON, A. M. **A Primer of Ecological Statistics.** 1º ed., 492 p., 2004.

GRANTZ, D. A., GARNER, J. H. B. e JOHNSON, D. W. **Ecological effects of particulate matter.** *Environmental International*, v. 29, p. 213-239, 2003.

HACISALIHOGU, G., *et al.* **Chemical composition of particles in the Black Sea atmosphere.** *Atmospheric Environment*, v. 26, p. 3207-3218, 1992.

HE, K., *et al.* **The Characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China.** *Atmospheric Environment*, v. 35, p. 4959-4970, 2001.

HOORNAERT, S., GODOI, R. H. M. e VAN GRIEKEN, R. **Elemental and Single Particle Aerosol Characterization at a Background Station in Kazakhstan.** *Journal of Atmospheric Chemistry*, v. 48, p. 301-315, 2004.

HOSIOKANGAS, J. *et al.* **Effects of soil dust episodes and mixed fuel sources on source apportionment of PM₁₀ particles in Kuopio, Finland.** *Atmospheric Environment*, v. 33, p. 3821-3829, 1999.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo Cidades – ano 2010.** Disponível em: <<http://ibge.gov.br/cidadesat/painel/populacao.php?codmun=130260&search=amazonas%7Cmanaus%7Cinphographics:demographicrevolutionandagepyramid&lang=>>>. Acesso em: 04/2017.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo Cidades – ano 2013.** Disponível em: <<http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=130260&search=||info%7Cgraficos:-informa%7C%7F5es-completas>>. Acesso em: 06/2016.

INPE. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. **INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS – INPE. Monitoramento de queimadas e incêndios por satélite em tempo quase-real.** Ministério da Ciência e Tecnologia e Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.inpe.br/queimadas/>>. Acesso em: 05/2017.

JING, J. *et al.* **Observation and analysis of near-surface atmospheric aerosol optical properties in urban Beijing.** Particuology, v. 18, p. 144-154, 2015.

GONÇALVES Jr., S. J. G. **Avaliação da participação de material particulado e seus impactos à saúde humana em escolas próximas a vias de tráfego veicular e refinaria de petróleo.** Dissertação de Mestrado: UFPR, Curitiba, 2014.

MAGEE SCIENTIFIC COMPANY. **The Aethalometer™.** Berkeley, Califórnia, 2005.

LADEN F., *et al.* **Association of fine Particulate Matter from different sources with daily mortality in six U.S. cities.** Environment Health Perspectives, v. 108, p. 941-947, 2000.

MAGEE SCIENTIFIC. **Dual-Wavelength Optical Transmissometer Data Acquisition System Manual.** 2007. Disponível em: <www.mageescientific.com>. Acesso em: 06/2016.

MARQUES, R., SANTOS, E. S. **Redes de monitoramento de material particulado inalável, legislação e os riscos à saúde.** Revista Brasileira de Geografia Médica e da Saúde, v. 8, p. 115-128, 2012.

MARTIN, S. T. *et al.*, **Sources and properties of Amazonian aerosol particles. Reviews of Geophysics,** Reviews of Geophysics, v. 48, p. 1-42, 2010.

MASON, B. **Principles of geochemistry.** Ed, Wiley: New York, 329 p., 1966.

MAZZEI, F., *et al.* **Characterization of particulate matter sources in an urban environment.** Science of the Total Environment, v. 401, p. 81-89, 2008.

MMA. Ministério do Meio Ambiente. **Compromisso pela qualidade do ar e saúde ambiental.** Brasília, 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/163/_arquivos/compromisso2_163.pdf>. Acesso em: 10/2016.

MOLINA, L. T. e MOLINA M. J. **Air Quality in the Mexico Megacity: Na Integrated Assessment.** Mexico City: Kluwer Academic Publishers, 384 p., 2002.

NAWROT T, NEMMAR A e NEMERY B. **Update in Environmental and Occupational Medicine.** American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, v. 173, p. 948-952, 2006.

NETO, P. L de O. C., **Estatística**. 2º ed. São Paulo: Blucher, 262 p., 2002.

NIOSH, **Manual of Analytical Methods**, 4º ed., NMAM 5000, DHHS (NIOSH), 1994.

OTT, W. R. **Concepts of human exposure to air pollutants**. Environment International, v. 7, p. 179-196, 1982.

POHLKER, C., *et al.*, **Biogenic Potassium Salt Particles as Seeds for Secondary Organic Aerosol in the Amazon**. Science, v. 337, p. 1075-1078, 2012.

POLEZER, G., **Avaliação da Participação das Fontes Automotivas na Emissão de Material Particulado Fino e os Riscos à Saúde Associados**. 2013 94 f. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

POPE III, C. A. e DOCKERY, D. W. **Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect**. Journal of Air and Waste Management Association, v. 54, p. 709-742, 2006.

QUEROL, X., *et al.* **PM₁₀ and PM_{2.5} source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain**. Atmospheric Environment, Barcelona, v. 35, p. 6407-6419, 2001.

SANTOS, T. O. dos, *et al.* **Elementos Químicos traçadores da influência marinha na região metropolitana do Recife**. Biofísica, v. 1, p. 66-67, 2017.

SCIENTIFIC GASS TECHNOLOGY. **Rapid On-Site Elemental Analysis**. 2016. Disponível em <<http://www.labmate-online.com>>. Acesso em: 09/2016.

SEINFELD, J. H. e PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics, from Air Pollution to Climate Change**. 2º ed, Wiley-Interscience: New York, 1232 p., 2016.

SILVA, T. O. B. **Inventário da emissão do material particulado proveniente de diesel e biodiesel brasileiro: estudo em um banco de provas de motores**. Dissertação de Mestrado: UFPR, Curitiba, 2014.

SUFRAMA. Superintendência da Zona Franca de Manaus. **O que é o Projeto ZFM?**. Disponível em: <http://www.suframa.gov.br/zfm_o_que_e_o_projeto_zfm.cfm>.

WHO. **Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen, dioxide and sulfur dioxide global update**. World Health Association: Germany, 2005.

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

ZANOBETTI A e SCHWARTZ J. **The effect of particulate air pollution on emergency admissions for myocardial infarction: a multicity case-crossover analysis.** *Environ. Health Perspect*, v. 113, p. 978-982, 2005.

APÊNDICE A – COMPOSIÇÃO E CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR

A tabela abaixo apresenta os resultados das concentrações médias, máximas e desvios padrão (σ), em ng m^{-3} , dos elementos avaliados pelo método de fluorescência de raios-X, bem como os valores do Fator de Enriquecimento (FE):

Elementos	MÉDIA	MÁXIMO	σ	FE
Na	283	1356	267	21
S	252	880	151	4600
Si	164	1019	200	1,0
Mg	87	304	64	16
Al	81	480	95	2,3
Fe	75	316	63	4,6
K	73	261	58	8,8
P	34	158	22	99
Ca	29	367	37	2,6
Ti	6,4	32	6,6	3,5
Cl	4,7	10	4,9	7,5
Zn	4,5	35	4,8	134
Pb	4,4	88	10	337
Mn	3,9	22	3,2	9,2
Br	3,8	13	2,8	5551
Cu	3,2	34	4,4	89
Cr	1,2	13	1,6	38
Sr	1,1	4,3	0,9	9,9
Se	1,0	3,7	0,8	89275
Co	0,5	1,4	0,3	43
Pt	<LQ	<LQ	-	1766
Sn	<LQ	<LQ	-	-